

# Índice general

<b>1. Repaso a los conceptos vistos de Química Cuántica.</b>	<b>1</b>
1.1. Postulados de la Mecánica Cuántica. . . . .	1
1.2. Principio de correspondencia. . . . .	4
1.3. Principio Indeterminación de Heisenberg. . . . .	4
1.4. Principio de superposición de estados. . . . .	5
1.5. Condiciones vinculares y estados energéticos. . . . .	6
1.6. Simetría y degeneración . . . . .	6
1.7. Momento Angular . . . . .	7
1.7.1. Reglas de conmutación. . . . .	7
1.7.2. Valores y funciones propias. . . . .	7
1.8. Átomos hidrogenoides. . . . .	8
1.8.1. Funciones de onda reales hidrogenoides . . . . .	9
1.9. Unidades Atómicas . . . . .	10
1.10. Soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger . . . . .	11
1.10.1. Representación matricial de un operador para un conjunto de funciones dado . . . . .	11
1.11. Métodos perturbativos. . . . .	11
1.11.1. Desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrödinger. . . . .	11
1.12. Métodos variacionales. Principio variacional. . . . .	16
1.12.1. Método variacional de Rayleigh-Ritz. . . . .	17
1.13. Algunas direcciones en la web. . . . .	20
<b>P. Problemas - 1</b>	<b>21</b>
P.1. Problema 1.1. . . . .	21
P.2. Problema 1.2. . . . .	23



# Capítulo 1

## Repaso a los conceptos vistos de Química Cuántica.

### 1.1. Postulados de la Mecánica Cuántica.

- 1) *Para todo sistema aislado existe una función matemática, tal que en dicha función se contiene toda la información significativa del sistema. Se la suele denominar función de estado (funciones de onda) del sistema ( $\Psi$ ).*

Es una función de las coordenadas de las partículas que componen el sistema, y del tiempo:  $\Psi(\mathbf{q}, t)$ , y ha de cumplir una serie de condiciones:

- a) Ha de ser **continua**, y **unívoca** (o **simple evaluada**).
- b) El producto  $\Psi^*\Psi$  (el cuadrado del módulo,  $|\Psi|^2$ ) se asocia a la probabilidad de encontrar el sistema tal y como nos lo describe la función, en las coordenadas  $\mathbf{q} + d\mathbf{q}$  y en el tiempo  $t+dt$ . Así pues debe ser **finita**, o de **cuadrado integrable** (para estados ligados).

Una función que cumpla estas condiciones, diremos que está **bien condicionada**.

P.e.:

- La partícula libre:  $\Psi = Ae^{kx} = A(\cos kx + i \sin kx) = Ae^{i/\hbar\sqrt{2mEx}}$   
 $\Psi = Ae^{i/\hbar p_x x}$
- Partícula en una caja:  
 $\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(n_x \frac{\pi}{a} x)$
- Partícula en una caja tridimensional:  
 $\Psi_{n_x n_y n_z} = \sqrt{\frac{8}{ab^2}} \sin(\frac{n_x \pi}{a} x) \sin(\frac{n_y \pi}{b} y) \sin(\frac{n_z \pi}{b} z)$
- El átomo de hidrógeno:

$$\Psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} a_0^{-3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \Psi_{2s} = \left(\frac{1}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} a_0^{-3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

Para la obtención de la función de estado de un sistema, que es lo importante, son precisos los otros postulados.

- 2) A cada variable dinámica <sup>1</sup>  $\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{t})$  se le asocia un operador lineal <sup>2</sup> y hermítico <sup>3</sup>  $\hat{A}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{t})$  de modo que las propiedades físicas de  $\alpha$  se pueden deducir de las propiedades matemáticas de  $\hat{A}$ .

P.e.:

- Energía cinética de una partícula de masa  $m$ :  $E_c = T = p_x^2/2m$
- Oscilador armónico  $V = Kq^2/2$
- Átomo hidrogenoide:  $V(\mathbf{r}) = -Ze^2/r$

- 3) Sea un sistema descrito por la función  $\Psi$ , y sea  $\hat{A}$  un operador lineal hermítico asociado al observable <sup>4</sup>  $\alpha$ , si la función de estado que describe el sistema es función propia de  $\hat{A}$ , el valor del observable  $\alpha$  que puedo medir para ese sistema es precisamente el valor propio que corresponde al operador  $\hat{A}$ .

$$\hat{A}\Psi = a\Psi$$

- 4) Sea un sistema descrito por  $\Psi$ , y sea  $\hat{B}$  un operador tal que  $\Psi$  no es función propia de  $\hat{B}$ , entonces el **valor esperado** del observable asociado a  $\hat{B}$ ,  $\beta$ , vendrá dado por la expresión:

$$\beta = \langle \hat{B} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int \Psi^* \hat{B} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

- 5) Dadas dos variables dinámicas  $\alpha$  y  $\beta$ , y sus operadores asociados  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$ , tal que dependan de las coordenadas y de los momentos, entonces el conmutador  $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar\{\hat{A}, \hat{B}\}$ , siendo  $\{\hat{A}, \hat{B}\}$  el bracket de Poisson, que se define como:

$$\{\hat{A}\hat{B}\} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \hat{A}}{\partial q_i} \frac{\partial \hat{B}}{\partial p_i} - \frac{\partial \hat{A}}{\partial p_i} \frac{\partial \hat{B}}{\partial q_i} \right)$$

siendo  $n$  el número de grados de libertad del sistema.

Consideremos  $\alpha$  como la coordenada  $x$  y  $\beta$  el momento  $p_x$ , entonces

$$\{\hat{x}, \hat{p}_x\} = \left( \frac{\partial \hat{x}}{\partial x} \frac{\partial \hat{p}_x}{\partial p_x} - \frac{\partial \hat{x}}{\partial p_x} \frac{\partial \hat{p}_x}{\partial x} \right) = 1 \implies [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

Esto nos va ayudar a construir los operadores, ya que si ahora tomo la iniciativa de considerar  $\hat{X}$  como el operador de la variable dinámica  $x$ , entonces eso me obliga a que el operador  $\hat{P}_x$  asociado al momento  $p_x$  se defina como

$$\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

<sup>1</sup>Cualquier magnitud física asociada a un sistema, como masa, posición, momento lineal, momento dipolar, energía,...

<sup>2</sup> $\hat{A}$  es lineal si  $\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots) = c_1 \hat{A} f_1 + c_2 \hat{A} f_2 + \dots$

<sup>3</sup> $\hat{A}$  es hermítico si es igual a su adjunto, es decir, si  $\int f_i^* \hat{A} f_j d\tau = (\int f_j^* \hat{A} f_i d\tau)^*$

<sup>4</sup>Variable dinámica que se puede observar

con lo que podemos comprobar que se cumple  $[\hat{X}, \hat{P}_x] = i\hbar$ . Y en general :

$$\hat{P}_m = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_m}$$

Tenemos ya una regla para construir los operadores:

- a) Expresar cualquier variable dinámica en función de las coordenadas y los momentos.
- b) Sustituir los momentos por el operador asociado al momento.

Para acabar con postulados, nos queda el último, que nos relaciona la función de estado con el tiempo.

- 6) *La función de estado viene ligada con el tiempo por la relación siguiente:*

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad i\hbar \dot{\Psi} = H\Psi \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} H\Psi = -\frac{i}{\hbar} H\Psi$$

Es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, que nos da la evolución del estado de un sistema con el tiempo.



Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger.  
Erdberg, Vienna, Austria(12-VII-1887) -  
Vienna, Austria(4-I-1961)

Es el primer postulado en que aparece un operador concreto, el operador H.

Existen ciertos sistemas en los que H no depende del tiempo, estos sistemas se llaman **estacionarios**.

Dado que la energía cinética no depende del t, el potencial tampoco debe depender de **t**, por lo que sólo será función de las coordenadas, y las funciones de onda de cualquier estado de un sistema estacionario  $\Psi(\mathbf{q}, t)$  se puede escribir como el producto de una función dependiente de las coordenadas y otra que dependa del tiempo.

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \Psi_0(\mathbf{q})\varphi(t) \quad i\hbar \dot{\Psi} = H\Psi$$

$$\left. \begin{aligned} H\Psi &= H\Psi_0(q)\varphi(t) = \varphi(t)H\Psi_0(q) \\ i\hbar\dot{\Psi} &= i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = i\hbar\Psi_0(q)\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} \end{aligned} \right\} \frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\Psi_0(q)} H\Psi_0(q) = W$$

Y se llega a dos ecuaciones:

$$\frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = W \implies \varphi(t) = Ce^{-iWt/\hbar} = Ce^{-iEt/\hbar}$$

$$\frac{1}{\Psi_0(q)} H\Psi_0(q) = W \implies H\Psi_0(q) = W\Psi_0(q) = E\Psi_0(q)$$

donde  $W$  es el valor propio del operador  $H$  que corresponde a la función  $\Psi_0$ , que es la función de estado estacionaria, y por lo tanto  $W$  es su energía total.

Esta es la ecuación de autovalores para estados estacionarios.

$$H\Psi_0(q) = E\Psi_0(q) \quad \Psi = \Psi_0(q)e^{-iEt/\hbar}$$

Aunque la función depende del tiempo, el factor  $e^{-iEt/\hbar}$  es un simple factor de fase que no influye en la distribución de probabilidad en el espacio:

$$\int \Psi^*(q, t)\Psi(q, t)dq = \int \Psi_0^*(q)e^{iEt/\hbar}\Psi_0(q)e^{-iEt/\hbar}dq = \int \Psi_0^*(q)\Psi_0(q)dq$$

Por ello ni la probabilidad, ni las propiedades físicas varían con el tiempo en cualquier estado de un sistema estacionario.

## 1.2. Principio de correspondencia.

Este principio de Bohr dice que la leyes de la Mecánica Cuántica se reducen a las clásicas si se consideran las regiones límite para las cuales las últimas son validas.

## 1.3. Principio Indeterminación de Heisenberg.

Werner Karl Heisenberg.  
Würzburg, Germany(5-XII-1901) -  
Munich, Germany(1-II-1976).



En su formulación general, dice que dos variables dinámicas  $\alpha$  y  $\beta$  pueden estar simultáneamente bien definidas, solamente si sus operadores asociados  $A$  y  $B$  conmutan.

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|$$

El caso más conocido del error en la medida de la posición y el momento respectivamente.

$$\Delta x \Delta p_x \geq 1/2 |\langle [x, p_x] \rangle|$$

$$[x, p_x] = \left( x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \right) = -\hbar/i = i\hbar$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$$

## 1.4. Principio de superposición de estados.

Para un mismo sistema son posibles diversos estados:

$$H = \begin{cases} \Psi_1 \rightarrow E_1 \\ \Psi_2 \rightarrow E_2 \\ \Psi_3 \rightarrow E_3 \\ \dots \end{cases}$$

Estas funciones, que son funciones propias de  $H$  (operador lineal y hermítico), forman una base completa (un conjunto completo) del espacio vectorial de Hilbert.

Esto implica que cualquier función de un estado físico del sistema puede construirse como combinación lineal de dicho conjunto de funciones de base (o funciones de onda correspondientes los diferentes estados). Es decir la combinación de varias funciones de onda admisibles de un sistema, es también una función de onda de dicho sistema.

Si ahora construyo una función como combinación lineal de funciones propias de  $H$ , que formen un **conjunto completo ortonormal**<sup>5</sup>, y con valores propios distintos, tendré una función que no corresponderá a un estado estacionario. Esto es lo que se denomina un estado mezcla o superpuesto de otros estados, y de su energía podré conocer su valor esperado:

$$\Phi = \sum_i^n C_i \Psi_i$$

$$\langle H \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_i^n C_i^* \sum_j^n C_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = \sum_i^n C_i^* C_i E_i$$

**cualquier función de onda de un sistema admite ser escrita como combinación lineal de un conjunto completo de funciones de onda bien condicionadas.**

Otra formulación de esto es aquella que nos dice que

<sup>5</sup>Ortogonal implica que es ortogonal ( $\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0$ ) y normalizado ( $\int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = 1$ )

Un estado superpuesto como combinación lineal de otros estados, quiere decir que al hacer una observación de ese estado, la probabilidad de que la medida me de el valor correspondiente a alguno de los estados combinación  $\Psi_i$ , es  $C_i^* \cdot C_i$ , siendo  $C_i$  el coeficiente que multiplica a la función de dicho estado en el desarrollo del estado superpuesto.

## 1.5. Condiciones vinculares y estados energéticos.

NO es posible cualquier energía para la partícula confinada, su energía está **cuantizada!**

Así, para la partícula en una caja, o un oscilador armónico, habéis visto que:

- La energía está cuantizada
- No existe un estado en reposo.

P.e.:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad \Psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \text{sen}\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \text{sen}\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right) \quad (1.1)$$

$$E_v = \left(\frac{1}{2} + v\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(\frac{1}{2} + v\right) h\nu_0 \quad \Psi_v = e^{-\alpha x^2/2i} (c_0 + c_2 x^2 + \dots c_v x^v) \text{ v par} \quad (1.2)$$

$$\Psi_v = e^{-\alpha x^2/2} (c_1 x + c_3 x^3 + \dots c_v x^v) \text{ v impar} \quad (1.3)$$

$$\alpha = \frac{2\pi\nu m}{\hbar} \quad (1.4)$$

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2} \frac{me^2}{\hbar^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \quad \Psi(r, \theta, \phi) \quad (1.5)$$

## 1.6. Simetría y degeneración

En el caso de una partícula en una caja tridimensional, si su potencial tiene simetría, nos aparecerían estados distintos con la misma energía, que son estados degenerados.

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

Si  $a = b$ ,  $a = c$ ,  $b = c$ , o,  $a = b = c$  tendremos distintos estados con la misma energía (degeneración por simetría)

Si  $a \neq b \neq c$  podría darse alguna degeneración accidental.



## 1.7. Momento Angular

Es una constante de movimiento para sistemas con fuerzas de campo central.

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \equiv \frac{\hbar}{i} \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$$

### 1.7.1. Reglas de conmutación.

$$[L_x L_y] = i\hbar L_z \quad [L_y L_z] = i\hbar L_x \quad [L_z L_x] = i\hbar L_y$$

$$[L_x L^2] = [L_y L^2] = [L_z L^2] = 0$$

### 1.7.2. Valores y funciones propias.

$$L^2 \Psi_{lm} = l(l+1)\hbar^2 \Psi_{lm} \quad L_z \Psi_{lm} = m\hbar \Psi_{lm}$$

1.  $l$  y  $m$  son número enteros.
2.  $l \geq 0 \quad -l \leq m \leq l$
3. Para todo  $l$  existen  $2l + 1$  valores posibles de  $m$

### ARMÓNICOS ESFÉRICOS

$Y_{l,m}$	Expresión	$H, L^2, L_z$
$Y_{0,0}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	
$Y_{1,0}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	
$Y_{1,\pm 1}$	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$	
$Y_{2,0}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	
$Y_{2,\pm 1}$	$\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$	
$Y_{2,\pm 2}$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi}$	
$Y_{3,0}$	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	
$Y_{3,\pm 1}$	$\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}$	
$Y_{3,\pm 2}$	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm i2\varphi}$	
$Y_{3,\pm 3}$	$\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm i3\varphi}$	

ARMÓNICOS ESFÉRICOS REALES<sup>6</sup>

$Y_{l,m}$	<i>Expresión</i>	$H$	$L^2$	$L_z$
$Y_{0,0}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	+	+	+
$Y_{1,0}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	+	+	+ ( $z$ )
$Y_{1,\cos \varphi}$	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi$	+	+	- ( $x$ )
$Y_{1,\sin \varphi}$	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi$	+	+	- ( $y$ )
$Y_{2,0}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	+	+	+ ( $z^2$ )
$Y_{2,\cos \varphi}$	$\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$	+	+	- ( $zx$ )
$Y_{2,\sin \varphi}$	$\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$	+	+	- ( $yz$ )
$Y_{2,\cos 2\varphi}$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	+	+	- ( $x^2 - y^2$ )
$Y_{2,\sin 2\varphi}$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	+	+	- ( $xy$ )

## 1.8. Átomos hidrogenoides.

Problema de dos partículas,  $T = \frac{1}{2}M|\dot{\mathbf{R}}|^2 + \frac{1}{2}\mu|\dot{\mathbf{r}}|^2$

$$H = T + V = -\frac{1}{2mr^2} (D(r) - L^2(\theta, \varphi)) + V(r)$$

$$[H, L^2] = 0 \quad [H, L_z] = 0$$

Las funciones de onda de los estados hidrogenoides, vendrán dadas por la expresión:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$1 \leq n \quad 0 \leq l \leq n - 1 \quad -l \leq m \leq l$$

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = - \left[ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[n+l]!} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\frac{1}{2}\rho}$$

$$\frac{1}{2^l l!} \left[ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{P}_{m_l}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

<sup>6</sup>Recuérdese que

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$$

$$e^{-i\varphi} = \cos \varphi - i \sin \varphi$$

donde  $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$  son los Polinomios asociados de Laguerre y  $\mathcal{P}_{m_l}(\cos \theta)$  los polinomios de Legendre, y

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

Son funciones propias de  $H$ ,  $L^2$  y de  $L_z$ , con los siguientes valores propios:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2} = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ u.a.}$$

$$|L| = \hbar[l(l+1)]^{\frac{1}{2}} \quad L_z = m\hbar$$

y a los números  $n$ ,  $l$  y  $m$  se les denomina *números cuánticos*, al primero *principal*, el segundo *orbital* y el tercero *magnético*.

Estas funciones se denominan **orbitales**. El nombre se lo deben a Mülliken, y se extiende a cualquier función mono-electrónica, no sólo en el caso de sistemas con un único electrón, sino para cualquier otro sistema atómico o molecular.

Robert S. Mulliken  
Newburyport, Massachusetts (7-VII-1896)  
(Nobel 1966)  
Arlington, Virginia (31-X-1986)



### 1.8.1. Funciones de onda reales hidrogenoides

H. Eyring, J. Walter y G.E. Kimball, *Quantum Chemistry*. Ed. John Wiley, N.Y. 1944.

$$\begin{aligned} \Psi_{1s} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\ \Psi_{2s} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\ \Psi_{2p_z} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \cos \theta \\ \Psi_{2p_x} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \varphi \\ \Psi_{2p_y} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \varphi \\ \Psi_{3s} &= \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_{3p_z} &= \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \cos \theta \\
\Psi_{3p_x} &= \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \varphi \\
\Psi_{3p_y} &= \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \sin \varphi \\
\Psi_{3d_{z^2}} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
\Psi_{3d_{xz}} &= \frac{2^{1/2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\
\Psi_{3d_{yz}} &= \frac{2^{1/2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\
\Psi_{3d_{x^2-y^2}} &= \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \\
\Psi_{3d_{xy}} &= \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \sin 2\varphi
\end{aligned}$$

## 1.9. Unidades Atómicas

Ver: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants>

u.a. masa	$m_e$	=	$9.10938188 \cdot 10^{-31}$ Kg	
u.a. longitud	$a_0$	=	$0.5291772083 \cdot 10^{-10}$ m	
u.a. carga	$e$	=	$1.602176462 \cdot 10^{-19}$ C	
u.a. momento	$\frac{\hbar}{a_0}$	=	$1.99285151 \cdot 10^{-24}$ Kg m s <sup>-1</sup>	
u.a. energía	$\frac{e^2}{a_0}$	=	$4.35974381 \cdot 10^{-18}$ J	= 27.2113834 eV
u.a. tiempo	$\frac{a_0 \hbar}{e^2}$	=	$2.418884326500 \cdot 10^{-17}$ s	

## 1.10. Soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger

Antes de empezar, definiremos una forma más compacta de expresar la integral de una función conjugada por otra función,

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau$$

donde  $\Psi_1^*$  es el complejo conjugado de  $\Psi_1$ .

Esta notación, es conocida como notación de Dirac:

**BRA** =  $\langle \Psi_1 |$  y **KET** =  $| \Psi_2 \rangle$ .

Lógicamente, esta segunda función puede ser la función resultante de aplicar un operador a otra función:

$$\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle = \int \Psi_1^* H \Psi_2 d\tau$$

### 1.10.1. Representación matricial de un operador para un conjunto de funciones dado

P.e.:  $\{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3\}$  y  $H$ ,:

$$H \rightarrow \mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{32} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{pmatrix} \quad / H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$$

Ver el ejemplo de las funciones propias de  $L^2$  y  $L_z$ :  $\{\Psi_{1,0}, \Psi_{1,1}, \Psi_{1,-1}\}$

## 1.11. Métodos perturbativos.

Los métodos perturbativos parten de la solución conocida de un problema simple, y por la consideración de ligeras perturbaciones en el sistema, intentan obtener una solución para su sistema real, como es lógico la principal suposición es que dicha modificación va a ser pequeña comparada con el sistema original, ya que sino, la solución de uno no se parecería nada a la del original sin perturbar.

### 1.11.1. Desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrödinger.

Lord Rayleigh (John William Strutt)  
November 12, 1842 at Langford Grove, Maldon, Essex  
(Nobel 1904)  
died on June 30, 1919, at Witham, Essex



Supongamos que tenemos un sistema cuya función de onda no conocemos, y tal que la solución de la ecuación  $H\Psi_n = E_n\Psi_n$  no se puede resolver.

Pero el hamiltoniano de ese sistema  $H$  es ligeramente diferente del de otro sistema  $H^0$ , tal que la solución de la ecuación  $H^0\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^0$  es posible de resolver, y conocemos sus soluciones,  $\{\Psi_n^0\}$  cuya energía viene dada por  $\{E_n^0\}$ .

Tendremos entonces que

$$H = H^0 + H^1$$

siendo  $H^1$  la perturbación que introducimos o debemos introducir.

Lo que vamos a hacer es intentar obtener una relación entre las funciones propias del sistema perturbado y las del sistema sin perturbar. La forma de hacerlo es simulando que la perturbación se va haciendo paulatinamente, lo cual en lenguaje matemático equivale a multiplicar la perturbación por un parámetro  $\lambda$  y sumarla al hamiltoniano sin perturbar:

$$H = H^0 + \lambda H^1$$

como es lógico, para  $\lambda = 0$ , el sistema será el no-perturbado, y después podemos aumentar el valor de  $\lambda$  hasta  $\lambda = 1$ , en que tendremos el  $H$  del sistema perturbado.

Claro está, si el  $H$  depende de  $\lambda$ , el lógico pensar que la función de onda  $\Psi_n$  y los valores propios  $E_n$  dependerán también de  $\lambda$ , con lo que los puedo desarrollar en una serie de Taylor de potencias de  $\lambda$ :

$$\Psi_n = \Psi_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial\Psi_n}{\partial\lambda}|_{\lambda=0}\lambda + \frac{\partial^2\Psi_n}{\partial\lambda^2}|_{\lambda=0}\frac{\lambda^2}{2!} + \dots$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial E_n}{\partial\lambda}|_{\lambda=0}\lambda + \frac{\partial^2 E_n}{\partial\lambda^2}|_{\lambda=0}\frac{\lambda^2}{2!} + \dots$$

Por hipótesis, si  $\lambda = 0$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 \quad E_n = E_n^0$$

y si tomamos el criterio de denominar :

$$\Psi_n^{(k)} = \frac{\partial^k\Psi_n}{\partial\lambda^k}|_{\lambda=0}\frac{1}{k!} \quad E_n^{(k)} = \frac{\partial^k E_n}{\partial\lambda^k}|_{\lambda=0}\frac{1}{k!}$$

entonces :

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)}\lambda + \Psi_n^{(2)}\lambda^2 + \Psi_n^{(3)}\lambda^3 + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\lambda + E_n^{(2)}\lambda^2 + E_n^{(3)}\lambda^3 + \dots$$

Es decir, la función de onda estará formada por la función de onda sin perturbar, mas unas correcciones de primer orden, segundo, tercero, etc, e igualmente ocurre con la energía. Sustituyendo en la ecuación secular:

$$H\Psi_n = E\Psi_n$$

$$(H^0 + \lambda H^1)(\Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)}\lambda + \Psi_n^{(2)}\lambda^2 + \Psi_n^{(3)}\lambda^3 + \dots) =$$

$$(E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\lambda + E_n^{(2)}\lambda^2 + E_n^{(3)}\lambda^3 + \dots)(\Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)}\lambda + \Psi_n^{(2)}\lambda^2 + \Psi_n^{(3)}\lambda^3 + \dots)$$

$$(H^0\Psi_n^{(0)} + H^0\Psi_n^{(1)}\lambda + H^0\Psi_n^{(2)}\lambda^2 + \dots + \lambda H^1\Psi_n^{(0)} + H^1\Psi_n^{(1)}\lambda^2 + H^1\Psi_n^{(2)}\lambda^3 + \dots) =$$

$$(E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)}\lambda + \dots + E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)}\lambda + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)}\lambda^2 + \dots + E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)}\lambda^2 + \dots)$$

y agrupando por potencias de  $\lambda$  quedará:

$$(H^0\Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}) + \lambda(H^0\Psi_n^{(1)} + H^1\Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} - E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)})$$

$$+ \lambda^2(H^0\Psi_n^{(2)} + H^1\Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)} - E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} - E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)}) + \lambda^3(\dots).. = 0$$

Como  $\lambda$  es un parámetro arbitrario, los coeficientes de  $\lambda$  deben ser igual a cero por separado y nos queda :

$$\left\{ \begin{array}{l} H^0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} \\ (H^0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - H^1)\Psi_n^{(0)} \\ (H^0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - H^1)\Psi_n^{(1)} \\ \dots = \dots \end{array} \right.$$

La primera ecuación es la ecuación secular del sistema sin perturbar, cuya solución conocemos.

En la segunda ecuación ya aparecen las correcciones de primer orden a la función y a la energía, tratemos de ver como son.

Tenemos que  $H^0$  es hermítico, y el conjunto de funciones propias del sistema sin perturbar formarán un conjunto completo ortonormal<sup>7</sup>, por lo que podemos desarrollar  $\Psi_n^{(1)}$  como una combinación de dichas funciones:

$$\boxed{\Psi_n^{(1)} = \sum_j a_j \Psi_j^{(0)}}$$

Con lo que tendremos:

$$\sum_j a_j (H^0 - E_n^{(0)})\Psi_j^{(0)} = (E_n^{(1)} - H^1)\Psi_n^{(0)}$$

$$\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)})\Psi_j^{(0)} = (E_n^{(1)} - H^1)\Psi_n^{(0)}$$

<sup>7</sup>Esto es una simplificación, pero se pueden realizar tratamientos sin la condición de ortogonalidad

Si premultiplicamos por  $\Psi_m^{(0)*}$  e integramos en todo el espacio:

$$\langle \Psi_m^{(0)} | \sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) | \Psi_j^{(0)} \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | (E_n^{(1)} - H^1) | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

$$\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle - \langle \Psi_m^{(0)} | H^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

$$\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mj} = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \Psi_m^{(0)} | H^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \Rightarrow$$

$$a_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \Psi_m^{(0)} | H^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

Podemos considerar dos situaciones, una que  $\mathbf{m}=\mathbf{n}$ , con lo que :

$$0 = E_n^{(1)} - \langle \Psi_n^{(0)} | H^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \Rightarrow$$

$$\boxed{E_n^{(1)} = H_{nn}^1}$$

y continuando, para  $\lambda = 1$ , en una primera aproximación:

$$E_n \cong E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + H_{nn}^1$$

La otra posible consideración es que  $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$ , entonces:

$$a_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = -H_{mn}^1$$

y como no es degenerada y  $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$ ,  $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$  y  $a_m = \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$

$$\boxed{\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} a_m \Psi_m^{(0)} = \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}}$$

donde el sumatorio se extiende para todo  $\mathbf{m}$  distinto de  $\mathbf{n}$ , asignando al coeficiente  $a_n$  el valor cero, ya que la función  $\Psi_n^{(0)}$  ya forma parte de la función del sistema y el único que haría sería modificarnos el coeficiente, que después habría que recalcular, junto con los otros para normalizar la función total del sistema perturbado. Así pues la distorsión en la función de onda está descrita por la combinación de todos los estados del sistema, excepto de aquel en el que estamos interesados. Nos queda que para  $\lambda = 1$ :

$$\Psi_n \cong \Psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}$$

Podemos igualmente considerar otras correcciones de orden mayor, así por ejemplo la corrección de segundo orden a la energía:

De nuevo podemos suponer que

$$\Psi_n^{(2)} = \sum_j b_j \Psi_j^{(0)}$$



y sustituyendo esta expresión en la ecuación tercera anterior:

$$(H^0 - E_n^{(0)}) \sum_j b_j \Psi_j^{(0)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - H^1) \Psi_n^{(1)}$$

$$\sum_j b_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \Psi_j^{(0)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - H^1) \Psi_n^{(1)}$$

de nuevo premultiplicando por  $\Psi_m^{(0)*}$  e integrando en todo el espacio:

$$\sum_j b_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mj} = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle - \langle \Psi_m^{(0)} | H^1 | \Psi_n^{(1)} \rangle$$

Si ahora consideramos  $m=n$  :

$$0 = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle - \langle \Psi_n^{(0)} | H^1 | \Psi_n^{(1)} \rangle$$

y sustituyendo  $\Psi_n^{(1)}$  por el sumatorio:  $\sum_{k \neq n} a_k \Psi_k^{(0)}$

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{k \neq n} \langle \Psi_n^{(0)} | a_k | \Psi_k^{(0)} \rangle = \sum_{k \neq n} a_k \delta_{nk} = 0$$

y

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | H^1 | \Psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{H_{kn}^1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle \Psi_n^{(0)} | H^1 | \Psi_k^{(0)} \rangle$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{H_{kn}^{(1)} H_{nk}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

como  $H^1$  es hermítico, se puede escribir:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H_{kn}^1|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

por lo que

$$E_n \cong E_n^{(0)} + H_{nn}^1 + \sum_{k \neq n} \frac{|H_{kn}^1|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Vemos que para el conocimiento de la corrección energética de segundo orden es preciso conocer la corrección a la función de onda de primer orden; en general, para conocer la corrección de orden  $n$  a la energía, debemos conocer la de orden  $n-1$  a la función.

$$\Psi_n \cong \Psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} + \dots$$

$$E_n \cong E_n^{(0)} + H_{nn}^1 + \sum_{k \neq n} \frac{|H_{kn}^1|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots$$

## 1.12. Métodos variacionales. Principio variacional.

Estos se basan en el principio variacional, y pretende partiendo de una función de prueba, llegar a una función lo más próxima posible a la solución exacta del sistema en cuya solución estamos interesados.

El Principio variacional dice que **dado un sistema cuyo hamiltoniano es  $H$ , si  $\Psi$  es cualquier función bien condicionada, normalizada y que satisface las condiciones de contorno, o condiciones límite del problema, entonces:**

$$\boxed{\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0}$$

siendo  $E_0$  el autovalor más bajo posible de  $H$ .

Es decir, esto nos indica que cualquier función normalizada definida bien para un problema, nos va a proporcionar un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado fundamental.

La prueba de este teorema es muy sencilla. Consideremos que la función de prueba  $\phi$  está normalizada:

$$\langle \phi | H - E_0 | \phi \rangle = \langle \phi | H | \phi \rangle - \langle \phi | E_0 | \phi \rangle = \langle \phi | H | \phi \rangle - E_0$$

si expandimos  $\phi$  en una serie de autofunciones de  $H$ ,  $\{\Psi_i\}$ :

$$(\phi = \sum_i c_i \Psi_i, \quad / \quad H \Psi_i = E_i \Psi_i),$$

tendremos:

$$\begin{aligned} \langle \phi | H - E_0 | \phi \rangle &= \langle \sum_i c_i \Psi_i | H - E_0 | \sum_j c_j \Psi_j \rangle = \\ &= \langle \sum_i c_i \Psi_i | \sum_j (E_j - E_0) | c_j \Psi_j \rangle = \sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0) \end{aligned}$$

tenemos que  $c_i^* c_i \geq 0$ , y por definición:  $E_i \geq E_0$ , luego:

$$\langle \phi | H - E_0 | \phi \rangle \geq 0 \Rightarrow \langle \phi | H | \phi \rangle - E_0 \langle \phi | \phi \rangle \geq 0 \Rightarrow \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0 \quad (1.6)$$

y  $E = E_0$  solo si  $\phi = \Psi_0$ .

El método variacional, o aplicación de este teorema es igual de simple, en principio. Se toma una función de prueba normalizada  $\phi$  que dependa de uno varios parámetros ( $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ ). Se obtiene la función INTEGRAL VARIACIONAL:

$$W = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

que dependerá de esos mismos parámetros, y se minimiza la función  $W$ , respecto a los parámetros, con lo que el resultado será el más próximo al más bajo autovalor, y la correspondiente función  $\phi$  será una aproximación a la correspondiente autofunción.

### 1.12.1. Método variacional de Rayleigh-Ritz.

Entre las formas de dependencia de los parámetros variacionales, una ampliamente utilizada es la de los parámetros lineales:

Se considera una función variacional lineal, que es una combinación de  $n$  funciones linealmente independientes:

$$\Psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_i^n c_i f_i$$

donde  $c_i$  son los coeficientes a obtener por métodos variacionales, y donde  $f_i$  cumple las condiciones límite del problema, es decir están bien condicionadas.

Tenemos que

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \sum_j^n c_j f_j | \sum_k^n c_k f_k \rangle = \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k \langle f_j | f_k \rangle = \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk}$$

( $S$  es la Matriz de solapamiento)

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \sum_j^n c_j f_j | H | \sum_k^n c_k f_k \rangle = \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk}$$

El valor esperado de la energía, o INTEGRAL VARIACIONAL, será:

$$W = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

hemos de minimizar  $W$ , que dependerá de  $n$  variables  $\{c_i\}$ :

$$W \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk}$$

Una condición necesaria para que sea mínimo es que :

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \quad /i = 1, 2, \dots, n$$

y haciendo la derivada respecto a cada uno de los  $c_i$ , tendremos  $n$  ecuaciones:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk}$$

pero

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} &= \sum_j^n \sum_k^n \frac{\partial}{\partial c_i} (c_j c_k) S_{jk} = \\ &= \sum_j^n \sum_k^n \left( c_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j \frac{\partial c_k}{\partial c_i} \right) S_{jk} \end{aligned}$$

y como los  $c_i$  son variables independientes, tan solo para  $c_j = c_i$  se verifica que  $\frac{\partial c_i}{\partial c_i} = 1$ , mientras que el resto será igual a cero, o sea:  $\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = \delta_{ij}$ , luego

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = \sum_k^n c_k S_{ik} + \sum_j^n c_j S_{ji}$$

Pero  $S_{ij} = S_{ji}^*$ , y si las funciones son reales, entonces  $S_{ij} = S_{ji}$ , por lo que

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = 2 \sum_k^n c_k S_{ik}$$

Igualmente, para el termino de la derecha, ya que  $\mathbf{H}$  es hermítico:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk} = 2 \sum_k^n c_k H_{ik}$$

así pues, si  $\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \Rightarrow$

$$2W \sum_k^n c_k S_{ik} = 2 \sum_k^n c_k H_{ik} \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n$$

$$\sum_k^n [(H_{ik} - S_{ik}W)c_k] = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n$$

tenemos un conjunto de  $\mathbf{n}$  ecuaciones con  $\mathbf{n}$  incógnitas, que forman un sistema de ecuaciones lineales homogéneo, las cuales para tener una solución distinta de la trivial, debe tener el determinante de los coeficientes igual a cero, (el determinante de los coeficientes de las  $\mathbf{n}$  variables debe ser nulo):

$$| H_{ik} - S_{ik}W | = 0$$

que se conoce con el nombre de **determinante secular**.

El desarrollo del determinante nos proporciona una ecuación algebraica de grado  $\mathbf{n}$  en la incógnita  $\mathbf{W}$ , que lógicamente tendrá  $\mathbf{n}$  raíces (que serán reales), que se pueden agrupar en orden creciente:

$$W_0 \leq W_1 \leq W_2 \dots \leq W_{n-1}$$

y si enumeramos los estados del sistema en orden de energías crecientes:

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots \leq E_{n-1}$$

por el teorema variacional ( o de Eckart ) ,  $W_0 \geq E_0$ , pero además, J.K.L. MacDonald, (Phys. Rev. **43**, 830-833 (1933)), demostró que  $E_1 \leq W_1, E_2 \leq W_2, \dots, E_{n-1} \leq W_{n-1}$ .

Si ahora queremos la función de onda de cada estado, debemos sustituir en las ecuaciones originales:

$$\sum_k^n [(H_{ik} - S_{ik}W)c_k] = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n$$

el valor  $\mathbf{W}$  del estado en que estemos interesados y obtener los coeficientes, que como ya vimos, nos quedarán en función de uno de ellos, y para determinarlo recurriremos a normalizar la función.

## **Método variacional con restricciones:**

Minimizar la expresión de la energía respecto a los orbitales, sujeta a la restricción de que los orbitales permanezcan ortonormales.

Se usa el método de los los multiplicadores de Lagrange:

$$E + \sum_i \sum_j l_{ij} S_{ij} = Cte$$

es decir, la energía más cualquier combinación del producto del solapamiento de los orbitales, debe ser constante. En principio  $l_{ij}$  es algo indeterminado.

$$dE = d \sum_i \sum_j l_{ij} S_{ij} = 0$$

De aquí surgen luego las ecuaciones de Fock.

### 1.13. Algunas direcciones en la web.

Algunas direcciones de internet interesantes para este tema, y en parte para los siguientes son:

- [http://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/fabian/fundqc/enlaces.html](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/fabian/fundqc/enlaces.html). Ver los relativos a Mecánica Cuántica y Ecuación de Schrödinger.
- <http://www.quantum-chemistry-history.com/> Algunos datos sobre la historia de la Química Cuántica
- <http://www.falstad.com/qmatom/> Una visión muy clara de los orbitales hidrogenoides y sus energías.
- <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html> Una visión global de la Física.
- <http://math2.org/math/integrals/es-tableof.htm> Algunas tablas de integrales.
- <http://www.chemistry.mcmaster.ca/faculty/bader/aim/> Ver la Introducción a la estructura electrónica.
- <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/> Otra de las galerías que muestran los orbitales atómicos.  
[http://particleadventure.org/other/spa\\_history/index.html](http://particleadventure.org/other/spa_history/index.html) La línea del tiempo en el mundo de la física.
- <http://www.aip.org/history/electron/> El descubrimiento del electrón.
- [http://www.youtube.com/watch?v=ZUI3lhRje\\_0](http://www.youtube.com/watch?v=ZUI3lhRje_0) Experimento de Hitachi sobre el carácter dual onda-corpúsculo de los electrones.
- <http://www.unioviado.es/qcg/asignaturas.html> Otras asignaturas relacionadas, de otra Universidad.

# Apéndice P

## Problemas - 1

### P.1. Problema 1.1.

Para un sistema dado, y considerando el conjunto de funciones de base ortonormales  $\{\phi_1^0, \phi_2^0, \phi_3^0\}$ , tenemos la siguiente representación del hamiltoniano, desglosado en una parte no-perturbada y su perturbación:

$$H = H^0 + H'$$

$$H^0 \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad H' \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0.1 & 0 \\ 0.1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.1 \end{pmatrix}$$

Usando la teoría perturbativa determinar las energías de los tres estados perturbados con correcciones de hasta segundo orden. Resolver el determinante secular y comparar los resultados.

.....

Perturbativamente:

$$E_n = E_n^0 + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$$

$$E_n^0 = \langle \phi_n^0 | H^0 | \phi_n^0 \rangle \quad \{1, 3, -2\}$$

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n^0 | H' | \phi_n^0 \rangle \quad E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{nk}|^2}{E_n^0 - E_k^0}$$

$$E_1 = -2 + 0.1 + 0 + 0 \quad = -2 + 0.1 = -1.9$$

$$E_2 = 1 + 0 + (0.1)^2/(1 - 3) + 0 \quad = 1 - 0.005 = 0.995$$

$$E_3 = 3 + 0 + (0.1)^2/(3 - 1) + 0 \quad = 3 + 0.005 = 3.005$$

También se puede obtener la corrección perturbativa de primer orden a la función de onda, y comprobar que el estado con energía  $-1.9$  no se mezcla con los otros dos.

$$\Psi_n \cong \phi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \phi_m^{(0)}$$

$$\Psi_1 = \phi_1^0 + \frac{H'_{12}}{E_1^0 - E_2^0} \phi_2^0 + \frac{H'_{13}}{E_1^0 - E_3^0} \phi_3^0 = \phi_1^0 - 0.05\phi_2^0$$

$$\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = 1 \rightarrow N^2(1 + 0.05^2) = 1 \rightarrow N = 0.998752339$$

$$\Psi_1 = 0.998752339\phi_1^0 - 0.049937617\phi_2^0$$

$$\Psi_2 = \phi_2^0 + \frac{H'_{21}}{E_2^0 - E_1^0} \phi_1^0 + \frac{H'_{23}}{E_2^0 - E_3^0} \phi_3^0 = \phi_2^0 + 0.05\phi_1^0$$

$$\Psi_2 = 0.049937617\phi_1^0 + 0.998752339\phi_2^0$$

$$\Psi_3 = \phi_3^0$$

Variacionalmente:

$$|H - WS| = \begin{vmatrix} 1 - W & 0.1 & 0 \\ 0.1 & 3 - W & 0 \\ 0 & 0 & -1.9 - W \end{vmatrix} = 0 = (-1.9 - W) \begin{vmatrix} 1 - W & 0.1 \\ 0.1 & 3 - W \end{vmatrix}$$

$$(1 - W)(3 - W) - 0.1^2 = 0 \quad W^2 - 4W + 3 - 0.01 = 0$$

$$W = \frac{4 \pm \sqrt{4^2 - 4 \cdot 1 \cdot 2.99}}{2} = \begin{matrix} 3.004987562 \\ 0.995012437 \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} W_1 = -1.9 & \quad = E_1 \\ W_2 = 0.995012437 & \quad \cong E_2 \\ W_3 = 3.004987562 & \quad \cong E_3 \end{aligned}$$

$$\begin{cases} (H_{11} - WS_{11})C_1 + (H_{12} - WS_{12})C_2 + (H_{13} - WS_{13})C_3 = 0 \\ (H_{21} - WS_{21})C_1 + (H_{22} - WS_{22})C_2 + (H_{23} - WS_{23})C_3 = 0 \\ (H_{31} - WS_{31})C_1 + (H_{32} - WS_{32})C_2 + (H_{33} - WS_{33})C_3 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (1 - W)C_1 + 0.1C_2 + 0C_3 = 0 \\ 0.1C_1 + (3 - W)C_2 + 0C_3 = 0 \\ 0C_1 + 0C_2 + (-1.9 - W)C_3 = 0 \end{cases}$$

$$W_1 = -1.9$$

$$(1 - (-1.9))C_{11} + 0.1C_{21} = 0 \quad \Rightarrow C_{21} = -29C_{11}$$

$$0.1C_{11} + (3 - (-1.9))C_{21} = 0 \quad \Rightarrow 0.1C_{11} + 4.9C_{21} = 0$$

$$\Rightarrow 0.1C_{11} + 4.9(-29C_{11}) = -142C_{11} = 0 \quad \Rightarrow C_{21} = 0 = C_{11}$$

$$(-1.9 - (-1.9))C_{31} = 0 \quad \Rightarrow C_{31} = ?$$



$$\Psi_1 = C_{31}\phi_3^0 \quad \langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = C_{31}^2 = 1 \Rightarrow C_{31} = 1$$

$$\Psi_1 = \phi_3^0$$

$$W_2 = 0.995012437$$

$$(1 - (0.995012437))C_{12} + 0.1C_{22} = 0 \quad \Rightarrow C_{22} = -0.04987563C_{11}$$

$$0.1C_{12} + (3 - (0.995012437))C_{22} = 0 \quad \Rightarrow 0C_{12} = 0 \Rightarrow C_{12} = ?$$

$$\Psi_2 = C_{12}(\phi_1^0 - 0.04987563\phi_2^0) \quad \langle \Psi_2 | \Psi_2 \rangle = 1 \quad C_{12}^2(1 + 0.002487578) = 1 \Rightarrow C_{12} = 0.998757526$$

$$\Psi_2 = 0.998757526\phi_1^0 - 0.04981371\phi_2^0$$

$$W_3 = 3.004987562$$

$$(1 - (3.004987562))C_{13} + 0.1C_{23} = 0 \Rightarrow C_{23} = 20.04987562C_{13}$$

$$\Psi_3 = C_{13}(\phi_1^0 + 20.04987562\phi_2^0) \quad \langle \Psi_3 | \Psi_3 \rangle = 1 \quad C_{13}^2(1 + 0.002487578) = 1 \Rightarrow C_{13} = 0.049813702$$

$$\Psi_3 = 0.049813702\phi_1^0 + 0.998758527\phi_2^0$$

Cuidado con el orden definido en las  $\Psi_n$ , que es diferente en el método variacional que en el perturbativo.

## P.2. Problema 1.2.

Obtener la representación matricial de los operadores  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  y  $L^2$ , para el siguiente conjunto de funciones:  $Y_{1,1}$ ,  $Y_{1,0}$ ,  $Y_{1,-1}$ , sabiendo que :

$$L_{\pm}Y_{lm} = C_{lm}^{\pm}Y_{l,m\pm 1} \quad C_{lm}^{\pm} = [l(l+1) - m(m\pm 1)]^{\frac{1}{2}}$$

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y$$

La representación matricial de un operador  $A$  en este conjunto de funciones será:

$$A = \begin{pmatrix} \langle Y_{1,1} | A | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,1} | A | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,1} | A | Y_{1,-1} \rangle \\ \langle Y_{1,0} | A | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,0} | A | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,0} | A | Y_{1,-1} \rangle \\ \langle Y_{1,-1} | A | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,-1} | A | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,-1} | A | Y_{1,-1} \rangle \end{pmatrix}$$

Sabemos que, en u.a.:

$$L_z Y_{l,m} = m Y_{l,m}$$

$$L^2 Y_{l,m} = l(l+1) Y_{l,m}$$

$$L_{\pm} Y_{l,m} = C_{l,m}^{\pm} Y_{l,m\pm 1}$$

Y que las funciones dadas son ortogonales ya que son funciones propias de  $L_z$  (operador hermítico) con valores propios distintos, con lo que:

$$L_z = \begin{pmatrix} \langle Y_{1,1} | L_z | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,1} | L_z | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,1} | L_z | Y_{1,-1} \rangle \\ \langle Y_{1,0} | L_z | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,0} | L_z | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,0} | L_z | Y_{1,-1} \rangle \\ \langle Y_{1,-1} | L_z | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,-1} | L_z | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,-1} | L_z | Y_{1,-1} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$L^2 = \begin{pmatrix} \langle Y_{1,1} | L^2 | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,1} | L^2 | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,1} | L^2 | Y_{1,-1} \rangle \\ \langle Y_{1,0} | L^2 | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,0} | L^2 | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,0} | L^2 | Y_{1,-1} \rangle \\ \langle Y_{1,-1} | L^2 | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,-1} | L^2 | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,-1} | L^2 | Y_{1,-1} \rangle \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

No conocemos como actúa  $L_x$  ni  $L_y$ , pero sabemos que

$$L_x = \frac{1}{2} (L_+ + L_-)$$

$$L_y = -\frac{i}{2} (L_+ - L_-)$$

Y podemos conocer la representación de  $L_{\pm}$ :

$$L_+ = \begin{pmatrix} \langle Y_{1,1} | L_+ | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,1} | L_+ | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,1} | L_+ | Y_{1,-1} \rangle \\ \langle Y_{1,0} | L_+ | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,0} | L_+ | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,0} | L_+ | Y_{1,-1} \rangle \\ \langle Y_{1,-1} | L_+ | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,-1} | L_+ | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,-1} | L_+ | Y_{1,-1} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & C_{1,0}^+ & 0 \\ 0 & 0 & C_{1,-1}^+ \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$L_- = \begin{pmatrix} \langle Y_{1,1} | L_- | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,1} | L_- | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,1} | L_- | Y_{1,-1} \rangle \\ \langle Y_{1,0} | L_- | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,0} | L_- | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,0} | L_- | Y_{1,-1} \rangle \\ \langle Y_{1,-1} | L_- | Y_{1,1} \rangle & \langle Y_{1,-1} | L_- | Y_{1,0} \rangle & \langle Y_{1,-1} | L_- | Y_{1,-1} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ C_{1,1}^- & 0 & 0 \\ 0 & C_{1,0}^- & 0 \end{pmatrix}$$

donde  $C_{1,0}^+ = (2 - 0)^{1/2} = \sqrt{2} = C_{1,-1}^+ = C_{1,1}^- = C_{1,0}^-$

$$L_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & C_{1,0}^+ & 0 \\ C_{1,1}^- & 0 & C_{1,-1}^+ \\ 0 & C_{1,0}^- & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$L_y = -\frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & C_{1,0}^+ & 0 \\ -C_{1,1}^- & 0 & C_{1,-1}^+ \\ 0 & -C_{1,0}^- & 0 \end{pmatrix} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Se puede comprobar que  $L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L^2$ .

# Índice general

<b>2. Estructura de átomos polielectrónicos.</b>	<b>24</b>
2.1. El átomo de Helio. . . . .	24
2.1.1. Estados excitados del Helio. . . . .	27
2.2. Principio de antisimetría de Pauli. . . . .	29
2.2.1. Determinantes de Slater. . . . .	31
2.3. Átomos polielectrónicos . . . . .	33
2.3.1. Hamiltoniano multi-electrónico . . . . .	33
2.3.2. El modelo Hartree-Fock. . . . .	33
2.3.3. Método SCF. . . . .	34
2.3.4. Aproximación L.C.A.O. (C.L.O.A.). . . . .	35
2.3.5. Ventajas, inconvenientes y soluciones. . . . .	35
2.3.6. Solución Hartree-Fock . . . . .	36
2.4. Funciones de Base. . . . .	37
2.5. Teorema de Koopmans. . . . .	39
2.6. El sistema periódico . . . . .	43
2.7. Configuraciones - términos - niveles - estados. . . . .	45
2.7.1. Reglas de Hund . . . . .	50
2.7.2. Comparación entre acoplamientos LS y jj. . . . .	50
2.8. Más allá del H-F. La correlación electrónica y otros términos del Hamiltoniano. . . . .	51
2.8.1. El átomo de Boro . . . . .	52
<b>P. Problemas - 2</b>	<b>54</b>



# Capítulo 2

## Estructura de átomos polielectrónicos.

### 2.1. El átomo de Helio.

De los átomos polielectrónicos, el que tiene menor número de electrones es el Helio y su serie ISO-electrónica, que poseen un núcleo positivo, que en el caso del He tiene una carga positiva de 2 u.a., y dos electrones. Hemos de estudiar un sistema de tres cuerpos ligados entre si por un potencial de tipo coulombiano.

El Hamiltoniano, en unidades atómicas y una vez considerado el núcleo en reposo, (recordar la separación del movimiento interno del movimiento del centro de masas y sus implicaciones), lo podemos escribir como:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

que se puede expresar como:

$$H = h_1^0 + h_2^0 + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{tal que} \quad h_i^0 = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$$

Es decir tenemos una suma de dos términos correspondientes a cada uno de los electrones y un término ( $1/r_{12}$ ) de interacción entre los dos electrones; y este término va a ser el que nos haga la vida imposible a los químicos teóricos, ya que por su causa no es posible obtener soluciones analíticas para el problema:

$$H\Psi_n(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = E_n\Psi_n(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

Así pues no es un problema de seis variables independientes, sino de seis variables ligadas. Daros cuenta de que conceptualmente no hay ningún problema, pero si lo hay matemáticamente.

Comencemos considerando como **función de prueba** una solución de orden cero, que sería aquella que puedo obtener olvidándome de la interacción entre los electrones, lo que implica la consideración de que los electrones son independientes. Entonces:

$$\mathbf{H}^{(0)} = \mathbf{h}_1^0 + \mathbf{h}_2^0 \quad \Psi_n^{(0)} = \phi_{n_1}(r_1)\phi_{n_2}(r_2)$$

tal que

$$\left. \begin{array}{l} h_1^0 \phi_{n_1}(r_1) = \varepsilon_{n_1}^0 \phi_{n_1}(r_1) \\ h_2^0 \phi_{n_2}(r_2) = \varepsilon_{n_2}^0 \phi_{n_2}(r_2) \end{array} \right\} \Rightarrow \mathbf{E}_n^{(0)} = \varepsilon_{n_1}^0 + \varepsilon_{n_2}^0, \text{ y} \quad \mathbf{H}^0 \Psi_n^0 = \mathbf{E}_n^0 \Psi_n^0$$

y esas ecuaciones ya las conocemos y son las del átomo de hidrogenoide de carga  $Z$ , y sus energías son

$$\varepsilon_{n_1}^0 = -\frac{Z^2}{2n_1^2} \quad \varepsilon_{n_2}^0 = -\frac{Z^2}{2n_2^2}$$

que para el estado fundamental será :  $n_1 = n_2 = 1$

$$\mathbf{E}_1^0 = -Z^2 = -4.0 \text{ u.a.}$$

y su función de onda por lo tanto tendrá la forma:

$$\Psi_1^0 = \phi_{1s}(r_1)\phi_{1s}(r_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

Miremos la energía que tiene experimentalmente el He, a fin de analizar la bondad de esta aproximación. Esto se puede hacer quitando los dos electrones y midiendo la energía necesaria para ello, de lo cual resulta que  $\mathbf{E}_{exp} = -2.905 \text{ u.a.}$ , que como vemos está bastante alejado de la obtenida ( $\cong 38\%$  de error).

Pero claro, no he considerado la repulsión interelectrónica, y por lo que parece es importante. Podríamos optar por buscar soluciones simples para suplir esta omisión, por ejemplo la modificación de  $Z$ , es decir emplear otra  $Z'$  tal que  $Z'^2 = 2.905 \Rightarrow Z' \cong 1.70$ , que como vemos es distinta de 2. Podríamos buscarle una explicación lógica a esto, diciendo que un electrón no ve realmente una carga puntual de 2, sino algo menor, ya que está apantallado por el otro electrón, y viceversa. Entonces, a esa diferencia entre  $Z$  y  $Z'$  es igual a  $S$  se la denominaría constante de apantallamiento, y a  $Z'$  la carga nuclear efectiva, con lo que tendría de alguna forma simulado el efecto de no considerar la repulsión interelectrónica. La función de onda me quedaría como:

$$\Psi_1^0 = \frac{Z'^3}{\pi} e^{-Z'(r_1+r_2)}$$

Y esto nos resuelve el problema para la energía, pero si ahora mido la energía necesaria para desligar a un electrón del resto del sistema, o su potencial de ionización, tendré que es :

$$\mathbf{E}_{n_1} = -\frac{Z'^2}{2n_1^2} \quad \text{y} \quad \mathbf{E}_1 = -\frac{Z'^2}{2} = -1.4525,$$

que debe coincidir con su potencial de ionización experimental.

Sin embargo, sabemos que el  $\mathbf{P.I.} = \mathbf{E}_{He^+} - \mathbf{E}_{He}$ , donde  $\mathbf{E}_{He^+}$  lo conocemos exactamente (átomo hidrogenoide), y vale -2 u.a. con lo que  $\mathbf{P.I.} = 0.905 \text{ u.a.}$ , no 1.4557 u.a.

Por lo tanto, esto de eliminar la repulsión electrónica no nos conduce a soluciones aceptables, a parte de su particular tratamiento, que no convence mucho.

Hagamos uso de las aproximaciones ya estudiadas anteriormente, es decir de los métodos perturbativos o variacionales. Comencemos con el **perturbativo**, para lo cual partamos del sistema antes descrito de dos electrones independientes como sistema no perturbado:

$$\mathbf{H}^{(0)} = \mathbf{h}_1^0 + \mathbf{h}_2^0 \quad \Psi_n^{(0)} = \phi_{n1}(\mathbf{r}_1)\phi_{n2}(\mathbf{r}_2)$$

donde  $\{\phi_n\}$  es un conjunto completo ortonormal, tal que

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{h}_1^0 \phi_{n1}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_{n1}^0 \phi_{n1}(\mathbf{r}_1) \\ \mathbf{h}_2^0 \phi_{n2}(\mathbf{r}_2) = \varepsilon_{n2}^0 \phi_{n2}(\mathbf{r}_2) \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\mathbf{E}_n^{(0)} = \varepsilon_{n1}^0 + \varepsilon_{n2}^0} \quad \text{y} \quad \boxed{\mathbf{H}^0 \Psi_n^0 = \mathbf{E}_n^0 \Psi_n^0}$$

y consideremos ahora el H perturbado:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(0)} + \mathbf{H}' \quad \text{tal que} \quad \mathbf{H}' = 1/r_{12}$$

que es precisamente el  $\mathbf{H}$  de nuestro sistema. Como sabéis:

$$\mathbf{E}_1^{(1)} = \langle \Psi_1^{(0)} \mathbf{H}' \Psi_1^{(0)} \rangle = \int \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8} \mathbf{Z}$$

por lo que  $\mathbf{E}_1 \approx \mathbf{E}_1^0 + \mathbf{E}_1^{(1)} = -4 + 1.25 = -2.75$  u.a.,  $\simeq 5.3\%$  de error.

No es precisamente el experimental, pero ya es del orden y eso que sólo hemos empleado el primer término perturbativo.

$$\mathbf{E}_1^{(2)} = -0.1577 \text{ u.a.}, \quad \rightarrow \mathbf{E}_1 \approx -2.9077 \text{ u.a.}$$

De todas formas, la corrección perturbativa es de un valor considerable respecto al sistema no perturbado, por lo que su aplicación en este caso es discutible.

Antes de seguir, repasemos la expresión de la energía, en ella vemos que hay dos términos mono-electrónicos, y otro bielectrónico, y este bielectrónico, que se puede escribir de esta forma, para el caso anterior del estado fundamental:

$$\langle \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2}) \rangle = [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{1}) || \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{1s}(\mathbf{2})] = \mathbf{J}$$

Se denomina integral de Coulomb, se representa por la letra  $\mathbf{J}$ , y tiene una interpretación física muy clara,  $\phi_{1s}^*(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{1}) = |\phi_{1s}(\mathbf{1})|^2$  es la probabilidad de encontrar el electrón en un diferencial de volumen  $d\tau_1$ , y se puede relacionar con la carga asociada a esa región, o densidad electrónica en el punto  $\mathbf{r}_1$ , por otro lado  $\phi_{1s}^*(\mathbf{2})\phi_{1s}(\mathbf{2}) = |\phi_{1s}(\mathbf{2})|^2$  es la carga asociada al elemento de volumen  $d\tau_2$ , por lo que la integral  $\mathbf{J}$  es el valor esperado de la energía potencial de interacción de un electrón en un orbital hidrogenoide  $\phi_{1s}(\mathbf{1})$ , con otro electrón en un orbital  $\phi_{1s}(\mathbf{2})$ , que este caso son el mismo orbital, pero que bien podrían ser distintos:

$$\langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(1)b(2) \rangle = [\langle a(1)a(1) || b(2)b(2) \rangle] = J_{ab}$$

Volviendo sobre la función de onda empleada, vemos que es un producto de funciones de onda mono-electrónicas, es decir, referidas a una sola partícula cada una de ellas. Este tipo de funciones pertenecen al **modelo de partículas independientes**, y se caracterizan porque no aparece en ellas ninguna variable interelectrónica ( $r_{12}$ ).

### 2.1.1. Estados excitados del Helio.

Una nueva cuestión surge si analizamos los estados excitados del helio, y consideramos el modelo de partículas independientes para resolverlo, podemos partir entonces del producto de funciones ortonormales hidrogenoides:

$$\Phi_1 = \phi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(r_1) \phi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(r_2) = a(1)b(2)$$

pero igualmente podemos partir de esta otra:

$$\Phi_2 = \phi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(r_1) \phi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(r_2) = b(1)a(2)$$

ya que a ambas les corresponde la misma energía en el sistema no perturbado.

$$\varepsilon_n^0 = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad \varepsilon_{1s}^0 = -2 \text{ u.a.} \quad \varepsilon_{2s}^0 = \varepsilon_{2p}^0 = -0.5 \text{ u.a.}$$

A estas funciones las denominaremos  $a(1)b(2)$  y  $b(1)a(2)$  respectivamente y las energías para el sistema no perturbado será  $\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0$ .

Para resolver el problema, podemos aplicar la teoría perturbativa para estados degenerados (que no hemos visto en clase), o bien la teoría variacional, y resolver el determinante secular:

$$\Psi(1, 2) = C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2$$

$$\begin{cases} (H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 = 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

tal que

$$H_{11} = \langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle = \int a(1)b(2) \left( h_1^0 + h_2^0 + \frac{1}{r_{12}} \right) a(1)b(2) d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$\int a(1)h_1 a(1) d\tau_1 + \int b(2)h_2 b(2) d\tau_2 + \int a(1)b(2) \frac{1}{r_{12}} a(1)b(2) d\tau_1 d\tau_2$$



$$H_{11} = \varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J_{ab} \quad H_{22} = \varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J_{ab}$$

$$H_{12} = \langle \Phi_1 | H | \Phi_2 \rangle = \int a(1)b(2) \left( h_1^0 + h_2^0 + \frac{1}{r_{12}} \right) a(2)b(1) d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$(\varepsilon_b^0 + \varepsilon_a^0) \int a(1)b(2)a(2)b(1) d\tau_1 d\tau_2 + \int a(1)b(2) \frac{1}{r_{12}} a(2)b(1) d\tau_1 d\tau_2 = K = H_{21}$$

$$J_{1s2s} = 0.4197 \text{ u.a.} \quad K_{1s2s} = 0.0437 \text{ u.a.}$$

$$J_{1s2p} = 0.4855 \text{ u.a.} \quad K_{1s2p} = 0.0342 \text{ u.a.}$$

de esta última integral, el primer término es nulo, ya que los orbitales  $a$  y  $b$  son ortogonales, pero el segundo no tiene por que ser cero, y se denomina integral de intercambio  $K$ , cuya interpretación física no se puede hacer desde un punto de vista clásico, es por lo tanto un término cuántico, es como una corrección de la mecánica cuántica a la integral de Coulomb  $J$ .

$$J \geq 0.0 \quad K \geq 0.0 \quad y \quad J \geq K$$

$$K = \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(2)b(1) \rangle = [a(1)b(1) || a(2)b(2)]$$

El determinante entonces queda como:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} =$$

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J) - E & K \\ K & (\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J) - E \end{vmatrix} = 0$$

y sus soluciones son:

$$(\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - E)^2 - K^2 = 0 \Rightarrow (\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - E + K)(\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - E - K) = 0$$

que con sus correspondientes funciones son:

$$E_+ = \varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J + K \quad \Psi_+(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a(1)b(2) + b(1)a(2))$$

$$E_- = \varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - K \quad \Psi_-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a(1)b(2) - b(1)a(2))$$

- Indistinguibilidad de los electrones.
- $K$  tiene un valor positivo menor que  $J$ .

En primer lugar, aquí tenéis un caso donde la degeneración para las dos distintas funciones de onda del sistema no perturbado ha desaparecido, apareciendo un gap (salto) de energía de  $2K$  entre los dos niveles en el sistema perturbado

Vemos que la función  $\Psi_-$  se hace cero cuando  $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$ , es decir que en ese punto  $\Psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$  y la probabilidad de encontrar los dos electrones juntos es cero, y es un efecto de la mecánica cuántica, que no tiene nada que ver con las cargas del electrón.

Otra característica que quiero que veáis es el hecho de que mientras la función  $\Psi_+$  es **simétrica respecto al intercambio de dos electrones**, la función  $\Psi_-$  es **antisimétrica**:

$$\Psi_+(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[a(1)b(2)+b(1)a(2)] \xleftrightarrow{1 \rightarrow 2} \frac{1}{\sqrt{2}}[a(2)b(1)+b(2)a(1)] = \Psi_+(1, 2)$$

$$\Psi_-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[a(1)b(2)-b(1)a(2)] \xleftrightarrow{1 \rightarrow 2} \frac{1}{\sqrt{2}}[a(2)b(1)-b(2)a(1)] = -\Psi_-(1, 2)$$

## 2.2. Principio de antisimetría de Pauli.



Wolfgang Pauli.

Nacido el 25 April 1900 in Vienna, Austria.

Falleció el 15 Dec 1958 in Zurich, Switzerland

Hasta ahora, tan solo hicimos mención de la existencia de otra propiedad en los electrones, la cual surgía del tratamiento relativista de la Mecánica Cuántica, y que explicaba diversos efectos experimentales, era el **espín electrónico**.

Hemos visto que la función de orden cero para el estado fundamental la podíamos escribir como  $\Psi = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2)$ . Para tener en cuenta el espín, debemos multiplicar la parte espacial por la de espín, y como tenemos el producto de dos electrones, tendremos el producto de dos funciones de espín. Ya que cada electrón tiene dos posibles estados de espín, es decir puede venir descrito por cualquiera de las dos funciones de espín  $\alpha$  o  $\beta$ , tendremos las cuatro posibilidades siguientes:

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

$$\alpha(1)\beta(2)$$

$$\beta(1)\alpha(2)$$

$$\phi_1 = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\phi_2 = \beta(1)\beta(2)$$

$$\phi_3 = \alpha(1)\beta(2)$$

$$\phi_4 = \beta(1)\alpha(2)$$

Pero tenemos conocimiento del momento de espín (modulo y componente z) asociado a cada uno de los electrones, pero el átomo como tal tendrá un momento de espín determinado, que será igualmente una magnitud vectorial. Lógicamente,

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = (s_{x1} + s_{x2})\vec{i} + (s_{y1} + s_{y2})\vec{j} + (s_{z1} + s_{z2})\vec{k}$$

$$S_z = (s_{z1} + s_{z2}) \quad \text{y} \quad [S_z, s_{zi}] = 0$$

luego si conocemos las componentes z de los momentos electrónicos, podemos conocer la componente  $z$  del momento de espín total, que será la suma de las componentes  $z$  de cada electrón, así para la primera función que corresponde a dos espines cuya componente  $m_s = 1/2$ , la componente total será la suma de sus proyecciones  $M_s = 1$ ; la segunda función corresponde al caso contrario  $m_s = -1/2$  para las dos funciones y  $M_s = -1$ , y las otras dos tendrán un  $m_s = 1/2$  y  $m_s = -1/2$ , por lo que  $M_s = 0$  en ambos casos. Pero estas dos funciones aplicadas por separado a dos electrones los haría distinguibles, por lo que es preciso aplicar como función de espín una combinación lineal de ellas.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)]$$

Además está el motivo de que las funciones  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son también funciones propias de  $S^2$ , mientras que las  $\phi_3$  y  $\phi_4$  no lo son, pudiendo obtenerse funciones propias de  $S^2$  si se combinan, tal y como veréis en el siguiente problema: (Ver problema 2.6).

Bien, tenemos así cuatro posibles funciones de espín para dos electrones:

función	$M_S$	$S$
$\alpha(1)\alpha(2)$	1	1
$\beta(1)\beta(2)$	-1	1
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$	0	1
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	0	0

de las cuales las tres primeras son simétricas respecto a la permutación de los dos electrones, y son funciones propias de  $S^2$  con valor propio  $S = 1$ , y de  $S_z$  con  $M_S = 1, 0, -1$  respectivamente, y la cuarta función es antisimétrica y también es función propia de  $S^2$  y  $S_z$ , con valores propios  $S = 0$  y  $M_S = 0$ , como el lógico.

Las funciones totales para un sistema de dos electrones, como es el He, serán las formadas por el producto de las funciones espaciales por las de espín, pero tenemos un requisito, que es el que impone el **principio de antisimetría de Pauli**, el cual dice: **La función de onda total de un conjunto de electrones (fermiones), debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de cualquier par de electrones.**

Esto implica que si tenemos una parte espacial simétrica, la parte de espín debe ser antisimétrica y viceversa. Y ahora ya podemos construir la función del estado fundamental y del estado excitado, cuya energía conocemos al igual que su parte espacial.

Estado fundamental:

$$\Psi = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Estado excitado de menor energía :

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)] \begin{vmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{vmatrix}$$

Estado excitado de mayor energía :

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) + b(1)a(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Vemos que de la segunda función espacial tendré tres estados distintos, pero todos con la misma energía, siempre que no introduzca en el H términos que involucren al espín.

Una consecuencia de este principio de antisimetría es el **principio de exclusión de Pauli**: En *un sistema no pueden existir dos electrones con el mismo conjunto de números cuánticos*. Es decir que tengan la misma parte espacial y de espín., ya que si tenemos:

$$\Psi = \dots \phi_{n_i l_i m_i m_{s_i}}(\mathbf{r}_i) \dots \phi_{n_j l_j m_j m_{s_j}}(\mathbf{r}_j) \dots \xrightarrow{i \leftrightarrow j} \Psi$$

entonces esa función es simétrica respecto al intercambio del electrón  $i$  por el  $j$ .

Otra consecuencia es que el número de electrones que pueden tener la misma parte espacial, es decir que están definidos por un orbital que se caracteriza por sus números cuánticos  $n, l, m_l$ , es como máximo de dos, y además si hay dos, estos deben tener espines opuestos.

### 2.2.1. Determinantes de Slater.

Entonces, ya puedo escribir la función de onda completa para el estado fundamental como

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2))$$

o lo que es lo mismo en forma determinantal:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(1)\beta(1) \\ \phi_{1s}(2)\alpha(2) & \phi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) \\ \phi_1^\alpha(2) & \phi_1^\beta(2) \end{vmatrix}$$

Además, al producto de un orbital, o parte espacial por la función de espín se le denomina **espín-orbital**, y a la función escrita con estos espín-orbitales en la forma anterior se la denomina **determinantes de Slater**, y por las reglas de los determinantes, se puede comprobar el anterior principio de exclusión.



John Clark Slater (1900-1976)  
Nacido en 1900 Oak Park, Illinois, USA.

En general para un sistema de  $N$  electrones la función de onda antisimetrizada se escribirá, en término de espín orbitales, de la siguiente forma:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{1/2} |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n)|$$

Cuando tenemos un número par de electrones, puede darse el caso de que todos estén apareados, con lo que puedo describir el sistema con la mitad de funciones espaciales, ya que los espín orbitales se pueden agrupar en dos:

y entonces tendré:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{1/2} |\phi_1(1)\overline{\phi_1(2)}\dots\phi_{n/2}(n-1)\overline{\phi_{n/2}(n)}|$$

A un sistema así se le denomina de **capa cerrada**.

Funciones multideterminantales, p.e. la del triplete del helio excitado:

$$\begin{aligned} \Psi_-(1, 2) &= \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} [\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{2s}(2)\phi_{1s}(1)] \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = \\ &= \frac{1}{2!} [\phi_{1s}^\alpha(1)\phi_{2s}^\beta(2) - \phi_{2s}^\alpha(1)\phi_{1s}^\beta(2) + \phi_{1s}^\beta(1)\phi_{2s}^\alpha(2) - \phi_{2s}^\beta(1)\phi_{1s}^\alpha(2)] = \\ &= \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} [\phi_{1s}^\alpha(1)\phi_{2s}^\beta(2) - \phi_{2s}^\beta(1)\phi_{1s}^\alpha(2) + \phi_{1s}^\beta(1)\phi_{2s}^\alpha(2) - \phi_{2s}^\alpha(1)\phi_{1s}^\beta(2)] = \\ &= \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} \left( \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} \begin{vmatrix} \phi_{1s}^\alpha(1) & \phi_{2s}^\beta(1) \\ \phi_{1s}^\alpha(2) & \phi_{2s}^\beta(2) \end{vmatrix} + \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} \begin{vmatrix} \phi_{1s}^\beta(1) & \phi_{2s}^\alpha(1) \\ \phi_{1s}^\beta(2) & \phi_{2s}^\alpha(2) \end{vmatrix} \right) \end{aligned}$$

## 2.3. Átomos polielectrónicos

### 2.3.1. Hamiltoniano multi-electrónico

Para un sistema atómico de muchos electrones, el hamiltoniano electrostático se escribe como:

$$H = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{ij}^{n-1} \sum_{>i}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n h_i^0 + \sum_i^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Y ya hemos dicho que no existen soluciones analíticas al problema por lo que se han de buscar soluciones numéricas aproximadas.

### 2.3.2. El modelo Hartree-Fock.

Hartree fue el que introdujo un método muy original, que posteriormente modificarían Fock y Slater para introducir los términos de intercambio, o la consideración de las funciones antisimétricas, dando lugar al método Hartree-Fock.



Douglas Rayner Hartree.

Nació el 27 March 1897 en Cambridge, Cambridgeshire, England.

Falleció el 12 Feb 1958 en Cambridge.

Hartree, en primer lugar, intenta obtener un operador mono-electrónico, ya que parte de funciones que son producto de funciones mono-electrónicas,

$$\Psi = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n)$$

que no tienen por que ser funciones hidrogenoides (en general son combinaciones de funciones de Slater o gaussianas) e introduce el modelo de **nube de carga** para el orbital atómico (*distribución de carga, densidad de carga*, es decir, para el electrón definido por un orbital  $\phi_j$ , considera que se comporta como si tuviésemos una carga distribuida en el espacio de acuerdo con la probabilidad de encontrar el electrón, que será :

$$dq_j = \phi_j^*(r)\phi_j(r)d\tau$$

$$\rho_j = \int \phi_j^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Así, la energía potencial del electrón **i** en el campo del **j** será

$$E_{p_i}^j = \int_V \frac{\phi_j(r_j)\phi_j(r_j)}{r_{ij}} d\tau_j = V_{ij}^{effect}$$

y si tenemos el caso de un electrón (i) que se mueve en el campo de muchos electrones, habrá un potencial efectivo:

$$V_i^{effect} = \sum_{j \neq i}^n \int \frac{\phi_j \phi_j}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j = \sum_{j \neq i}^n \hat{J}_j(\vec{r}_i)$$

Construyo así un nuevo hamiltoniano  $H^H$ :

$$H^H = \sum_{i=1}^n h_i \quad / h_i = h_i^0 + V_i^{effect} = h_i^0 + \sum_{j \neq i}^n \hat{J}_j(\vec{r}_i)$$

$$h_i^0 = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$$

que no es el real del sistema, pero tiene la ventaja respecto al no perturbado  $H^0$  de que considera de algún modo las repulsiones interelectrónicas. Además, podemos escribir,

$$\Psi^H = \prod_{i=1}^n \phi_i$$

con lo que puedo desglosar el problema de  $\mathbf{n}$  electrones en  $\mathbf{n}$  problemas de 1 electrón:

$$\{h_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i\} \quad E^H = \sum_{i=1}^n \epsilon_i$$

Que en principio podríamos resolver. (Recordad que habitualmente se conoce  $h_i$  y se pueden obtener  $\phi_i$  y  $\epsilon_i$ ).

### 2.3.3. Método SCF.

El problema estriba en que debo conocer la función de onda  $\phi_i$  para tener el  $H^H$  definido y resolver la ecuación secular, para obtener  $\epsilon_i$  y  $\phi_i$ .

Para ello se utiliza un potente método matemático denominado SCF (Self-consistent-field). Se parte de un conjunto de funciones aleatorias,  $\{\phi_i^{[0]}\}$  y así construyo unos operadores  $J_i^{[0]}$ , después  $h_i^{[0]}$  y resuelvo el anterior conjunto de ecuaciones

$$h_i^{[0]} \phi_i^{[1]} = \epsilon_i^{[1]} \phi_i^{[1]}$$

el resultado son los autovalores y las autofunciones de orden uno, con estas funciones vuelvo a hacer lo mismo que con las de orden cero y llego a otro resultado de orden dos, y así se continua sucesivamente hasta llegar a que :

$$h_i^{[n]} \phi_i^{[n+1]} = \epsilon_i^{[n+1]} \phi_i^{[n+1]} \quad \text{en que}$$

$$\phi_i^{[n+1]} \cong \phi_i^{[n]} \quad \text{y} \quad \epsilon_i^{[n+1]} = \epsilon_i^{[n]}$$

con lo que se ha logrado la auto-consistencia, y tendremos los resultados finales

:

$$\{\phi_i^{SCF}\} \{\epsilon_i^{SCF}\} \quad \text{Self Consistent Field}$$

### 2.3.4. Aproximación L.C.A.O. (C.L.O.A.).

Hemos pasado por alto la resolución del conjunto de ecuaciones de autovalores:

$$h_i^{[n]} \phi_i^{[n+1]} = \epsilon_i^{[n+1]} \phi_i^{[n+1]}$$

Es aquí donde generalmente se emplea el método variacional:

Se construyen los O.A.s como combinación lineal de un conjunto de funciones bien definidas, que se denominan habitualmente **funciones de base**,  $\{\chi_k\}$ :

$$\phi_i^{[0]} = \sum_k C_{ik}^{[0]} \chi_k$$

(Aproximación C.L.O.A. o LCAO), con lo que se llega a las ecuaciones variacionales, siguiendo el esquema, ya visto, de Rayleigh-Ritz:

$$\left\{ \sum_k^n [(H_{ik} - S_{ik}\epsilon)C_{ik}] = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n \right\}$$

donde  $C_{ik}$  son los parámetros variacionales a optimizar, y cuya solución no trivial pasa por la solución del **determinante secular**:

$$| H_{ik} - \epsilon S_{ik} | = 0$$

Claro que para que todo esto converja, hemos de buscar un buen punto de partida,  $\{\phi_i^{[0]}\}$ , es decir, ese punto de partida debe estar razonablemente próximo al exacto, es así como surge la hipótesis adicional de Hartree, que es la de suponer que el potencial efectivo tienen simetría esférica, por lo que sólo depende de  $r$  (distancia al núcleo), y así empleamos funciones del tipo

$$\phi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

Como parte angular podemos tomar los ya conocidos armónicos esféricos, y solo queda la parte radial para la que se puede utilizar cualquier tipo de las funciones de base que después veremos.

### 2.3.5. Ventajas, inconvenientes y soluciones.

**Ventajas:**

- Tienen sentido hablar de un orbital atómico como función asociada a un electrón.
- Estamos considerando de una forma razonable, la repulsión de los electrones entre sí (aunque no de forma exacta).
- Proporciona resultados mejores que los vistos hasta ahora.



**Inconvenientes:**

- El más importante es que no introduce exactamente la interacción interelectrónica, y el potencial de campo central no es real. Las repulsiones entre electrones las trata como un promedio, con lo que dos electrones tienen una cierta probabilidad de estar en la misma posición (cosa no factible ya que la repulsión coulombiana sería infinito).
- Otro inconveniente es que con la función de Hartree se asocia un electrón  $i$  al orbital  $\phi_i$ , pero los electrones son partículas indistinguibles, y cualquier electrón puede estar bien definido por cualquiera de los orbitales atómicos.

**2.3.6. Solución Hartree-Fock**

La solución a esto la dan Fock y Slater, simplemente tomando la función de onda de Slater, en la cual las partículas (los electrones) ya son indistinguibles.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} | \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n) |$$

La expresión de la energía para un sistema de capa cerrada, definido por la función:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} | \phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4) \dots \phi_{n/2}(n-1)\bar{\phi}_{n/2}(n) |$$

viene dada por :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = 2 \sum_{i=1}^m \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij})$$

siendo

$$\epsilon_i^0 = \langle \phi_i(\mu) | h_\mu^0 | \phi_i(\mu) \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\mu)\phi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi_i(\mu)\phi_j(\nu) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\mu)\phi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi_j(\mu)\phi_i(\nu) \rangle$$

además, se tiene que :

$$0 < K_{ij} \leq J_{ij}$$

Aparece de nuevo el término  $K_{ij}$ , ya conocido por nosotros pues surgió al introducir la condición de indistinguibilidad para dos electrones en el estado excitado del helio, y como recordareis se denomina **integral de intercambio**.

De nuevo, es preciso conocer los  $\{\phi_i\}$  para calcular la energía.

En este caso, la función de prueba es un producto de orbitales atómicos, construidos como combinación de un conjunto de funciones de base. Si aplicamos el método variacional ( $\frac{\partial E}{\partial \phi_i} = 0$ ), para lo que se suele utilizar un conjunto de funciones de partida (funciones de base) tal que  $\phi_i = \sum_{k=1}^l C_{ik} \chi_k$ , de forma que se mantenga la restricción de que los orbitales sean ortonormales (multiplicadores de Lagrange), se llega a un conjunto de ecuaciones de pseudo-autovalores mono-electrónicas:

$$\{F_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i\}$$

siendo  $F_i$  el **operador de Fock**:

$$F_i = h_i^0 + \sum_{j=1}^{n/2} \left( 2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right)$$

tal que

$$h_i^0 = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$$

$$\hat{J}_j(i) \phi_i(\mu) = \phi_i(\mu) \int \frac{\phi_j(1) \phi_j(1)}{r_{\mu 1}} d\mathbf{r}_1$$

$$\hat{K}_j(i) \phi_i(\mu) = \phi_j(\mu) \int \frac{\phi_j(1) \phi_i(1)}{r_{\mu 1}} d\mathbf{r}_1$$

y  $\epsilon_i$  es la energía *HF* del orbital *i*-ésimo, que vale:

$$\epsilon_i = \langle \phi_i F \phi_i \rangle = \epsilon_i^0 + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Podemos escribir, dado el valor anterior de la energía:

$$\mathbf{E} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) = \sum_{i=1}^{n/2} (\epsilon_i + \epsilon_i^0)$$

Lo que nos dice que la energía total es la suma de los autovalores *HF* y las energías de interacción de los electrones con el núcleo (considerando que cada electrón está descrito por orbital SCF).

Por ejemplo, para el Berilio, con una base mínima,  $E_{HF} = -14.35188$  u.a., y

$$\epsilon_1 = -4.48399 \quad \epsilon_1^0 = -7.89762 \quad \epsilon_2 = -0.25404 \quad \epsilon_2^0 = -1.71623 \text{ u.a.}$$

$$E = 2\epsilon_1^0 + 2\epsilon_2^0 + J_{11} + J_{22} + 2(2J_{12} - K_{12}) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_1^0 + \epsilon_2^0$$

## 2.4. Funciones de Base.

Antes de acabar, quiero aprovechar para indicaros la idea de **funciones de base**. Daros cuenta de que al elegir las funciones de partida, tan solo les pedimos que estén bien condicionadas, no que sean funciones propias de ningún hamiltoniano

en concreto. Bueno, pues a este conjunto de funciones que tomamos para construir la función de prueba para nuestro sistema es lo que se denomina **Conjunto de funciones de base**.

El método variacional es un tipo de cálculo muy empleado en Química Cuántica, y los conjuntos de funciones de Base que se utilizan son usualmente los armónicos esféricos multiplicados por una parte radial, la cual suele ser de los siguientes tipos:

1. Parte radial de las funciones **hidrogenoides**:

$$r^l \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{n} \right) e^{-Zr/n}$$

Tienen la característica de que son *ortogonales*, pero también presentan una muy *lenta convergencia*, es decir es preciso un conjunto muy amplio de funciones de base para poder obtener una función de onda apropiada para sistemas atómicos o moleculares de más de un electrón.

2. Funciones de **Laguerre**:

$$r^l \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1} (2\alpha + r) e^{-\alpha r}$$

Donde  $\alpha$  es un *parámetro variacional*. Son en todo lo demás completamente similares a las anteriores.

3. Funciones de tipo **Slater** (STO, o *Slater Type Orbitals*):

$$r^{n-1} e^{-\alpha r}$$

De nuevo  $\alpha$  es un parámetro que se puede determinar bien por las reglas de Slater, bien de forma variacional. Son muy parecidas a las hidrogenoides (las *1s*, *2p* y *3d* son iguales, cuando utilizamos  $\alpha = 1$ ) Estas funciones presentan una *convergencia muy rápida*, pero tienen la contrapartida de que *no son ortogonales* y las integrales bielectrónicas son complicadas de resolver (sobre todo las de más de un centro), por lo que no han sido muy utilizadas hasta ahora.

4. Funciones de tipo **Gaussianas** (GTO o *Gaussian Type Orbitals*):

$$r^{n-1} e^{-\alpha r^2}$$

Aquí el parámetro  $\alpha$  se determina variacionalmente.

Difieren más de las hidrogenoides que las Slater, presentando problemas mayores en el origen y a largas distancias, lo que hace necesario la utilización de mayores conjuntos de funciones de base.

Presentan sin embargo unas características que hacen que su uso sea más simple y ventajoso a la hora de efectuar integrales bielectrónicas multi-céntricas, por lo que son las más utilizadas en la actualidad.

Dada su deficiencia para aproximar orbitales atómicos, se suelen utilizar combinaciones de un mismo tipo para formar una gaussiana contraída:

$$\Phi^{CGTO} = \sum_{j=1}^L C_j g_j^{GTO}$$

(Ver la dirección de *Environmental Molecular Sciences Laboratory*: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>)

Como ya indicamos, la solución final depende del conjunto de funciones de base, el cual ha de tener, al menos, un número de funciones igual al de orbitales que necesitemos (**Base mínima**). Sin embargo, podemos aumentar el conjunto de funciones de base (**bases extendidas**), en principio, lo mejor sería usar un conjunto infinito, con lo que los orbitales que obtengamos, y la función total, serán mejores (más próximos a los exactos).

También, junto a los orbitales **ocupados**, nos aparecerán otros orbitales cuya energía será mayor y que no estarán ocupados por electrones. Son los orbitales **virtuales**.

Recordad que en el operador de Fock sólo aparecen los orbitales ocupados, no los virtuales.

La mejora en la función y en la energía, no es lineal con el número de funciones de base, y así llega un momento que dicha mejora deja de ser perceptible, y se dice que tenemos la solución Hartree-Fock límite o que el conjunto de funciones de base es **HF límite**.

## 2.5. Teorema de Koopmans.

La función de capa cerrada considerada, tal y como hemos visto es de la forma:

$$\Psi(2m) = \frac{1}{\sqrt{(2m)!}} | \phi_1(1)\overline{\phi_1}(2)\phi_2(3)\overline{\phi_2}(4) \dots \phi_m(2m-1)\overline{\phi_m}(2m) |$$

y su energía :

$$E = \sum_{i=1}^m (\epsilon_i + \epsilon_i^0)$$

Consideremos ahora el mismo sistema al que le quitamos un electrón, su función se puede aproximar como:

$$\Psi^+(2m-1) = \frac{1}{\sqrt{(2m-1)!}} | \phi_1(1)\overline{\phi_1}(2)\phi_2(3)\overline{\phi_2}(4) \dots \phi_m(2m-1) |$$

entonces, su energía nos vendrá dada por

$$E^+ \cong \sum_{i=1}^m (\epsilon_i + \epsilon_i^0) - \epsilon_m \quad E^- \cong \sum_{i=1}^m (\epsilon_i + \epsilon_i^0) + \epsilon_{m+1}$$

Así pues, el potencial de ionización (*energía necesaria para quitarle un electrón*:  $Z + PI \rightarrow Z^+ + e^-$ ) vendrá dado por la diferencia entre  $E^+$  y  $E$ .

$$PI = E^+ - E = -\epsilon_m$$

Igualmente la Electroafinidad (*Energía que nos proporciona cuando toma un electrón*:  $Z + e^- \rightarrow Z^- + EA$ ), será:

$$EA = E - E^- = -\epsilon_{m+1}$$

El teorema de Koopmans presenta una expresión matemática, pero se suele expresar prácticamente, en el sentido de que si  $\phi_m$  es el orbital ocupado de más alta energía, entonces  $-\epsilon_m$  será aproximadamente el primer potencial de ionización del sistema.

$$E^+ - E = -\epsilon_m$$

Todo esto se puede aplicar a electroafinidades, sin más que considerar el caso de tener el sistema con un electrón más, pero el problema es que la definición del orbital *HF* que sigue al más alto energéticamente que esté ocupado no suele ser muy buena, y los resultados no son tan buenos como para los P.I.

P.e., para el *Na*, el P.I. es de 0.189 u.a., y la energía del orbital 3s HF es de -0.182 u.a., es decir tan solo da un error del 1.6 %. En otros casos es mayor, lo cual es lógico, ya que en esta aproximación el resto de los orbitales no se deforman, se mantienen congelados, cuando quitamos un electrón.

<b>PI del Na (u.a.):</b>	1s	2s	2p	3s	<b>EA del Na (u.a.):</b>	
Exp.	53.84	9.708	1.738	0.189	Exp.	0.0201
Teor.Koopmans	40.48	2.80	1.52	0.182	Teor.Koopmans	-0.0168
Teor.(HF)				0.182	Teor.(HF)	-0.0017

<b>PI del Ne (u.a.):</b>	2p	<b>Atomo de F (u.a.):</b>	PI	EA
Exp.	0.793	Exp.	0.6402	0.1250
Teor.Koopmans	0.850	Teor.Koopmans	0.2389	-0.4189
Teor.(HF)	0.729	Teor.(HF)	0.5776	0.04372

```
*****
Gaussian 86: VAX-VMS-G86RevC 30-Apr-1986
VAX-UV2 VMS-4.2 Thu 3-DEC-1992
*****
```

```
-----
# RHF
-----
```

```
-----
Atomo de Neon . Base minima (PI(exp) = 21.56 eV) E(HFlim)= -128.5470 u.a.)
-----
```

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

Ne

Standard basis: STO-3G (S, S=P, 5D, 7F)

5 basis functions 15 primitive gaussians  
5 alpha electrons 5 beta electrons

PROJECTED INDO GUESS.

RHF CLOSED SHELL SCF.

REQUESTED CONVERGENCE ON DENSITY MATRIX 0.1000D-08 WITHIN 64 CYCLES.

SCF DONE: E(RHF) = -126.604525089 A.U. AFTER 2 CYCLES  
CONVG = 0.1673E-16 -V/T = 2.0083

MOLECULAR ORBITAL COEFFICIENTS

		1	2	3	4	5
EIGENVALUES --		-32.21252	-1.70610	-0.54305	-0.54305	-0.54305
1 1 Ne 1S		0.99501	-0.26941	0.00000	0.00000	0.00000
2 2S		0.01978	1.03065	0.00000	0.00000	0.00000
3 2PX		0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
4 2PY		0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
5 2PZ		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000

Time used:

IO time 0 days 0 hours 0 minutes 53.3 seconds.  
CPU time 0 days 0 hours 0 minutes 58.1 seconds.  
TOT time 0 days 0 hours 1 minutes 51.3 seconds.

```
*****
Gaussian 92: DEC-AXP-VMS-G92/DFT-RevF.3 26-Nov-1993
              10-Feb-1995
*****
```

```
-----
# RHF
-----
```

```
-----
Atomo de Neon . Base amplia
-----
```

```
Standard basis: 6-311G(D) (S, S=P, 5D, 7F)
```

```
18 basis functions      31 primitive gaussians
 5 alpha electrons      5 beta electrons
```

```
RHF CLOSED SHELL SCF.
```

```
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08 within 64 cycles.
```

```
SCF Done: E(RHF) = -128.522553054 A.U. after 7 cycles
           Convg = 0.3967D-09 -V/T = 1.9997
```

```
Alpha occ. eigenvalues -- -32.75996 -1.91944 -0.84153 -0.84153 -0.84153
Alpha virt. eigenvalues -- 1.40969 1.40969 1.40969 1.59055 5.41120
Alpha virt. eigenvalues -- 5.41120 5.41120 5.41120 5.41120 8.09558
Alpha virt. eigenvalues -- 8.09558 8.09558 86.87307
```

#### Molecular Orbital Coefficients

		1	2	3	4	5
EIGENVALUES	--	-32.75996	-1.91944	-0.84153	-0.84153	-0.84153
1 1	Ne 1S	0.54444	-0.12866	0.00000	0.00000	0.00000
2	2S	0.47572	-0.21737	0.00000	0.00000	0.00000
3	2PX	0.00000	0.00000	0.31688	0.06065	-0.06296
4	2PY	0.00000	0.00000	-0.01534	0.27164	0.18448
5	2PZ	0.00000	0.00000	0.08606	-0.17490	0.26469
6	3S	0.00629	0.66294	0.00000	0.00000	0.00000
7	3PX	0.00000	0.00000	0.46551	0.08909	-0.09248
8	3PY	0.00000	0.00000	-0.02253	0.39905	0.27100
9	3PZ	0.00000	0.00000	0.12642	-0.25693	0.38884
10	4S	-0.00028	0.46452	0.00000	0.00000	0.00000
11	4PX	0.00000	0.00000	0.39981	0.07652	-0.07943
12	4PY	0.00000	0.00000	-0.01935	0.34273	0.23275
13	4PZ	0.00000	0.00000	0.10858	-0.22066	0.33396
14	D 0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15	D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16	D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17	D+2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18	D-2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

```
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 12.6 seconds.
```

$E_{HF-lim} = -128.5470 \text{ u.a.}$

## 2.6. El sistema periódico

Cuando obtenemos la función de onda de un átomo polielectrónico, por el método Hartree-Fock, partimos de un conjunto  $\mathbf{n}$  de funciones de base  $\{\chi_k\}_n$  y obtenemos un conjunto de  $\mathbf{n}$  orbitales atómicos  $\{\phi_i\}_n$ .

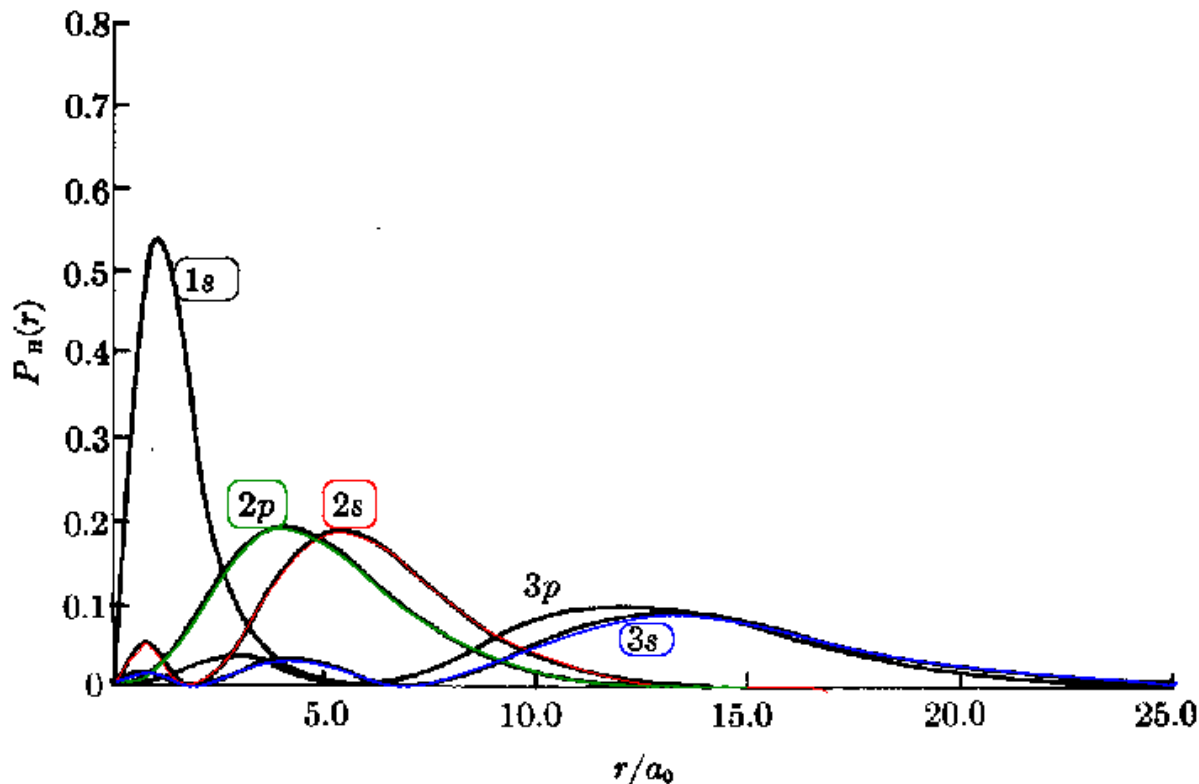
Estos orbitales se van a poder asociar con los orbitales hidrogenoides ya vistos (de hecho, podríamos tomar como función de partida el producto de dichos orbitales hidrogenoides) (Con la parte angular análoga y la radial modulada), y se denominarán como tales: **1s**, **2s**, **2p**, **3s**, **3p**, **3d**, ... **nl**.

Podremos calcular la función de densidad electrónica radial (es de simetría esférica)  $P(r)$  tal que su integral en todo el espacio me proporcione la densidad electrónica:

$$\begin{aligned} \rho &= \int_V \phi^* \phi d\vec{r} = \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr \int_{\theta=0}^\pi \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \\ &= \int_0^\infty P(r) dr = 1 \end{aligned}$$

Que es la **función de distribución radial** para cada uno de los orbitales atómicos, y representa la probabilidad de encontrar el electrón entre  $\vec{r}$  y  $\vec{r} + d\vec{r}$  para cualquier  $\theta$  y  $\varphi$ , es decir encontrar el electrón en la capa esférica centrada en el origen de radio interior  $r$  y exterior  $r + dr$ .

En la siguiente figura vemos la representación de dicha distribución para un átomo hidrogenoide (con  $Z=1$ ) descrito por las distintas funciones **1s** a **3p**.



(Ver como el número de nodos es  $n - l - 1$ ).

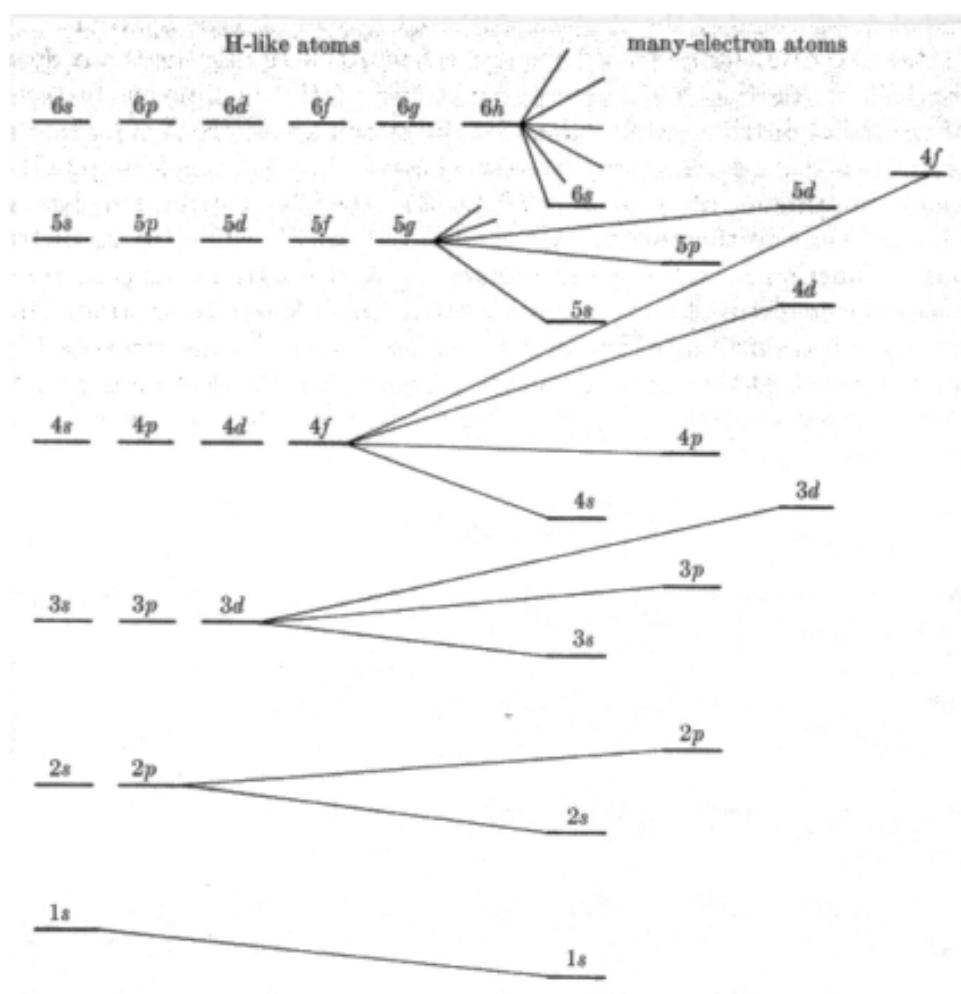
En una práctica buscaremos la distancia al núcleo en la cual se encuentra el 99%



de la densidad electrónica, y lo relacionaremos con el radio atómico<sup>1</sup>.

De estos orbitales atómicos, sólo estarán **llenos** u **ocupados** aquellos de menor energía precisos para describir al conjunto de electrones del átomo, es decir los electrones estarán **ocupando** los descritos por aquellos orbitales de mínima energía (cuanto menor sea su energía mas estable es el sistema). Así, si tenemos **2m** electrones, y es un sistema capa cerrada, sólo estarán doblemente ocupados los **m** orbitales de menor energía. (Principio de Aufbau).

¿Cual será el orden energético de estos orbitales?, pues será similar al existente en los átomos hidrogenoides, pero con ciertas salvedades. Antes la energía sólo dependía del número cuántico  $n$ , y los orbitales **2p** y **2s** estaban degenerados. Ahora, al existir electrones en las capas internas (**1s** en este caso), los electrones **2s** y **2p** van a sufrir un distinto apantallamiento de la carga nuclear, en relación a la penetración (la forma) de dichos orbitales atómicos, lo que va a hacer que el orbital **2s** sea más estable que los **2p**. Y esto es ampliable a cualquier otro  $n$ . Claro está, que a medida que  $n$  aumenta, esas diferencias energéticas son menores.



( Ver la Fig 4.9 de *Atoms&Molecules*, M. Karplus y R.M. Porter, Benjamin (1970)).

<sup>1</sup>Radios atómicos experimentales hay varios, depende de como se midan (en cristales, moléculas o compuestos de van der Waals) Ver, por ejemplo: wikipedia y WebElements: Periodic Table.

Bien, pues vamos a denominar **configuración** electrónica de un átomo a la descripción del número de electrones y su localización en los orbitales atómicos.

Por ejemplo, para el Helio:

Estado fundamental:  $1s^2$   
 Primer estado excitado :  $1s^1 2s^1$

$$\begin{aligned} E_T &= \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + J - K \\ E_S &= \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + J + K \end{aligned}$$

Segundo estado excitado:  $2s^2$

En algunos casos, (p.e. el estado fundamental) esto es suficiente para describir el estado de un átomo, pero en otros no (p.e. el primer estado excitado, donde nosotros vimos cuatro y de diferente energía).

Para identificar estos estados es por lo que echaremos mano de unas propiedades que tienen los átomos, y son sus valores propios de los operadores  $L^2$  y  $S^2$ .

## 2.7. Configuraciones - términos - niveles - estados.

Hasta ahora no nos hemos vuelto a referir a la otra magnitud que nos interesó mucho, el momento angular orbital de los electrones,  $\vec{L}$ . Ahora el átomo tiene varios electrones, cada cual con su momento orbital  $\vec{l}_i$ , por lo que el momento angular orbital total del átomo será la suma vectorial de esos momentos  $\vec{l}_i$ :

$$\vec{L} = \sum_i^n \vec{l}_i$$

tal que

$$\vec{L} = \left( \sum_i^n l_{xi} \right) \vec{i} + \left( \sum_i^n l_{yi} \right) \vec{j} + \left( \sum_i^n l_{zi} \right) \vec{k}$$

por lo que

$$L_z = \sum_i^n l_{zi} \quad \text{y lógicamente : } [L_z, l_{zi}] = 0$$

es decir puedo conocer la componente z del momento angular orbital total del sistema conociendo la de los electrones. Por otra parte  $l_i^2$  conmuta con cualquiera de sus componentes, y  $L^2$  se puede expresar como combinación de estos conjuntos, por lo que se puede demostrar que  $[L^2, l_i^2] = 0$ , lo que quiere decir que se pueden determinar simultáneamente, y además, se respetan las mismas reglas:

$$L^2 \Psi = L(L+1) \hbar^2 \Psi \quad L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$L_z \Psi = M_L \hbar \Psi \quad / -L \leq M_L \leq L$$

Es evidente que  $L$  debe ser entero y positivo, y además, el valor que puede tener es:  $\sum_i^n l_i, \sum_i^n l_i - 1, \dots \geq 0$

luego el valor máximo que puede alcanzar es  $\sum_i^n l_i$ , ya que:

$$-L \leq M_L \leq L \text{ y } M_L = \sum_i^n m_{li} \text{ y siempre } m_{li} \leq l_i$$

$$\text{Solo si } |m_{li}| = l_i \Rightarrow |M_L| = \sum_i^n l_i \Rightarrow L = |M_L|$$

Por otra parte tenemos el espín total, del que ya hemos hablado, y así un estado de un átomo tiene de MULTIPLICIDAD el valor  $2S+1$ , siendo  $S$  el número cuántico resultante de espín. Así, para  $S=0$ , la multiplicidad es 1, por lo que se dice que es un estado SINGLETE, por ejemplo el estado fundamental, y esto quiere decir que tan solo se puede dar un estado con la parte espacial. Cuando  $S=1$ , la multiplicidad es tres y tendremos TRIPLETES, que quiere decir que tenemos tres estados con la misma parte espacial, y por lo tanto con la misma energía ya que el  $H$  depende solo de la parte espacial, por ejemplo el estado excitado de más baja energía del He. Cuando  $S=1/2$  ( que puede ser), tendremos multiplicidad dos, un DOBLETE, es el caso de un electrón en la última capa, que puede tener un espín  $\alpha$  o  $\beta$ .

Y van a ser estos dos valores, los de  $L$  y los de  $S$  los que nos ayuden a describir los **términos atómicos** (*Estados de un átomo para una configuración dada, con un mismo valor de  $L$  y  $S$* ) así para  $L=0$ , se denomina  $S$ , los que tengan  $L=1 \rightarrow P$ ,  $L=2 \rightarrow D$ ,  $L=3 \rightarrow F$ , ..., y en el ángulo superior izquierdo se escribe la multiplicidad del término, que como sabéis es  $2S+1$ , p.e.:

$$^{2S+1}L.$$

(Van a estar relacionados con la energía electrostática).

Para el átomo de He, su **configuración**, o *descripción del número de electrones y su localización en los orbitales atómicos*, para el estado fundamental será  $1s^2$ , y podrá tener:

$$\begin{array}{cccccc|l} m_{l1} & m_{l2} & m_{s1} & m_{s2} & M_L & M_S & \\ \hline 0 & 0 & 1/2 & -1/2 & 0 & 0 & \Rightarrow L=0, S=0 \Rightarrow ^1S \end{array}$$

luego solo podrá tener un término :  $^1S$ .

La configuración del primer estado excitado será  $1s^1 2s^1$  y ahora tenemos  $n_1 \neq n_2$ , son dos electrones *no equivalentes* por lo que se simplifica la obtención de  $L$  y  $S$ , ya que al estar relacionados con modulos de vectores, se pueden obtener como:  $l_1 + l_2 \dots |l_1 - l_2|$  y  $s_1 + s_2 \dots |s_1 - s_2|$ , variando de unidad en unidad, pero vamos a hacerlo con un esquema que sirve para cualquier caso:

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_L$	$M_S$	
0	0	1/2	1/2	0	1	$L = 0$
0	0	1/2	-1/2	0	0	$S = 0 \Rightarrow {}^1\text{S}$
0	0	-1/2	1/2	0	0	$S = 1 \Rightarrow {}^3\text{S}$
0	0	-1/2	-1/2	0	-1	

por lo que podremos tener cuatro funciones de onda que se pueden agrupar en dos términos :  ${}^3\text{S}$ ,  ${}^1\text{S}$ . (Los dos estados energéticos que obtuvisteis con el hamiltoniano electrostático para el Helio en su primer estado excitado).

Si ahora consideramos cualquier **sistema capa cerrada**, como el Ne, podéis comprobar que únicamente se puede tener un término y que es  ${}^1\text{S}$ . Es decir el conjunto de electrones que forman una capa cerrada contribuyen con  $L = 0$  y  $S = 0$ .

Pasemos ahora a cualquier otro átomo, p.e. el carbono: la configuración del estado fundamental es  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Sabemos que las capas cerradas van a contribuir con  $M_L = 0$  y  $M_S = 0$ , por lo que tan solo debemos considerar los electrones que aparezcan en las capas incompletas que son los dos electrones del orbital  $p$

Para los electrones que difieren en el valor de  $n$  o de  $l$  o de ambos, no hay que preocuparse del principio de exclusión de Pauli, pero en los otros casos deben tenerse en cuenta las restricciones que impone y, por supuesto, la indistinguibilidad de los electrones:

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_L$	$M_S$	
1	1	1/2	-1/2	2	0	$L = 2, S = 0$
1	0	1/2	1/2	1	1	$M_L = 2, 1, 0, -1, -2$
1	0	1/2	-1/2	1	0	$M_S = 0 \Rightarrow {}^1\text{D}$
1	0	-1/2	1/2	1	0	
1	0	-1/2	-1/2	1	-1	$L = 1, S = 1$
1	-1	1/2	1/2	0	1	$M_L = 1, 0, -1, M_S = 1, 0, -1 \Rightarrow {}^3\text{P}$
1	-1	1/2	-1/2	0	0	
1	-1	-1/2	1/2	0	0	$L = 0, S = 0 \Rightarrow {}^1\text{S}$
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1	
0	0	1/2	-1/2	0	0	
0	-1	1/2	1/2	-1	1	
0	-1	1/2	-1/2	-1	0	
0	-1	-1/2	1/2	-1	0	
0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1	
-1	-1	1/2	-1/2	-2	0	

Pero este  $H$  no está completo, sabéis que tenemos una interacción *espín-órbita*<sup>2</sup>, que ya conocíais para el caso de un electrón. En este caso la energía dijimos que era proporcional al producto escalar de  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$ , por una función que depende de  $\mathbf{r}$ :

<sup>2</sup>Una partícula cargada con un momento angular distinto de cero, tiene asociado un momento magnético. Este es el caso del electrón, y el que tenga además un momento angular de espín hace

$$E = \mathcal{E}(\mathbf{r})\vec{L} \cdot \vec{S} \quad H^{SO} = \hat{\mathcal{E}}(\mathbf{r})\vec{L} \cdot \vec{S}$$

donde  $\mathcal{E}(\mathbf{r})$  es la constante de acoplamiento espín-órbita.

Y nos interesa obtener funciones propias y valores propios del  $H$  completo, o al menos del más completo posible, en este caso el  $H$  electrostático, mas el  $H^{SO}$ .

Esta interacción es débil para átomos con  $Z$  bajo, por lo que podemos utilizar la teoría perturbativa, donde consideramos que  $H^{SO}$  es mucho menor que  $H$  electrostático. Podemos calcular la corrección de primer orden a la energía debida a esta perturbación:

$$E_{SO} = \langle \Psi | H^{SO} | \Psi \rangle$$

Para ver esto, consideremos el momento total, que será la suma vectorial de estos dos momentos  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , y en el supuesto anterior, las funciones de onda  $\Psi$ , que eran funciones propias de  $L_z$  y  $L^2$ ,  $S_z$  y  $S^2$ , lo serán de  $J_z$  y  $J^2$ , al tiempo que mantendrán unas relaciones similares:

$$[J^2, L^2] = 0 \quad [J^2, S^2] = 0$$

$$J^2\Psi = J(J+1)\hbar^2\Psi$$

$$J_z\Psi = M_J\hbar\Psi \quad / -J \leq M_J \leq J$$

el máximo valor que puede tomar  $J$  será la suma de  $L + S$  y el mínimo el valor absoluto de la diferencia, (un módulo no puede tener valor negativo), además y puesto que  $S$  puede tomar valores semi-enteros, p.e. un electrón tiene  $s = 1/2$ , pues  $J$  podrá tomar cualquier valor entero o semi-entero

Con todo esto puedo escribir:

$$\vec{J} \cdot \vec{J} = \vec{L} \cdot \vec{L} + \vec{S} \cdot \vec{S} + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \Rightarrow \hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}\hat{S}$$

$$\vec{L}\vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

luego

$$H^{SO} = \frac{1}{2}\mathcal{E}(\mathbf{r})(J^2 - L^2 - S^2)$$

Y para un átomo polieletrónico, la energía de interacción espín-órbita es

$$E_{SO} = \frac{1}{2}A[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

donde  $A$  es constante para cada término (para los estados con el mismo valor de  $L$  y  $S$ ).

---

que éste pueda interactuar con el campo magnético asociado al momento angular orbital: Es la interacción o acoplamiento espín-órbita

Repito que si este término es de valor mucho menor que el sistema sin perturbar, el método está correctamente empleado. Este es el caso de átomos pequeños (Hasta número atómico 60 aproximadamente), por lo que la solución SCF se modificará muy ligeramente. Se dice que estamos aplicando el acoplamiento espín-órbita *LS* o de **Russell-Saunders**.

En este caso se puede conocer  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J^2$  y  $J_z$ :

$$L^2\Psi = L(L + 1)\Psi$$

$$S^2\Psi = S(S + 1)\Psi$$

$$J^2\Psi = J(J + 1)\Psi \quad / J = L + S, L + S - 1, \dots |L - S|$$

$$J_z\Psi = M_J\Psi \quad - J \leq M_J \leq J$$

Cuando los átomos son muy grandes, este término es muy grande, y no tiene sentido aplicar esta corrección, es preciso aplicar el H con el acoplamiento incluido, y siguiendo la técnica de dividir el problema de  $N$  cuerpos en  $N$  problemas de 1 cuerpo, el sistema se representa mejor si tomamos el momento de cada electrón, es decir acoplamos  $s_\mu$  y  $l_\mu$  para cada electrón y sumamos el momento resultante sobre todos los electrones.

$$\vec{j} = \sum_{\mu} \vec{j}_{\mu} \quad / \vec{j}_{\mu} = \vec{l}_{\mu} + \vec{s}_{\mu}$$

pero esta aproximación es más complicada de emplear y se denomina acoplamiento **j-j**.

Entonces tenemos, por lo tanto, que para un átomo, con una configuración dada existen diversos términos  $L, S$  y ahora cada uno de ellos puede dar lugar a uno o varios valores del momento acoplado  $J$ , que denominamos **niveles**, p.e. el carbono:

Configuración	Términos	Niveles	Estados
$1s^2 2s^2 2p^2$	$^1D$	$^1D_2$	$^1D_{2,2}^2, ^1D_{2,1}^1, ^1D_{2,0}^0, ^1D_{2,-1}^{-1}, ^1D_{2,-2}^{-2}$
	$^3P$	$^3P_2$	$^3P_{2,2}^2, ^3P_{2,1}^1, ^3P_{2,0}^0, ^3P_{2,-1}^{-1}, ^3P_{2,-2}^{-2}$
		$^3P_1$	$^3P_{1,1}^1, ^3P_{1,0}^0, ^3P_{1,-1}^{-1}$
		$^3P_0$	$^3P_0^0$
	$^1S$	$^1S_0$	$^1S_0^0$

Y la energía de cada uno de estos niveles será diferente, pues depende del valor  $J$ :

$$E_{SO} = \frac{1}{2}A[J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]$$

(Depende del signo de  $A$ ) (Regla de Landé).

Por último, si se acopla un campo magnético débil  $\vec{B}$ , (y siempre existe el campo magnético generado por el momento intrínseco del núcleo), la interacción es proporcional al valor de la componente  $z$  del momento total  $\vec{J}$  ( $M_J$ ) y así se desdoblará cada nivel en uno o varios **estados** caracterizados por su componente  $M_J$ .

$$H^B = -\vec{J} \cdot \vec{B}$$

$$E^B = \mu_B \cdot g \cdot B \cdot M_J$$

tal que  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr (1/2 u.a.), y  $g$  es el factor de Landé

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

Siguiendo con el caso del carbono, tendremos 15 estados, de los cuales uno será el de menor energía, es decir el estado fundamental.

Para conocer de una forma apriorística su orden energético existen una reglas que se deducen del análisis de la energía y que se conocen como *reglas de Hund*

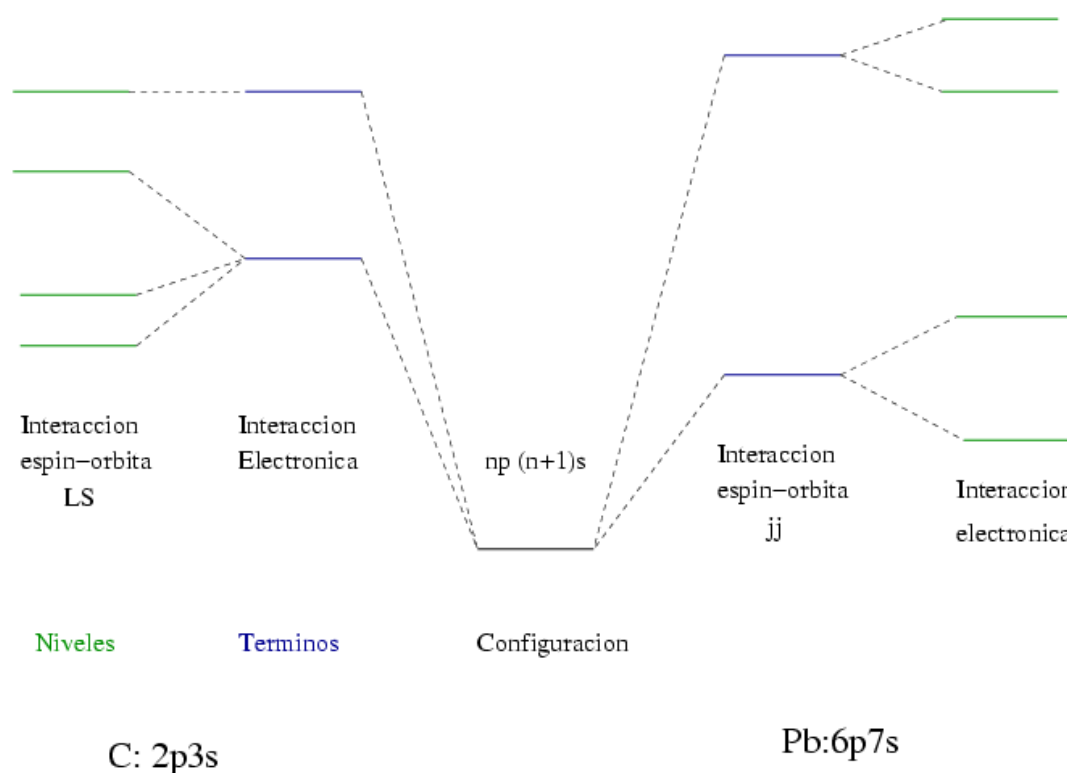
### 2.7.1. Reglas de Hund

1. Para una configuración, el término con mayor  $S$  será el más estable.
2. A igualdad de multiplicidad ( $S$ ), es más estable el término con mayor  $L$ .
3. Para un sistema de configuración  $l^q$  tal que  $q$  es el número de electrones que ocupan la capa  $l$ :
  - Si  $q < 2l + 1$ , el NIVEL más estable es el de menor  $J$ . ( $A$  es positiva).
  - Si  $q > 2l + 1$ , el NIVEL más estable es el de mayor  $J$ . ( $A$  es negativa).

Estas reglas tienen sus excepciones, sobre todo la última.

### 2.7.2. Comparación entre acoplamientos LS y jj.

Antes de acabar, veamos con un ejemplo sencillo en el que se muestra el diferente esquema de los dos tipos de acoplamiento indicados anteriormente, para configuraciones similares:



## 2.8. Más allá del H-F. La correlación electrónica y otros términos del Hamiltoniano.

- Una de ellas es la corrección que debe añadirse al hamiltoniano Hartree-Fock para obtener la energía exacta no relativista. Esta corrección es la que se conoce con el nombre de **energía de correlación**. El cálculo de esta corrección se lleva a cabo de varias formas:
  - Expandiendo la función de onda con muchos otros determinantes de Slater, con lo que se mejora, en la medida que extendamos ese conjunto, la descripción de la interacción interelectrónica. Son los métodos de Interacción de Configuraciones y Perturbativos de muchos cuerpos.
  - Empleando funciones que incluyan de alguna forma la distancia interelectrónica. Métodos del factor de correlación, porque introducen un factor dependiente de la distancia interelectrónica.
  - Teorías del funcional densidad con potenciales de correlación.
- Junto a estas componentes vistas del hamiltoniano (recordad, el electrostático, del que nosotros hemos modificado en el modelo Hartree-Fock la parte bielectrónica, más la parte del hamiltoniano de interacción espín-órbita, que se conoce como la primera contribución relativista, (el espín es considerada como una propiedad de tipo relativista), existen otras correcciones de tipo relativista, correcciones de Variación de la masa, interacciones entre momentos de los electrones (orbital-orbital, la ya vista espín-órbita, espín-espín) y además el núcleo está formado por partículas con sus correspondientes momentos que



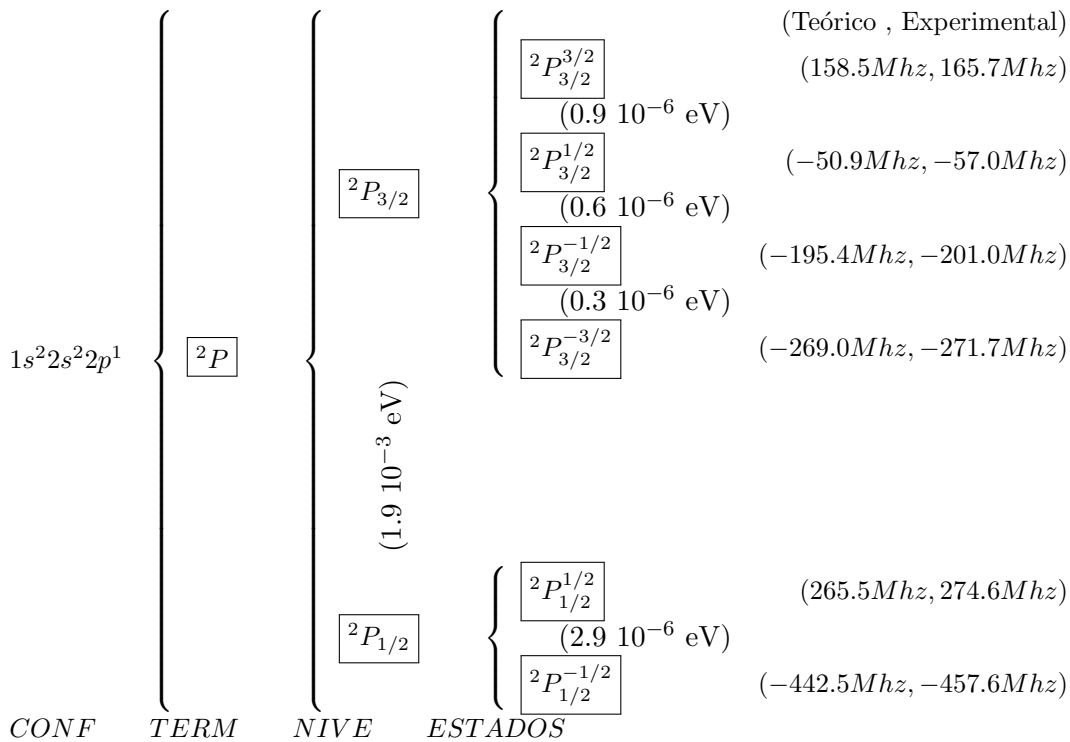
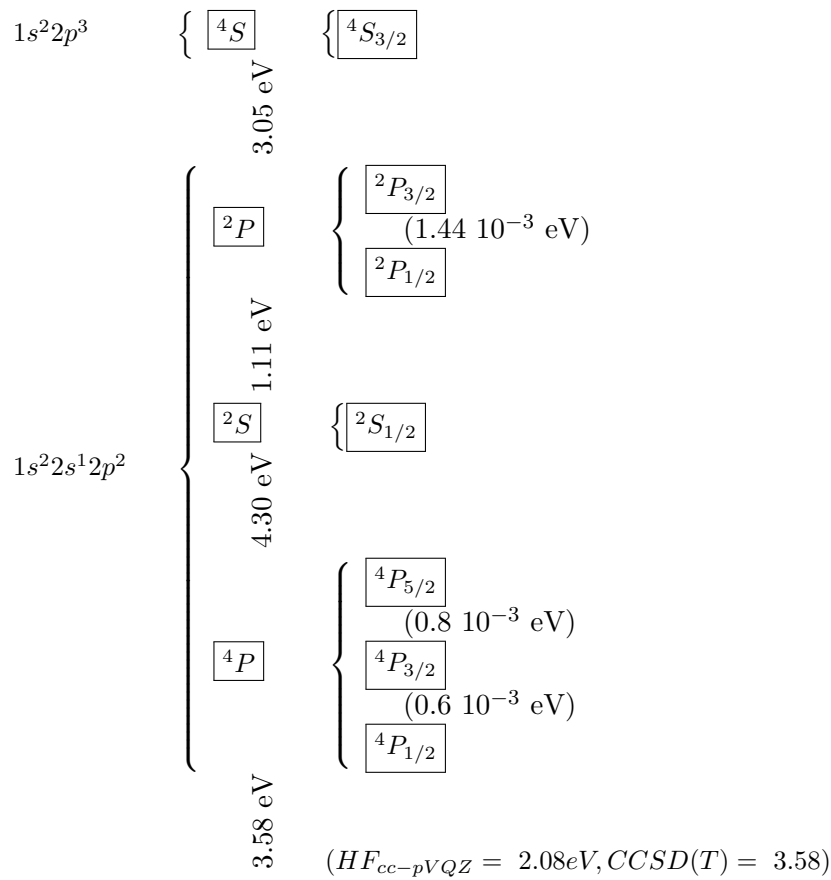
interaccionan con los de los electrones. La consideración de estas correcciones nos lleva a la denominada, en espectroscopia, estructura hiperfina, (la fina se denomina a la que obteníamos con la interacción  $LS$ )

### 2.8.1. El átomo de Boro

Por ejemplo y para acabar tenemos el átomo de  $B$ :

- La energía experimental es -24.6584 u.a.,
- la energía HF límite es -24.5291 u.a.,
- Las correcciones relativistas son del orden de -0.0022 u.a., con lo que:
- La energía de correlación será -0.1271, (aproximadamente el 0.5 % de la energía total), que se puede calcular con un método del funcional densidad, o con una Interacción de configuraciones parcial (con la base cc-PVTZ , QCISD(T) - 24.5968 u.a.).

En el siguiente esquema, se muestran algunas configuraciones, términos, niveles y estados del átomo de Boro, En el se puede apreciar la distinta magnitud que hay entre las energías de los distintos términos, los niveles (estructura fina) y los estados (estructura hiperfina), así como la precisión que pueden llegar a tener los cálculos teóricos, comparando el desdoblamiento hiperfino calculado con una Interacción de configuraciones con correcciones relativistas y los datos experimentales.



# Apéndice P

## Problemas - 2

### Problema 2.1.

Obtener los términos, niveles y estados de las siguientes configuraciones:

$$ns^2, ns^1np^1, nd^2, np^1nd^1$$

---


$$ns^2, l_1 = l_2 = 0, m_{l1} = m_{l2} = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$\begin{array}{cccccc} m_{l1} & m_{l2} & m_{s1} & m_{s2} & M_L & M_S \\ \hline 0 & 0 & 1/2 & -1/2 & 0 & 0 \end{array} \quad {}^1S_0$$

$$ns^1np^1, l_1 = 0, l_2 = 1, m_{l1} = 0, m_{l2} = 1, 0, -1, m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_L$	$M_S$	
0	1	1/2	1/2	1	1	
0	1	1/2	-1/2	1	0	
0	1	-1/2	1/2	1	0	
0	1	-1/2	-1/2	1	-1	
0	0	1/2	1/2	0	1	
0	0	1/2	-1/2	0	0	
0	0	-1/2	1/2	0	0	
0	0	-1/2	-1/2	0	-1	
0	-1	1/2	1/2	-1	1	
0	-1	1/2	-1/2	-1	0	
0	-1	-1/2	1/2	-1	0	
0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1	

${}^3P_2 \quad {}^3P_1 \quad {}^3P_0$   
 ${}^1P_1$

$nd^2$ ,  $l_1 = l_2 = 2$ ,  $m_{l1} = m_{l2} = 2, 1, 0, -1, -2$ ,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_L$	$M_S$	
2	2	1/2	-1/2	4	0	
2	1	1/2	1/2	3	1	
2	1	1/2	-1/2	3	0	
2	1	-1/2	1/2	3	0	
2	1	-1/2	-1/2	3	-1	
2	0	1/2	1/2	2	1	
2	0	1/2	-1/2	2	0	
2	0	-1/2	1/2	2	0	
2	0	-1/2	-1/2	2	-1	
2	-1	1/2	1/2	1	1	
2	-1	1/2	-1/2	1	0	
2	-1	-1/2	1/2	1	0	
2	-1	-1/2	-1/2	1	-1	
2	-2	1/2	1/2	0	1	
2	-2	1/2	-1/2	0	0	
2	-2	-1/2	1/2	0	0	
2	-2	-1/2	-1/2	0	-1	
1	1	1/2	-1/2	2	0	
1	0	1/2	1/2	1	1	
1	0	1/2	-1/2	1	0	
1	0	-1/2	1/2	1	0	
1	0	-1/2	-1/2	1	1	
1	-1	1/2	1/2	0	1	
1	-1	1/2	-1/2	0	0	
1	-1	-1/2	1/2	0	0	
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1	
1	-2	1/2	1/2	-1	1	
1	-2	1/2	-1/2	-1	0	
1	-2	-1/2	1/2	-1	0	
1	-2	-1/2	-1/2	-1	-1	
0	0	1/2	-1/2	0	0	
0	-1	1/2	1/2	-1	1	
0	-1	1/2	-1/2	-1	0	
0	-1	-1/2	1/2	-1	0	
0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1	
0	-2	1/2	1/2	-2	1	
0	-2	1/2	-1/2	-2	0	
0	-2	-1/2	1/2	-2	0	
0	-2	-1/2	-1/2	-2	-1	
-1	-1	1/2	-1/2	-2	0	
-1	-2	1/2	1/2	-3	1	
-1	-2	1/2	-1/2	-3	0	
-1	-2	-1/2	1/2	-3	0	
-1	-2	-1/2	-1/2	-3	-1	
-2	-2	1/2	-1/2	-4	0	

${}^1G_4$

${}^3F_4$     ${}^3F_3$     ${}^3F_2$

${}^1D_2$

${}^3P_2$     ${}^3P_1$     ${}^3P_0$

${}^1S_0$

$np^1nd^1$ ,  $l_1 = 1, l_2 = 2$ ,  $m_{l1} = 1, 0, -1$ ,  $m_{l2} = 2, 1, 0, -1, -2$ ,  $m_s = \pm\frac{1}{2}$

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_L$	$M_S$			
1	2	1/2	1/2	3	1			
1	2	1/2	-1/2	3	0			
1	2	-1/2	1/2	3	0			
1	2	-1/2	-1/2	3	-1			
1	1	1/2	1/2	2	1			
1	1	1/2	-1/2	2	0			
1	1	-1/2	1/2	2	0			
1	1	-1/2	-1/2	2	-1	${}^3F_4$	${}^3F_3$	${}^3F_2$
1	0	1/2	1/2	1	1	${}^1F_3$		
1	0	1/2	-1/2	1	0	${}^3D_3$	${}^3D_2$	${}^3D_1$
1	0	-1/2	1/2	1	0	${}^1D_2$		
1	0	-1/2	-1/2	1	-1	${}^3P_2$	${}^3P_1$	${}^3P_0$
1	-1	1/2	1/2	0	1	${}^1P_1$		
1	-1	1/2	-1/2	0	0			
1	-1	-1/2	1/2	0	0			
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1			
1	-2	1/2	1/2	-1	1			
1	-2	1/2	-1/2	-1	0			
1	-2	-1/2	1/2	-1	0			
1	-2	-1/2	-1/2	-1	-1			
...	...	...	...	...	...			

## Problema 2.2.

Para el átomo de oxígeno, escribir:

- Los términos, niveles y estados, así como ordenarlos energéticamente.
- Los distintos hamiltonianos que se relacionan con los términos, los niveles y los estados.
- De las funciones de onda monodeterminantal posibles para la configuración del estado fundamental, escribir una de mínima energía.

---

**Oxígeno:**  $1s^22s^22p^4$ , equivalente a la del  $2p^2$

$l_1 = l_2 = 1$ ,  $m_{l1} = m_{l2} = 1, 0, -1$ ,  $m_s = \pm\frac{1}{2}$

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_L$	$M_S$	
1	1	1/2	-1/2	2	0	
1	0	1/2	1/2	1	1	
1	0	1/2	-1/2	1	0	
1	0	-1/2	1/2	1	0	
1	0	-1/2	-1/2	1	-1	
1	-1	1/2	1/2	0	1	
1	-1	1/2	-1/2	0	0	${}^1D_2$
1	-1	-1/2	1/2	0	0	${}^3P_2$ ${}^3P_1$ ${}^3P_0$
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1	${}^1S_0$
0	0	1/2	-1/2	0	0	
0	-1	1/2	1/2	-1	1	
0	-1	1/2	-1/2	-1	0	
0	-1	-1/2	1/2	-1	0	
0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1	
-1	-1	1/2	-1/2	-2	0	

### Problema 2.3.

Escribir la configuración del estado fundamental, y deducir los términos y niveles correspondientes, indicando su orden energético, de los siguientes átomos:

Boro, Carbono, Nitrógeno, y Titanio

\_\_\_\_\_

**Boro :**  $1s^2 2s^2 2p^1$ :

$$l_1 = 1, m_{l1} = 1, 0, -1, \Rightarrow L = 1 \Rightarrow {}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$$

**Carbono:**  $1s^2 2s^2 2p^2$ :

$$l_1 = l_2 = 1, m_{l1} = m_{l2} = 1, 0, -1, m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_L$	$M_S$		
1	1	1/2	-1/2	2	0	$M_L = 2 \Rightarrow L = 2$ $M_S = 0 \Rightarrow S = 0$	} ${}^1D_2$
1	0	1/2	1/2	1	1		
1	0	1/2	-1/2	1	0		
1	0	-1/2	1/2	1	0		
1	0	-1/2	-1/2	1	-1		
1	-1	1/2	1/2	0	1	$M_L = 1 \Rightarrow L = 1$ $M_S = 1 \Rightarrow S = 1$	} ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$
1	-1	1/2	-1/2	0	0		
1	-1	-1/2	1/2	0	0		
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1	$M_L = 0 \Rightarrow L = 0$ $M_S = 0 \Rightarrow S = 0$	} ${}^1S_0$
0	0	1/2	-1/2	0	0		
0	-1	1/2	1/2	-1	1		
0	-1	1/2	-1/2	-1	0		
0	-1	-1/2	1/2	-1	0		
0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1		
-1	-1	1/2	-1/2	-2	0		

**Nitrógeno:**  $1s^2 2s^2 2p^3$ :

$$l_1 = l_2 = l_3 = 1, m_{l1} = m_{l2} = m_{l3} = 1, 0, -1, m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{l3}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$m_{s3}$	$M_L$	$M_S$		
1	1	0	1/2	-1/2	1/2	2	1/2	} ${}^2D_{5/2} \quad {}^2D_{3/2}$	
1	1	0	1/2	-1/2	-1/2	2	-1/2		
1	1	-1	1/2	-1/2	1/2	1	1/2		
1	1	-1	1/2	-1/2	-1/2	1	-1/2		
0	0	1	1/2	-1/2	1/2	1	1/2		
0	0	1	1/2	-1/2	-1/2	1	-1/2		
0	0	-1	1/2	-1/2	1/2	-1	1/2		
0	0	-1	1/2	-1/2	-1/2	-1	-1/2		
-1	-1	1	1/2	-1/2	1/2	-1	1/2		
-1	-1	1	1/2	-1/2	-1/2	-1	-1/2		
-1	-1	0	1/2	-1/2	1/2	-2	1/2		} ${}^2P_{3/2} \quad {}^2P_{1/2}$
-1	-1	0	1/2	-1/2	-1/2	-2	-1/2		
1	-1	0	1/2	1/2	1/2	0	3/2		} ${}^4S_{3/2}$
1	-1	0	1/2	1/2	-1/2	0	1/2		
1	-1	0	1/2	-1/2	1/2	0	1/2		
1	-1	0	1/2	-1/2	-1/2	0	-1/2		
1	-1	0	-1/2	1/2	1/2	0	1/2		
1	-1	0	-1/2	1/2	-1/2	0	-1/2		
1	-1	0	-1/2	-1/2	1/2	0	-1/2		
1	-1	0	-1/2	-1/2	-1/2	0	-3/2		

**Titanio:**  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^2 3d^2 4s^2$ :

Es igual que el  $nd^2$  del problema (2.3).

### Problema 2.4.

Calcular los valores propios de  $S^2$  y  $S_z$  para las funciones :

$$\phi_1 = \alpha(1)\alpha(2) \quad \phi_2 = \beta(1)\beta(2) \quad \phi_3 = \alpha(1)\beta(2)$$

$$\phi_4 = \beta(1)\alpha(2) \quad \phi_5 = \phi_3 + \phi_4 \quad \phi_6 = \phi_3 - \phi_4$$

considerando :

$$S_z = \sum_i S_{zi}$$

$$S^2 = \sum_{i=1}^n S_z(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n [S_-(i)S_+(k) + S_z(i)S_z(k)]$$

$$S_+\alpha = 0 \quad S_-\alpha = \beta \quad S_+\beta = \alpha \quad S_-\beta = 0 \quad **$$

$$S^2 = S_{z_1} + S_{z_2} + S_{-1}S_{+1} + S_{-1}S_{+2} + S_{-2}S_{+1} + S_{-2}S_{+2} + S_{z_1}S_{z_1} + S_{z_1}S_{z_2} + S_{z_2}S_{z_1} + S_{z_2}S_{z_2}$$

$$S_z = S_{z_1} + S_{z_2}$$

Comencemos con la aplicación del operador  $S_z$ :

$$S_z\phi_1 = (S_{z_1} + S_{z_2})\alpha(1)\alpha(2) = S_{z_1}\alpha(1)\alpha(2) + S_{z_2}\alpha(1)\alpha(2) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\phi_1 = 1\phi_1$$

$$S_z\phi_2 = -1\phi_2 \quad S_z\phi_3 = 0\phi_3 \quad S_z\phi_4 = 0\phi_4$$

$$S_z\phi_5 = 0\phi_5 \quad S_z\phi_6 = 0\phi_6$$

Y ahora el operador  $S^2$ :

$$S^2\phi_1 = S_{z_1}\alpha(1)\alpha(2) + S_{z_2}\alpha(1)\alpha(2) + S_{-1}S_{+1}\alpha(1)\alpha(2) + S_{-1}S_{+2}\alpha(1)\alpha(2) + S_{-2}S_{+1}\alpha(1)\alpha(2) + S_{-2}S_{+2}\alpha(1)\alpha(2) + S_{z_1}S_{z_1}\alpha(1)\alpha(2) + S_{z_1}S_{z_2}\alpha(1)\alpha(2) + S_{z_2}S_{z_1}\alpha(1)\alpha(2) + S_{z_2}S_{z_2}\alpha(1)\alpha(2)$$

$$S^2\phi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{2}\phi_1 + 0\phi_1 + 0\phi_1 + 0\phi_1 + 0\phi_1 + \frac{1}{4}\phi_1 + \frac{1}{4}\phi_1 + \frac{1}{4}\phi_1 + \frac{1}{4}\phi_1 = 2\phi_1 = 1(1+1)\phi_1 \Rightarrow S = 1$$

$$S^2\phi_2 = -\frac{1}{2}\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_2 + 1\phi_2 + 0\phi_2 + 0\phi_2 + 1\phi_2 + \frac{1}{4}\phi_2 + \frac{1}{4}\phi_2 + \frac{1}{4}\phi_2 + \frac{1}{4}\phi_2 = 2\phi_2$$

$$1(1+1)\phi_2 \Rightarrow S = 1$$

\*\*  $S_+ = S_x + iS_y$      $S_- = S_x - iS_y$ .     $S_+\beta = \alpha$ ,     $\langle S_+\beta | S_+ | \beta \rangle = 1 \stackrel{\text{hermitico}}{=} \langle \beta | S_+^\dagger S_+ | \beta \rangle = \langle \beta | S_- S_+ | \beta \rangle = \langle \beta | S^2 - S_z^2 | \beta \rangle = 1 \Rightarrow c = 1$



$$S^2\phi_3 = \frac{1}{2}\phi_3 - \frac{1}{2}\phi_3 + 0\phi_3 + 1\beta(1)\alpha(2) + 0\phi_3 + 1\phi_3 + \frac{1}{4}\phi_3 - \frac{1}{4}\phi_3 - \frac{1}{4}\phi_3 + \frac{1}{4}\phi_3$$

$$\phi_4 + \phi_3 \Rightarrow \text{No es f. propia de } S^2$$

$$S^2\phi_4 = -\frac{1}{2}\phi_4 + \frac{1}{2}\phi_4 + 1\phi_4 + 0\phi_4 + 1\alpha(1)\beta(2) + 0\phi_4 + \frac{1}{4}\phi_4 - \frac{1}{4}\phi_4 - \frac{1}{4}\phi_4 + \frac{1}{4}\phi_4$$

$$\phi_4 + \phi_3 \Rightarrow \text{No es f. propia de } S^2$$

$$S^2\phi_5 = S^2\phi_3 + S^2\phi_4 = 2\phi_5 = 1(1+1)\phi_5 \quad \Rightarrow S = 1$$

$$S^2\phi_6 = S^2\phi_3 - S^2\phi_4 = 0\phi_6 \quad \Rightarrow S = 0$$

Función	$M_s$	$S$
$\phi_1$	1	1
$\phi_2$	-1	1
$\phi_5$	0	1
$\phi_6$	0	0

## Problema 2.5.

Para el átomo de Litio, en su estado fundamental, escribir su configuración, el conjunto de funciones de base mínima, su función de onda monodeterminantal, y calcular: el valor propio de  $S_z$ , y la energía para dicha función de onda, considerando los siguientes valores para las integrales obtenidas con los orbitales  $1s$  y  $2s$ :

$$\langle 1s(i) | h_i | 1s(i) \rangle = -4.500 \text{ u.a.} = \frac{-Z^2}{2} \text{ u.a.}$$

$$\langle 2s(i) | h_i | 2s(i) \rangle = -1.125 \text{ u.a.} = \frac{-Z^2}{8} \text{ u.a.}$$

$$J_{1s,2s} = \langle 1s(i)2s(j) | 1/r_{ij} | 1s(i)2s(j) \rangle = 0.630 \text{ u.a.} = \frac{17Z}{81} \text{ u.a.}$$

$$J_{1s,1s} = \langle 1s(i)1s(j) | 1/r_{ij} | 1s(i)1s(j) \rangle = 1.875 \text{ u.a.} = \frac{5Z}{8} \text{ u.a.}$$

$$K_{1s,2s} = \langle 1s(i)2s(j) | 1/r_{ij} | 2s(i)1s(j) \rangle = 0.066 \text{ u.a.} = \frac{16Z}{729} \text{ u.a.}$$

$$J_{1s,2p} = \langle 1s(i)2p(j) | 1/r_{ij} | 1s(i)2p(j) \rangle = 0.243 \text{ u.a.} = \frac{59Z}{243} \text{ u.a.}$$

$$K_{1s,2p} = \langle 1s(i)2p(j) | 1/r_{ij} | 2p(i)1s(j) \rangle = 0.017 \text{ u.a.} = \frac{112Z}{6561} \text{ u.a.}$$

¿Cual es el error, si la energía experimental es  $-7.479 \text{ u.a.}$  y  $E_{HF\text{Limite}} = -7.424 \text{ u.a.}$ ?

- Para capas cerradas:

$$E_{HF} = 2 \sum_a^\alpha h_{aa} + \sum_a^\alpha \sum_b^\alpha (2J_{ab} - K_{ab})$$

- Para capas abiertas:

$$E_{HF} = \sum_a^\alpha h_{aa}^\alpha + \sum_a^\beta h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^\alpha \sum_b^\alpha (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_a^\beta \sum_b^\beta (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^\alpha \sum_b^\beta J_{ab}^{\alpha\beta}$$

- Configuración
- Desarrollar la función de onda monodeterminantal
- Aplicar  $S_z = S_{z1} + S_{z2} + S_{z3}$
- Calcular  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  integrando primero el espín.

$$E_{HF} = 2h_{11} + h_{22} + J_{1s,1s} + 2J_{1s,2s} - K_{1s,2s} = -7.056$$

- Configuración:  $1s^2 2s^1$
- Conjunto de funciones de base mínimo:

$$\{\chi_{1s}, \chi_{2s}\} \Rightarrow \{\phi_{1s}, \phi_{2s}\}$$

- Función de onda:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3}} |\phi_{1s}(1) \overline{\phi_{1s}}(2) \phi_{2s}(3)|$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1) & \overline{\phi_{1s}}(1) & \phi_{2s}(1) \\ \phi_{1s}(2) & \overline{\phi_{1s}}(2) & \phi_{2s}(2) \\ \phi_{1s}(3) & \overline{\phi_{1s}}(3) & \phi_{2s}(3) \end{vmatrix} =$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{3!}} \left[ \phi_{1s}(1) \overline{\phi_{1s}}(2) \phi_{2s}(3) + \phi_{2s}(1) \phi_{1s}(2) \overline{\phi_{1s}}(3) + \overline{\phi_{1s}}(1) \phi_{2s}(2) \phi_{1s}(3) \right. \\ & \left. - (\phi_{2s}(1) \overline{\phi_{1s}}(2) \phi_{1s}(3) + \overline{\phi_{1s}}(1) \phi_{1s}(2) \phi_{2s}(3) + \phi_{1s}(1) \phi_{2s}(2) \overline{\phi_{1s}}(3)) \right] = \\ & \frac{1}{\sqrt{3!}} \left[ \phi_1 \overline{\phi_1} \phi_2 + \phi_2 \phi_1 \overline{\phi_1} + \overline{\phi_1} \phi_2 \phi_1 - (\phi_2 \overline{\phi_1} \phi_1 + \overline{\phi_1} \phi_1 \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \overline{\phi_1}) \right] \end{aligned}$$

- Valor propio de  $S_z$ :

$$S_z = s_{z1} + s_{z2} + s_{z3}$$

$$S_z(\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2) = (s_{z_1} + s_{z_2} + s_{z_3})(\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2) = \frac{1}{2}(\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2) - \frac{1}{2}(\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2) + \frac{1}{2}(\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2) = \frac{1}{2}(\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2)$$

$$S_z\Psi = S_z \frac{1}{\sqrt{3!}} \left[ \phi_1\bar{\phi}_1\phi_2 + \phi_2\phi_1\bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_1\phi_2\phi_1 - (\phi_2\bar{\phi}_1\phi_1 + \bar{\phi}_1\phi_1\phi_2 + \phi_1\phi_2\bar{\phi}_1) \right] =$$

$$\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{3!}} \left[ \phi_1\bar{\phi}_1\phi_2 + \phi_2\phi_1\bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_1\phi_2\phi_1 - (\phi_2\bar{\phi}_1\phi_1 + \bar{\phi}_1\phi_1\phi_2 + \phi_1\phi_2\bar{\phi}_1) \right] = \frac{1}{2}\Psi$$

$$M_s = \frac{1}{2}$$

Dado que este operador es suma de operadores monoeléctricos, se podría haber llegado a esta solución sin más que aplicar  $S_z$  a la diagonal del determinante de Slater:

$$S_z \left[ \phi_1\bar{\phi}_1\phi_2 \right] = (s_{z_1} + s_{z_2} + s_{z_3}) \left[ \phi_1\bar{\phi}_1\phi_2 \right] = \frac{1}{2} \left[ \phi_1\bar{\phi}_1\phi_2 \right]$$

■ Energía:

$$H = h_1 + h_2 + h_3 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}$$

hemos de calcular

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | h_1 + h_2 + h_3 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} | \Psi \rangle$$

Apliquemos primero los operadores monoeléctricos ( $h_1 + h_2 + h_3$ ): nos ocurre lo mismo que con los de spín ( $s_1 + s_2 + s_3$ ):

$$\langle \Psi | h_1 + h_2 + h_3 | \Psi \rangle = \langle \Psi | h_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | h_2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | h_3 | \Psi \rangle$$

$$\langle \Psi | h_1 | \Psi \rangle = \langle \frac{1}{\sqrt{3!}} \left[ \phi_1\bar{\phi}_1\phi_2 + \phi_2\phi_1\bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_1\phi_2\phi_1 - (\phi_2\bar{\phi}_1\phi_1 + \bar{\phi}_1\phi_1\phi_2 + \phi_1\phi_2\bar{\phi}_1) \right]$$

$$| h_1 | \frac{1}{\sqrt{3!}} \left[ \phi_1\bar{\phi}_1\phi_2 + \phi_2\phi_1\bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_1\phi_2\phi_1 - (\phi_2\bar{\phi}_1\phi_1 + \bar{\phi}_1\phi_1\phi_2 + \phi_1\phi_2\bar{\phi}_1) \right] \rangle =$$

Si integramos el espín, vemos que muchos términos son nulos, p.e.

$$\langle \alpha\beta\alpha | \alpha\alpha\beta \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle = 0,$$

sólo nos quedan dos términos por cada producto de los elementos del bra por los del ket:

$$\langle \phi_1 \phi_1 \phi_2 | h_1 | \phi_1 \phi_1 \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 \phi_1 \phi_2 | h_1 | \phi_2 \phi_1 \phi_1 \rangle$$

Y si integramos en el volumen de los electrones 2 y 3, dado que son ortonormales:

$$= \langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle$$

Sumando sobre todos los términos, tendremos

$$\begin{aligned} \langle \Psi | h_1 | \Psi \rangle &= \frac{1}{6} (\langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | h_1 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | h_1 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle + \\ &\quad \frac{1}{6} (4 \langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle + 2 \langle \phi_2 | h_1 | \phi_2 \rangle) \end{aligned}$$

Lógicamente, la aplicación de  $h_2$  y  $h_3$ , dado que los electrones son indistinguibles, me va a proporcionar resultados similares, y su suma es:

$$\langle \Psi | h_1 + h_2 + h_3 | \Psi \rangle = 2 \langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | h_1 | \phi_2 \rangle = 2 \frac{-Z^2}{2} + \frac{-Z^2}{8} = \frac{-9}{8} Z^2$$

Quedan los términos bielectrónicos  $\langle \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle &= \langle \frac{1}{\sqrt{3!}} [\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 + \phi_2 \phi_1 \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_1 \phi_2 \phi_1 - (\phi_2 \bar{\phi}_1 \phi_1 + \bar{\phi}_1 \phi_1 \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \bar{\phi}_1)] \\ &\quad | \frac{1}{r_{12}} | \frac{1}{\sqrt{3!}} [\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 + \phi_2 \phi_1 \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_1 \phi_2 \phi_1 - (\phi_2 \bar{\phi}_1 \phi_1 + \bar{\phi}_1 \phi_1 \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \bar{\phi}_1)] \rangle = \end{aligned}$$

Interando el espín:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle &= \frac{1}{6} \left( \langle \phi_1 \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_1 \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2 \phi_1 \phi_1 \rangle \right. \\ &\quad + \langle \phi_2 \phi_1 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2 \phi_1 \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 \phi_1 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \phi_1 \rangle \\ &\quad + \langle \phi_1 \phi_2 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 \phi_2 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_1 \phi_2 \rangle \\ &\quad + \langle \phi_2 \phi_1 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2 \phi_1 \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 \phi_1 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_1 \phi_2 \rangle \\ &\quad + \langle \phi_1 \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_1 \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \phi_1 \rangle \\ &\quad \left. + \langle \phi_1 \phi_2 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 \phi_2 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2 \phi_1 \phi_1 \rangle \right) \end{aligned}$$

Integrando las coordenadas del electrón 3:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle &= \frac{1}{6} \left( \langle \phi_1 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_1 \rangle - 0 \right. \\
&+ \langle \phi_2 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2 \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \rangle \\
&+ \langle \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \rangle - 0 \\
&+ \langle \phi_2 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2 \phi_1 \rangle - 0 \\
&+ \langle \phi_1 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_1 \rangle - 0 \\
&\left. + \langle \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2 \phi_1 \rangle \right)
\end{aligned}$$

$$\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle = \frac{1}{6} \left( 2 \langle \phi_1 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_1 \rangle + 4 \langle \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \rangle - 2 \langle \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2 \phi_1 \rangle \right)$$

Y dado que los otros términos serán similares:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} | \Psi \rangle &= \langle \phi_1 \phi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_1 \rangle + 2 \langle \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2 \phi_1 \rangle \\
&= J_{11} + 2J_{12} - K_{12}
\end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = 2 \langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | h_1 | \phi_2 \rangle + J_{11} + 2J_{12} - K_{12}$$

$$E = 2(-4.5) + (-1.125) + 1.875 + 2 \cdot 0.630 - 0.066 = -7.056$$

#### ■ Errores.

Dado que conocemos la  $E_{HF_{\text{limite}}}$  y la  $E_{\text{exp}}$ , podemos hablar de los siguientes errores:

En primer lugar, al ser un cálculo tipo HF, no hemos considerado la  $E_{\text{correlacion}}$  que será:

$$E_{\text{correlacion}} = E_{\text{exp}} - E_{HF_{\text{limite}}} = -7.479 - (-7.424) = -0.055 \text{ u.a.}$$

Además, hemos utilizado un conjunto de funciones de base muy reducido, por lo que tendremos un error asociado a la utilización de un conjunto de funciones de base no completo, cuyo valor podemos estimar como:

$$E_{HF_{\text{limite}}} - E^{\text{base minima}} = -7.424 - (-7.056) = -0.368 \text{ u.a.}$$

## Problema 2.6.

Dado el siguiente conjunto de niveles:

$${}^1S_0, {}^2S_{3/2}, {}^3S_0, {}^4S_{1/2}, {}^4S_{3/2}, {}^1P_1, {}^2P_{1/2}, {}^3P_0, {}^3P_{1/2}, {}^1D_2, {}^2D_{5/2}, {}^2D_{1/2}$$

Indicar cuales son posibles para cada uno de los sistemas  $C$ ,  $C^+$  y  $C^-$ , explicando el por qué.

Si para la configuración de más baja energía del  $C$ , el término más estable es el  ${}^3P$ , ¿cuál es el valor del módulo del momento angular orbital, del momento angular de espín y del momento angular total, para su estado fundamental?

Antes de empezar a asignar niveles, veamos si son todos posibles:

$${}^{2S+1}L_J \quad J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Según esto, no pueden existir los niveles:

$$\begin{aligned} {}^2S_{3/2} & \quad J = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \\ {}^3S_0 & \quad J = 1 + 0 = 1 \\ {}^4S_{1/2} & \quad J = 0 + \frac{3}{2} = \frac{3}{2} \\ {}^3P_{1/2} & \quad J = 1 + 1, \dots, 1 - 1 = 2, 1, 0 \\ {}^2D_{1/2} & \quad J = 2 + \frac{1}{2}, 2 - \frac{1}{2} = \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \end{aligned}$$

Para analizar los restantes, veamos primero las configuraciones más estables de estos sistemas:

$C$  :

$$1s^2 2s^2 2p^2 \quad (n^0 \text{ par electrones}) \rightarrow S = 0, 1, 2, \dots \rightarrow \text{Multiplicidad} = 1, 3, 5, \dots$$

$C^+$  :

$$1s^2 2s^2 2p^1 \quad (n^0 \text{ impar electrones}) \rightarrow S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \rightarrow \text{Multiplicidad} = 2, 4, 6, \dots$$

$C^-$  :

$$1s^2 2s^2 2p^3 \quad (n^0 \text{ impar electrones}) \rightarrow S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \rightarrow \text{Multiplicidad} = 2, 4, 6, \dots$$

Las configuraciones de más baja energía son las mostradas, y nos darán unos términos, que en algún caso, como para el  $C^+$ , es inmediata su obtención:  ${}^2P$ , y en los otros es algo más tediosa.

Lo que si está claro, es que cualquier configuración de los sistemas indicados deben tener las multiplicidades indicadas y no otras, que para dichos sistemas serán descartables.

De los que quedan, pueden ser niveles de:

$$\begin{aligned} C : & \quad {}^1S_0, {}^3P_0, {}^1D_2, {}^1P_1 \\ C^+ \text{ y del } C^- : & \quad {}^4S_{3/2}, {}^2P_{1/2}, {}^2D_{5/2} \end{aligned}$$

Por último, para el  $C$ , su término más estable ( ${}^3P$ ) nos da lugar a tres niveles:

$$J = L + S, \dots, |L - S| : \quad {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$$

De los cuales el más estable, por estar la capa  $2p$  más vacía que llena, será el  ${}^3P_0$ , que a su vez nos daría lugar a un único estado ( $J = 0 \Rightarrow M_J = 0$ ):

$${}^3P_0^0$$

Para este estado, en unidades atómicas,:

$$|L| = \sqrt{L(L+1)} = \sqrt{2}$$

$$|S| = \sqrt{S(S+1)} = \sqrt{2}$$

$$|J| = \sqrt{J(J+1)} = \sqrt{0}$$

# Índice general

<b>3. Moléculas:</b>	
<b>Estructura electrónica del <math>H_2^+</math></b>	<b>67</b>
3.1. Hamiltoniano molecular. . . . .	67
3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer. . . . .	67
3.3. Principio de Ehrenfest. . . . .	68
3.4. La molécula de $H_2^+$ . . . . .	70
3.5. Orbitales moleculares. . . . .	74
3.6. Aproximación OM-CLOA (MO-LCAO). . . . .	75
<b>P. Problemas</b>	<b>88</b>
P.1. Problema 3.1 . . . . .	88





# Capítulo 3

## Moléculas:

## Estructura electrónica del $H_2^+$

### 3.1. Hamiltoniano molecular.

El interés de los químicos no se centra en los átomos, ni mucho menos, sino que va más lejos, a los sistemas formados por diversos átomos y que se denominan moléculas. Y es su estructura, sus propiedades y su comportamiento cuando interaccionan con otras moléculas o átomos, entre otras cosas, lo que nos interesa a los químicos.

Sabemos que los átomos son estables, por lo que debemos encontrar las razones por las cuales las moléculas también lo son. Cuando planteamos el problema de una molécula, sabemos que está formada por un conjunto de núcleos y de electrones. El hamiltoniano de este sistema será por lo tanto, si lo referimos al centro de masas:

$$H = T + V$$

$$T = \sum_{\mu}^{n_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2\right) + \sum_k^{n_n} \left(-\frac{1}{2m_k} \nabla_k^2\right)$$
$$V = \sum_{k<l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu<\nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

luego

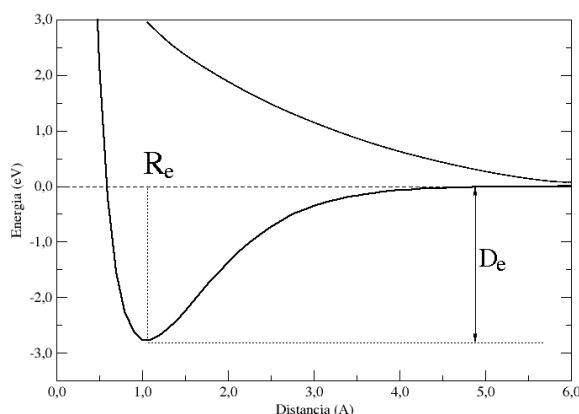
$$H = -\sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + \sum_{k<l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} - \sum_{\mu}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu<\nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

Como vemos, este  $H$  es mucho más complejo que el de los átomos, y si antes era imposible resolverlo exactamente, ahora ya sí que lo tenemos claro.

### 3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.

Pero podemos considerar el hecho de que la masa de los núcleos es, al menos, 1836 veces mayor que la del electrón, por lo que para una energía cinética dada, la velocidad de los núcleos será mucho menor que la de los electrones, lo que nos hace pensar en la posibilidad

de considerar los núcleos fijos y calcular la energía de los electrones en el campo de esos núcleos. Podría así obtener la energía para diversas posiciones de los núcleos, con lo que, en el caso más simple de una molécula diatómica, tendríamos una energía como función de la distancia entre los núcleos, que es realmente la energía potencial a la que están sometidos los núcleos de esa molécula, y representando esa  $E$  frente a las coordenadas de los núcleos ( En este caso  $R$ ), tendremos curvas del tipo :



Pero claro, como ya hemos dicho, nuestro sistema es completo, no se puede fraccionar, la energía es función de todas las variables. Por lo tanto, lo dicho anteriormente anterior es una aproximación, según la cual puedo representar la energía potencial a que están sometidos los núcleos para una posición dada, y a esa aproximación se la denominada aproximación de Born-Oppenheimer.

### 3.3. Principio de Ehrenfest.

Esta aproximación está basada en el principio adiabático de Ehrenfest, que dice que si un sistema, que se encuentra en un determinado estado estacionario, es perturbado ligeramente, dicho sistema permanece en el mismo estado. (Se considera que los núcleos perturban levemente el sistema).

La aproximación de Born-Oppenheimer dará mejores resultados cuanto mayor sea la masa de los núcleos que forman la molécula (menor es la perturbación, aún así, cálculos muy precisos dan un error del 0.03 % para el  $H_2$  al utilizar dicha aproximación).

Bien, veamos como se escribe el  $H$  empleando esta aproximación:

$$H = H^n + H^e = T^n + V^n + H^e \quad \Psi(r, R) = \Psi^n(R) \cdot \Psi_R^e(r)$$

si las coordenadas relativas de los núcleos no varían, las distancias internucleares son constantes, y  $H^n$  es constante e igual a  $V^n$ , pues la energía cinética de los núcleos es cero, y

$$H_R^{BO} = T^n + H_R^e + V_R^n \quad \Psi(r, R) = \Psi^n(R) \cdot \Psi_R^e(r)$$

tal que

$$T^n = 0 \text{ y } V_R^n = \left( \sum_{k < l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \right)_R$$

y sólo depende de las coordenadas de los electrones, así pues:

$$H_R^{BO} \Psi(r, R) = H_R^{BO} \Psi^n(R) \Psi_R^e(r) = \Psi^n(R) H_R^{BO} \Psi_R^e(r) \Rightarrow$$

$$H_R^{BO} \Psi_R^e(r) = E_R^{BO} \Psi_R^e(r)$$

donde  $R$  engloba a las coordenadas nucleares y  $r$  a las de los electrones. La solución depende por lo tanto funcionalmente de  $r$  y paramétricamente de  $R$ , y se puede reescribir como:

$$(H^e + V^n)_R \Psi_R^e(r) = E_R \Psi_R^e(r) \quad H^e \Psi_R^e(r) = (E_R - V_R^n) \Psi_R^e(r)$$

Hemos de resolver los valores propios de  $H_R^e$ :

$$H_R^e \Psi_R^e(r) = E_R^e \Psi_R^e(r)$$

Y una vez obtenida  $E_R^e$ , que engloba la energía cinética de los electrones, la energía potencial de los electrones con los núcleos y la de los electrones entre sí, se añade la energía potencial de los núcleos entre sí, con lo que tendremos la energía B.O. (es decir sin cinética de los núcleos), que será:

$$E_R = E_R^e + V_R^n$$

Lógicamente, la energía total del sistema  $E_t$  será la correspondiente al  $H$  completo, y la podríamos *aproximar* como:

$$\left[ - \sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + H_R^e + V_R^n \right] \Psi_R^e(r) \Psi^n(R) = E \Psi_R^e(r) \Psi^n(R)$$

Aproximando

$$- \sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 \Psi_R^e(r) \Psi^n(R) \simeq \Psi_R^e(r) \left( - \sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 \right) \Psi^n(R)$$

tendremos que:

$$\Psi_R^e(r) T_n \Psi^n(R) + \Psi^n(R) (H_R^e + V_R^n) \Psi_R^e(r) = \Psi_R^e(r) T_n \Psi^n(R) + \Psi^n(R) E_R \Psi_R^e(r) = E \Psi_R^e(r) \Psi^n(R)$$

Con lo que se obtiene la ecuación de Schödinger para el movimiento nuclear:

$$\left[ - \sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + E_R \right] \Psi_R^e(r) \Psi^n(R) = E \Psi_R^e(r) \Psi^n(R)$$

$$\left[ - \sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + E_R \right] \Psi(r, R) = E \Psi(r, R)$$

con una parte de energía cinética de los núcleos y la **Energía potencial** que actúa sobre los núcleos, que es justo la que hemos obtenido durante la aproximación Born-Oppenheimer. A la representación de esta energía potencial frente a la distancia internuclear se la denomina **curva de energía potencial** (Ver figura anterior).

Si esa curva de energía potencial presenta un mínimo para una distancia internuclear determinada, entonces tendrá sentido la existencia de ese sistema (de la molécula en ese estado) ya que es más estable a esa distancia  $R_e$  (que se denomina distancia de equilibrio) que cuando los átomos están más próximos, o más alejados. Y será necesaria una energía para romperla en los átomos que la forman ( $D_e$ ).

Y la función será el producto de la parte electrónica y nuclear.

$$\Psi(r, R) = \psi_R^e(r)\Psi^n(R)$$

En realidad el que el conjunto de los núcleos (para una posición relativa fija dada) se muevan a una u otra velocidad, no nos interesa a fin de conocer su estructura, y será la  $E_R = E_R^e + V_R^n$  y la función  $\psi_R^e(r)$  las que nos hablen de la estabilidad y las propiedades del sistema. Salvo cuando estemos interesados en rotaciones y vibraciones moleculares, ya que a esta energía electrónica (POTENCIAL) se le añadiría la rotacional y vibracional de los núcleos.

### 3.4. La molécula de $H_2^+$ .

En primer lugar, sabemos que esta molécula existe experimentalmente, por lo que los cálculos de su estructura debe darnos una curva de energía potencial en la que aparezca un mínimo a:

La distancia de equilibrio: ( $R_e(exp) = 1.052\text{\AA} = 1.988u.a.$ ) (Base de Datos NIST), y

La energía de disociación experimental:

$$D_0 = 0.09741 \text{ u.a.} = 2.650 \text{ eV.} = 21378.7 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1} \text{ (Herberg 1969).}^1$$

Supongamos que los núcleos de Hidrógeno están situados en el eje  $z$ :

$$H = -\frac{1}{2m_{H_1}}\nabla_{H_1}^2 - \frac{1}{2m_{H_2}}\nabla_{H_2}^2 + H^{BO} \quad H_R^{BO} = H_R^e + \frac{1}{R} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R}$$

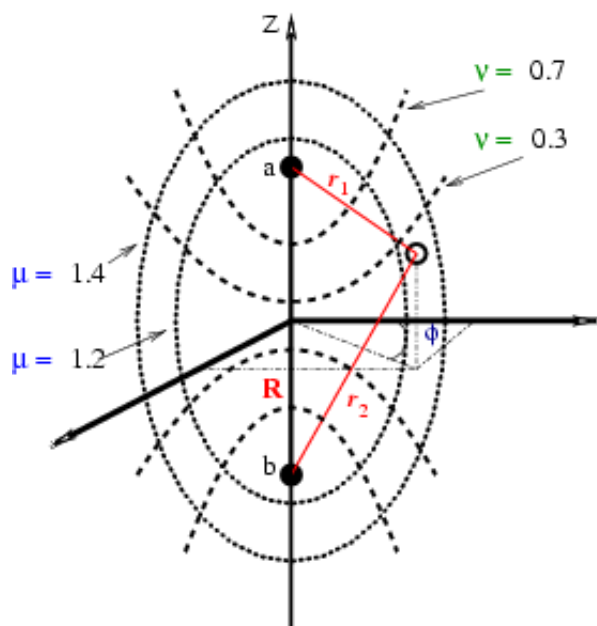
$$H_R^e = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \quad H_R^e\Psi_R^e(r_1, r_2, \varphi) = E_R^e\Psi_R^e(r, \theta, \varphi)$$

$$E_R^{BO} = E_R^e + \frac{1}{R} = E$$

Para resolver este problema se recurre a las coordenadas confocales elípticas:

<sup>1</sup> $ZPVE = 2321/2 - 66/4 \text{ cm}^{-1} = 1144 \text{ cm}^{-1} \cdot 1.239841 \cdot 10^{-4} \text{ eV/cm}^{-1} = 0.14184 \text{ eV} = 0.00521 \text{ u.a.}$   
(Base de Datos NIST)

$D_e = D_0 + ZPVE = 22522.7 \text{ cm}^{-1} = 2.7924 \text{ eV} = 0.10262 \text{ u.a.}$



$$\mu = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad / 1 \leq \mu \leq \infty$$

$$\nu = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad / -1 \leq \nu \leq 1$$

$$\varphi \quad / 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Y en estas coordenadas el  $H$  resulta ser separable :

$$H^e(\mu, \nu, \varphi) = h^\mu(\mu) + h^\nu(\nu) + h^\varphi(\varphi)$$

con lo que la función de onda se puede escribir como:

$$\Psi(\mu, \nu, \varphi) = \phi^\mu(\mu)\phi^\nu(\nu)\phi^\varphi(\varphi)$$

$$h^\mu(\mu)\phi^\mu(\mu) = \varepsilon^\mu \phi^\mu(\mu)$$

la solución de estas funciones no es trivial, y solo la función  $\phi^\varphi(\varphi)$  presenta una solución *analítica*:

$$\phi^\varphi(\varphi) = \mathcal{N}e^{i\lambda\varphi}$$

donde  $\mathcal{N}$  es una constante de normalización y  $\lambda$  un parámetro numérico que debe tomar un valor entero  $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ , para que la función esté bien condicionada (Ver relación con los átomos).

Las funciones  $\phi^\mu(\mu)$  y  $\phi^\nu(\nu)$  sólo tienen soluciones *numéricas*. Además, se puede comprobar que  $E = f(\lambda^2)$  (y que cuanto menor es el valor absoluto de  $\lambda$ , menor es la energía), por lo que habrá dos estados degenerados por cada  $\lambda$  distinto de cero.

Por otro lado, esta función  $\phi^\varphi$  es la única dependiente de las variables de que depende la componente  $z$  del momento angular, y es función propia de  $L_z$  tal que :

$$L_z \phi^\varphi(\varphi) = \lambda \phi^\varphi(\varphi)$$

$\Psi(\mu, \nu, \varphi)$  es función propia de  $L_z$  y su valor propio es  $\lambda$ .

Así pues, al aplicar un campo magnético se romperá la degeneración.

Tenemos dos constantes para este sistema, la energía y  $L_z$ , además el valor propio de  $L_z$  está relacionado con la cuantización de la energía. Este valor de  $L_z$  también nos va a servir para identificar los distintos estados del  $H_2^+$  y en forma análoga a la relación de  $l$  en los átomos hidrogenoides, tendremos:

$ \lambda $		$ \lambda $	
0	→ $\sigma$	1	→ $\pi$
2	→ $\delta$	3	→ $\phi$
4	→ $\gamma$		

Por lo tanto y resumiendo:

- La función depende paramétricamente de  $R$  y está cuantificada por  $\lambda$ .
- La energía es función de  $\lambda^2$ .
- Se obtiene  $\phi^\varphi(\varphi) = \mathcal{N}e^{i\lambda\varphi}$  y valores numéricos de las funciones  $\phi^\mu(\mu)$  y  $\phi^\nu(\nu)$  para distintos valores de  $\mu$  y  $\nu$ .

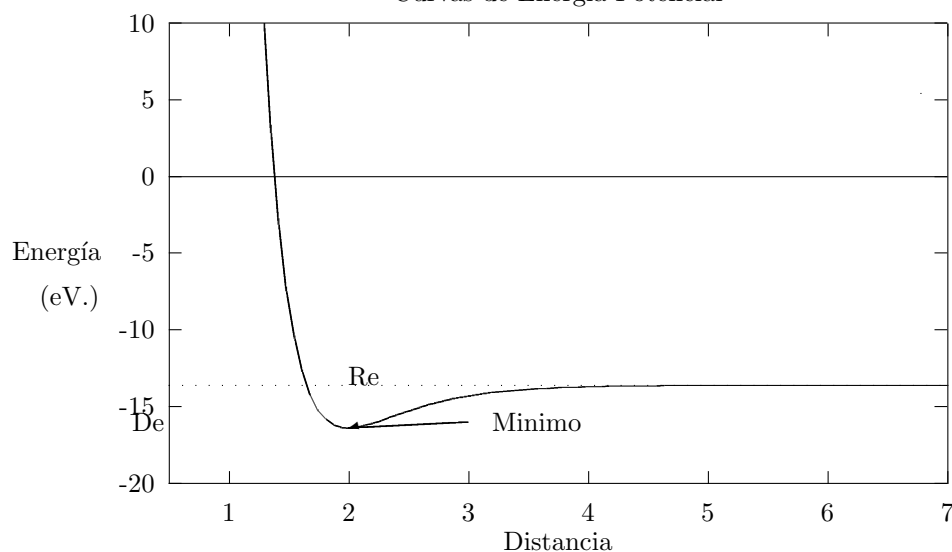
Estas funciones de onda del  $H_2^+$  son funciones que describen el comportamiento de un electrón en el campo creado por los núcleos de la molécula, que es la definición de **orbital molecular**.

Bueno, pues con esto ya podemos calcular muchas soluciones para distintos  $R$ s, con lo que puedo escribir la energía potencial como:

$$E_T = E_R^e + \frac{1}{R}$$

y su representación nos dará la siguiente curva (Estos cálculos los realizó en 1965 Wind, con una precisión de 7 cifras decimales, (JCP-42-2371) :

Curvas de Energía Potencial



En ella aparece un mínimo a  $R_e = 1.9975 \text{ u.a.} = 1.057 \text{ \AA}$  con una energía de  $-132132 \pm 10 \text{ cm}^{-1} = -16.382 \text{ eV} = -0.6021 \text{ u.a.}$  (Ver: Johnson, V.A.. Phys. Rev. 60, 373 (1941))

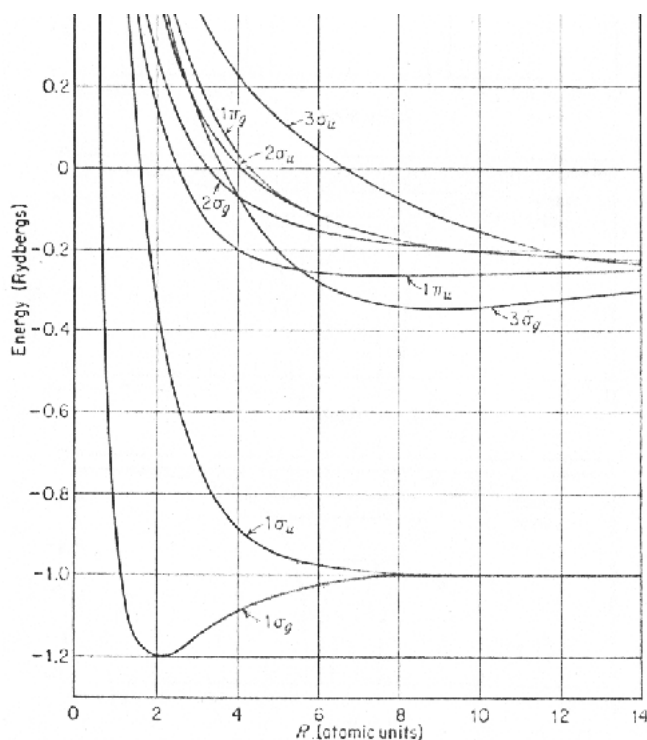
Además sabemos que la energía del  $H + H^+$  ( a  $R$  infinito) es la del  $H$  ( $-0.5 \text{ u.a.}$ ), por lo que la energía necesaria para separar los componentes de esta molécula, para disociarla, por lo que se denomina energía de disociación, será de tan sólo  $0.1021 \text{ u.a.} = 2.778 \text{ eV}$ , aproximadamente 64.1 Kcal/mol, o lo que es lo mismo tan solo un 17 % de la energía total del sistema, por lo que un pequeño error en ésta, será un gran error en su energía de disociación. Este es el problema de los químicos, que trabajamos con diferencias de energías, y esta son de ordenes mucho menores que las energías de los sistemas que estamos manejando.

Veamos como ha funcionado la aproximación Born-Oppenheimer.

- En primer lugar nos confirma la existencia del  $H_2^+$ .
- La distancia de equilibrio calculada ( $1.057 \text{ \AA}$ ) es muy próxima a la experimental ( $R_{e-exp} = 1.052 \text{ \AA}$ ).
- La energía de disociación experimental es de  $0.09771 \text{ u.a.} = 2.650 \text{ eV}$ , por lo que no está tan mal, máxime si consideramos que existe una energía de vibración residual (recordad que el oscilador armónico no podía estar en reposo).

Si se calcula se tiene un valor de  $0.14184 \text{ eV} = 0.00521 \text{ u.a.}^2$  y entonces:

$D_e = D_0 + ZPVE = 22522.7 \text{ cm}^{-1} = 2.7924 \text{ eV} = 0.10262 \text{ u.a.}$ , que es un valor muy próximo al calculado ( $0.1021 \text{ u.a.} = 2.778 \text{ eV}$ ).



Además de este estado de mínima energía, se pueden obtener otros que nos proporcionan distintas curvas de energía potencial, y que son bien  $\sigma$ , ó  $\pi$ , ..., etc

(Ver página 372 en la 5ª edición de "Química Cuántica" de I.N. Levine.)

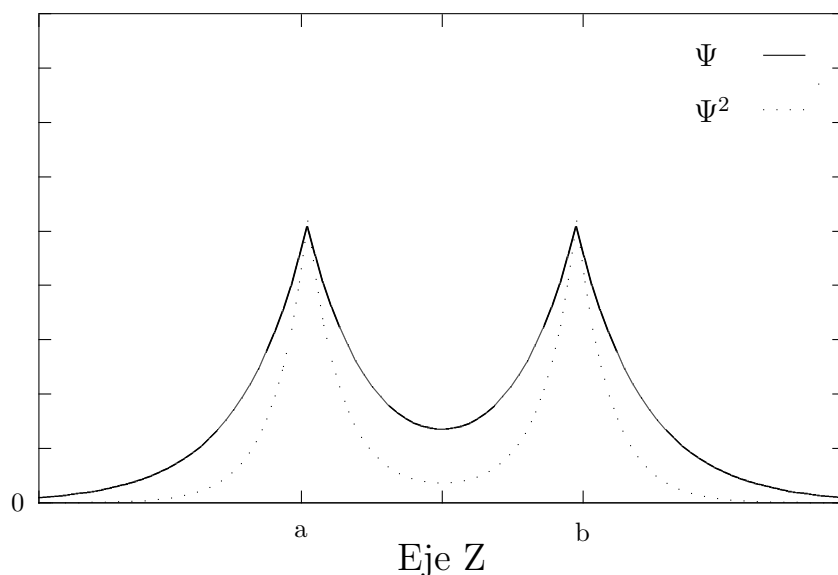
<sup>2</sup>  $ZPVE = 2321/2 - 66/4 \text{ cm}^{-1} = 1144 \text{ cm}^{-1} \cdot 1.239841 \cdot 10^{-4} \text{ eV/cm}^{-1} = 0.14184 \text{ eV} = 0.00521 \text{ u.a.}$  (Base de Datos NIST)



### 3.5. Orbitales moleculares.

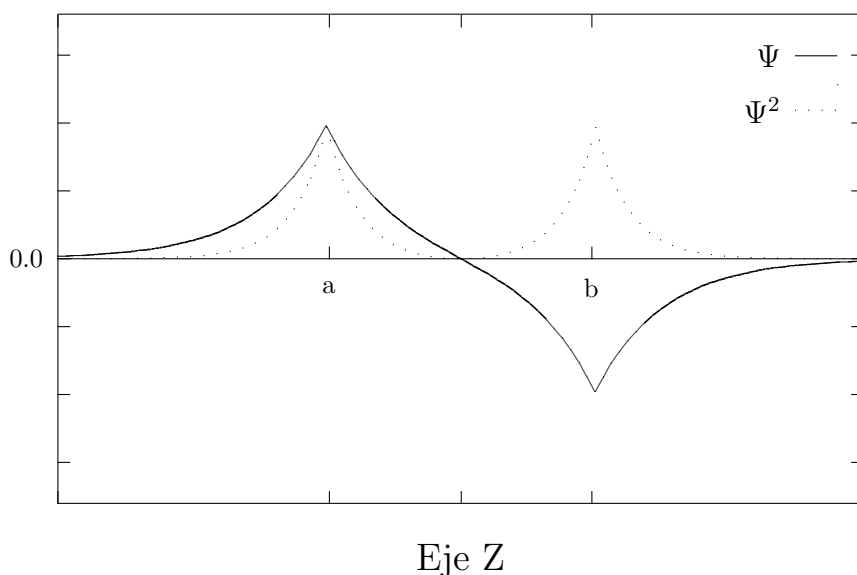
*Son las funciones que describen el comportamiento de un electrón en una molécula.*

Si ahora analizamos la función de onda del estado fundamental (el de menor energía), proyectando la en el eje  $z$ , vemos que tiene una forma de este tipo:



Presenta una simetría cilíndrica respecto al eje  $z$ , lo cual es característico de las funciones tipo  $\sigma$ . Además presenta un punto de simetría respecto al centro de la molécula, es por esto que se denomina estado  $\sigma_g$  (gerade).

Si analizo la función del siguiente estado excitado, puedo ver que también es  $\sigma$ , pero su representación a lo largo del eje  $z$ , proyectada en el plano  $XZ$ , es de esta forma:



Vemos que no es simétrica respecto al centro de la molécula, por lo que se la denomina  $\sigma_u$  (ungerade). También, los máximos de la función están desplazados hacia el exterior de la molécula; además, mientras que en el caso anterior la función y por consiguiente la densidad presentaba un notable valor en el centro del enlace, en este caso la función toma un valor nulo en el centro, y hay una zona de densidad nula, además este estado

energéticamente es antienlazante.

*Parece, por lo tanto, que es esa densidad electrónica internuclear la que estabiliza el sistema.*

### 3.6. Aproximación OM-CLOA (MO-LCAO).

Para resolver la molécula  $H_2^+$ , tan solo hemos empleado la aproximación de Born-Oppenheimer, todo lo demás se puede resolver, bien analíticamente, bien numéricamente, de forma exacta, sin más aproximaciones. Pero claro, cuando tengamos más electrones, ya no podremos hacer lo mismo, debemos buscar algún método aproximado que nos permita resolver problemas más complejos.

Una forma de hacerlo es emplear una función de onda aproximada obtenida como combinación lineal de un conjunto completo de funciones  $\{\phi_i\}$ :

$$\Psi = \sum C_i \phi_i$$

Dado que el conjunto de funciones, que suelen ser orbitales atómicos, es conocido de partida, nos queda por conocer los coeficientes  $C_i$ . Como ya hemos dicho anteriormente, esta aproximación no es nueva, lo único nuevo respecto a los átomos es que suelen ser funciones que no están centradas en un único origen, y como ya dijimos, se denomina con el nombre de *Combinación Lineal de Orbitales Atómicos* (OM-CLOA o MO-LCAO).

Lógicamente esta combinación se debería hacer con todo el conjunto de funciones atómicas, pero en la práctica es preciso truncar, cortar la base de funciones de partida. De todas formas, cuanto mas amplia sea la base mejor representada estará la función. También es cierto que para cada sistema existe un número de funciones que aunque se amplíe no se mejora la energía dentro del orden de magnitud en que estamos usualmente interesados.

Consideremos el ejemplo del  $H_2^+$ , utilizando la *base mínima*, es decir como conjunto de funciones los orbitales atómicos  $1s$  centrados en cada uno de los núcleos (**Que están normalizadas, pero NO son ortogonales**)

$$\phi_a = 1s_a \quad \phi_b = 1s_b$$

Mi función de prueba será:

$$\Psi = C_a \phi_a + C_b \phi_b \quad H^e \Psi = E^e \Psi$$

Empleando el método variacional de Rayleigh-Ritz, recordáis que teníamos la ecuación secular:

$$H^e \Psi = E^e \Psi \quad H^e = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

$$H^e (C_a \phi_a + C_b \phi_b) = E^e (C_a \phi_a + C_b \phi_b)$$

y premultiplicando por cada una de las funciones  $\phi_a$  y  $\phi_b$  e integrando, se llega a las ecuaciones variacionales de R.R. ( $\frac{\partial E}{\partial C_a} = 0$ ):

$$\begin{cases} C_a(H_{aa} - E^e S_{aa}) + C_b(H_{ab} - E^e S_{ab}) = 0 \\ C_a(H_{ba} - E^e S_{ba}) + C_b(H_{bb} - E^e S_{bb}) = 0 \end{cases}$$

cuya solución no trivial pasa porque el determinante de los coeficientes sea nulo:

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - E^e S_{aa}) & (H_{ab} - E^e S_{ab}) \\ (H_{ba} - E^e S_{ba}) & (H_{bb} - E^e S_{bb}) \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{Recordad que } H_{aa} = -\frac{1}{2} \langle \phi_a | \nabla^2 \phi_a \rangle - \langle \phi_a | \frac{1}{r_a} \phi_a \rangle - \langle \phi_a | \frac{1}{r_b} \phi_a \rangle = \alpha = H_{bb}$$

$$\text{igualmente: } H_{ab} = H_{ba} = \beta \quad S_{ab} = \langle \phi_a | \phi_b \rangle = S_{ba}$$

por lo que aplicando los valores de antes :

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E^e) & (\beta - E^e S_{ab}) \\ (\beta - E^e S_{ba}) & (\alpha - E^e) \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$(\alpha - E^e)^2 = (\beta - E^e S_{ab})^2 \Rightarrow \alpha - E^e = \pm(\beta - E^e S_{ab}) \Rightarrow$$

$$E_+^e = \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}} \quad E_-^e = \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}}$$

e igualmente, sustituyendo los valores de la energía en las ecuaciones originales se obtienen los coeficientes, similares a los de antes:

$$(\alpha - E^e)C_a + (\beta - E^e S_{ab})C_b = 0$$

Para  $E^e = E_+^e$ :

$$\left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}}\right)C_a + \left(\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}}S_{ab}\right)C_b = 0$$

$$C_a(\alpha + \alpha S_{ab} - \alpha - \beta) + C_b(\beta + \beta S_{ab} - \alpha S_{ab} - \beta S_{ab}) = 0$$

$$C_a(\alpha S_{ab} - \beta) + C_b(\beta - \alpha S_{ab}) = 0 \Rightarrow C_a = C_b \Rightarrow \Psi_+ = C_a(\phi_a + \phi_b)$$

$$\text{Como } \langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle = 1 \Rightarrow \langle C_a(\phi_a + \phi_b) | C_a(\phi_a + \phi_b) \rangle =$$

$$C_a^2(1 + S_{ab} + S_{ab} + 1) = 2C_a^2(1 + S_{ab}) \Rightarrow C_a = C_b = \sqrt{\frac{1}{2(1 + S_{ab})}}$$

$$E_+ = E_+^e + \frac{1}{R}$$

$$\Psi_+ = \sqrt{\frac{1}{2(1+S_{ab})}} (\phi_a + \phi_b)$$

Para  $E^e = E_-^e$ :

$$\left(\alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}}\right)C_a + \left(\beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}}S_{ab}\right)C_b = 0$$

$$C_a(\beta - \alpha S_{ab}) + C_b(\beta - \alpha S_{ab}) = 0 \Rightarrow C_a = -C_b \Rightarrow \Psi_- = C_a(\phi_a - \phi_b)$$

$$\text{Como } \langle \Psi_- | \Psi_- \rangle = 1 \Rightarrow \langle C_a(\phi_a - \phi_b) | C_a(\phi_a - \phi_b) \rangle =$$

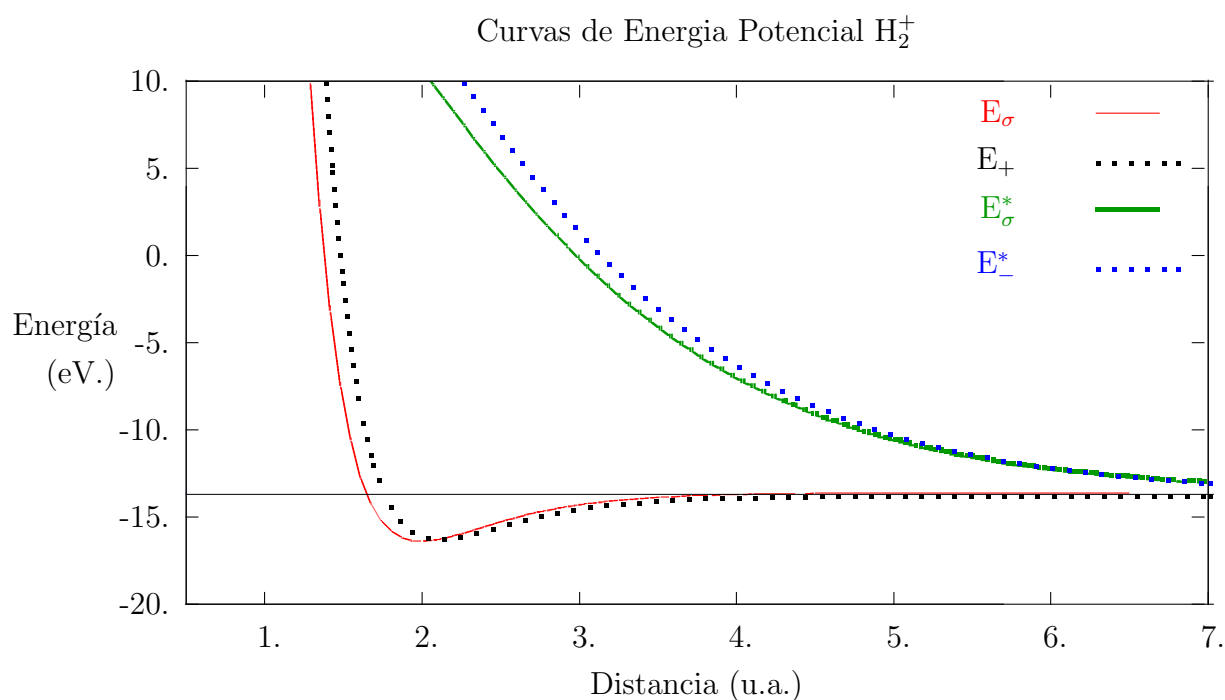
$$\Rightarrow C_a = -C_b = \sqrt{\frac{1}{2(1 - S_{ab})}}$$

$$E_- = E_-^e + \frac{1}{R}$$

$$\Psi_- = \sqrt{\frac{1}{2(1 - S_{ab})}} (\phi_a - \phi_b)$$

¿Cual de estos estados corresponde al fundamental y cual al excitado?

Del hecho de que  $\alpha$  y  $\beta$  sean menores que cero, además de que  $|\alpha| > |\beta|$ , junto a que  $0 \leq S \leq 1$ , no podemos decir nada, pero si se analizan los valores que toman, entonces se comprueba que  $\langle E_+ \rangle < \langle E_- \rangle$  y representando estas energías frente a  $R$ , podemos compararlas con las calculadas exactamente, sin esta aproximación:



Cualitativamente el resultado no es muy distinto, ya que nos justifica la existencia de la molécula  $H_2^+$ , y la distancia de equilibrio no se desplaza excesivamente de la exacta. Además, respecto a la forma de las funciones ambas presentan simetría  $\sigma$ , siendo la del estado fundamental  $\sigma_g$  y la del excitado  $\sigma_u$ . Estas funciones representan a dos orbitales moleculares ocupados por un electrón, el primero es enlazante, como ya hemos indicado anteriormente, y se denomina con la letra característica de su valor propio de  $L_z$ , y el subíndice  $g$  o  $u$ , mientras que el otro orbital molecular es antienlazante y en el además se escribe un asterisco como superíndice derecho.

Podríamos haber utilizado un conjunto mayor de funciones de base, p.e. cuatro, que podrían ser de tipo  $s$ :

$$\{\phi_{1s_a}, \phi_{2s_a}, \phi_{1s_b}, \phi_{2s_b}\}$$

y habríamos obtenido cuatro funciones:

$$\{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4\}$$

$$\Psi_1 = C_{11}\phi_{1s_a} + C_{21}\phi_{2s_a} + C_{31}\phi_{1s_b} + C_{41}\phi_{2s_b} \quad \Psi_2 = C_{12}\phi_{1s_a} + C_{22}\phi_{2s_a} + C_{32}\phi_{1s_b} + C_{42}\phi_{2s_b}$$

$$\Psi_3 = C_{13}\phi_{1s_a} + C_{23}\phi_{2s_a} + C_{33}\phi_{1s_b} + C_{43}\phi_{2s_b} \quad \Psi_4 = C_{14}\phi_{1s_a} + C_{24}\phi_{2s_a} + C_{34}\phi_{1s_b} + C_{44}\phi_{2s_b}$$

También sucede que en algunos casos, como este del  $H_2^+$ , ciertos coeficientes son mucho menores que otros, por lo que se pueden despreciar en una primera aproximación, quedándonos:

$$\Psi_1 \approx C_{11}\phi_{1s_a} + C_{31}\phi_{1s_b} \quad \rightarrow \sigma_{1s} \quad (\sigma_{g_{1s}})$$

$$\Psi_2 \approx C_{12}\phi_{1s_a} + C_{32}\phi_{1s_b} \quad \rightarrow \sigma_{1s}^* \quad (\sigma_{u_{1s}})$$

$$\Psi_3 \approx C_{23}\phi_{2s_a} + C_{43}\phi_{2s_b} \quad \rightarrow \sigma_{2s} \quad (\sigma_{g_{2s}})$$

$$\Psi_4 \approx C_{24}\phi_{2s_a} + C_{44}\phi_{2s_b} \quad \rightarrow \sigma_{2s}^* \quad (\sigma_{u_{2s}})$$

Tenemos por lo tanto en este caso cuatro orbitales moleculares del tipo  $\sigma$ , dos enlazantes y otros dos antienlazantes, además por estar formados fundamentalmente por un tipo determinado de orbital atómico, se suelen denominar con el nombre de dicho orbital atómico como subíndice. En realidad, recordad que no son  $\sigma_{1s}$  o  $\sigma_{2s}$  puros, siempre son una mezcla, aunque sea pequeña.

Si amplio la base a los orbitales atómicos  $p$ , tengo dos tipos de orbitales, si nos fijamos en la simetría, los  $p_z$  con simetría respecto a la rotación respecto al eje  $z$ , y por lo tanto de carácter  $\sigma$ , y los  $p_x$  y  $p_y$ , que no presentan este tipo de simetría, estos orbitales dan lugar a orbitales moleculares  $\pi$ , el  $\pi_x$  y el  $\pi_y$ .

Este es el [ejemplo utilizando una base amplia de 15 funciones de base](#):  $\{1s, 2s, 3s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{xx}, 3d_{yy}, 3d_{zz}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}\}$  por cada hidrógeno:

```

*****
*           GAMESS VERSION = 11 APR 2008 (R1)           *
*           FROM IOWA STATE UNIVERSITY                 *
* M.W.SCHMIDT, K.K.BALDRIDGE, J.A.BOATZ, S.T.ELBERT, *
* M.S.GORDON, J.H.JENSEN, S.KOSEKI, N.MATSUNAGA,     *
*           K.A.NGUYEN, S.J.SU, T.L.WINDUS,           *
*           TOGETHER WITH M.DUPOUIS, J.A.MONTGOMERY   *
*           J.COMPUT.CHEM. 14, 1347-1363(1993)       *
***** 64 BIT LINUX VERSION *****

```

```

INPUT CARD> $CONTRL SCFTYP=ROHF RUNTYP=ENERGY $END
INPUT CARD> $CONTRL MULT=2 icharg=1 maxit=200 $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=ccT $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>H-H + a Re=1.0572 Angstroms
INPUT CARD>Dnh 4
INPUT CARD>
INPUT CARD>hidrogeno 1. 0.0 0.0 0.5286
INPUT CARD> $END

```

H-H + Calculo ROHF a Re=1.0572 Angstroms Base cc-pVTZ

THE POINT GROUP OF THE MOLECULE IS D4H

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
HIDROGENO	1.0	0.0000000000	0.0000000000	-0.9989091571
HIDROGENO	1.0	0.0000000000	0.0000000000	0.9989091571

INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)

```

-----
          1 HIDRO      2 HIDRO
1 HIDRO  0.0000000    1.0572000 *
2 HIDRO  1.0572000 *  0.0000000

```

ATOMIC BASIS SET

```

-----
TOTAL NUMBER OF BASIS SET SHELLS           = 12
NUMBER OF CARTESIAN GAUSSIAN BASIS FUNCTIONS = 30
NUMBER OF ELECTRONS                         = 1
CHARGE OF MOLECULE                         = 1
SPIN MULTIPLICITY                          = 2
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA)        = 1
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA )       = 0
TOTAL NUMBER OF ATOMS                      = 2
THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS          0.5005460171

```

INITIAL GUESS ORBITALS GENERATED BY HUCKEL ROUTINE.

TOTAL NUMBER OF NONZERO TWO-ELECTRON INTEGRALS = 14905

## ROHF SCF CALCULATION

-----  
 FINAL ROHF ENERGY IS            -0.6022672743 AFTER    7 ITERATIONS

-----  
 SPIN SZ    =    0.500  
 S-SQUARED =    0.750

-----  
 EIGENVECTORS  
 -----

				1	2	3	4	5
				-1.1028	-0.2799	-0.0219	0.1261	0.2086
				A1G	A2U	A1G	A2U	EU
1	H	1	S	0.196060	0.171517	0.009497	-0.044276	0.000000
2	H	1	S	0.350767	0.399816	-0.938043	-1.354178	0.000000
3	H	1	S	0.067518	0.832934	0.942382	2.304986	0.000000
4	H	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.040775
5	H	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
6	H	1	Z	0.016712	-0.009182	-0.009203	-0.002218	0.000000
7	H	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.606897
8	H	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
9	H	1	Z	0.051187	-0.019025	-0.050078	0.094384	0.000000
10	H	1	XX	-0.000476	0.004033	0.070892	0.075887	0.000000
11	H	1	YY	-0.000476	0.004033	0.070892	0.075887	0.000000
12	H	1	ZZ	0.008888	0.002501	0.061625	0.099725	0.000000
13	H	1	XY	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
14	H	1	XZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.001396
15	H	1	YZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
16	H	2	S	0.196060	-0.171517	0.009497	0.044276	0.000000
17	H	2	S	0.350767	-0.399816	-0.938043	1.354178	0.000000
18	H	2	S	0.067518	-0.832934	0.942382	-2.304986	0.000000
19	H	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.040775
20	H	2	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
21	H	2	Z	-0.016712	-0.009182	0.009203	-0.002218	0.000000
22	H	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.606897
23	H	2	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
24	H	2	Z	-0.051187	-0.019025	0.050078	0.094384	0.000000
25	H	2	XX	-0.000476	-0.004033	0.070892	-0.075887	0.000000
26	H	2	YY	-0.000476	-0.004033	0.070892	-0.075887	0.000000
27	H	2	ZZ	0.008888	-0.002501	0.061625	-0.099725	0.000000
28	H	2	XY	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
29	H	2	XZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.001396
30	H	2	YZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000



				6	7	8	9	10
				0.2086	0.5427	0.6247	0.6247	1.0489
				EU	A1G	EG	EG	A2U
1	H	1	S	0.000000	-0.043938	0.000000	0.000000	0.173664
2	H	1	S	0.000000	0.787402	0.000000	0.000000	2.249561
3	H	1	S	0.000000	-0.390939	0.000000	0.000000	0.978887
4	H	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	-0.068333	0.000000
5	H	1	Y	-0.040775	0.000000	-0.068333	0.000000	0.000000
6	H	1	Z	0.000000	0.057722	0.000000	0.000000	-0.068169
7	H	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	1.022290	0.000000
8	H	1	Y	0.606897	0.000000	1.022290	0.000000	0.000000
9	H	1	Z	0.000000	-0.754934	0.000000	0.000000	2.639865
10	H	1	XX	0.000000	-0.051825	0.000000	0.000000	0.002069
11	H	1	YY	0.000000	-0.051825	0.000000	0.000000	0.002069
12	H	1	ZZ	0.000000	-0.033289	0.000000	0.000000	0.240896
13	H	1	XY	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
14	H	1	XZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.014524	0.000000
15	H	1	YZ	-0.001396	0.000000	0.014524	0.000000	0.000000
16	H	2	S	0.000000	-0.043938	0.000000	0.000000	-0.173664
17	H	2	S	0.000000	0.787402	0.000000	0.000000	-2.249561
18	H	2	S	0.000000	-0.390939	0.000000	0.000000	-0.978887
19	H	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.068333	0.000000
20	H	2	Y	-0.040775	0.000000	0.068333	0.000000	0.000000
21	H	2	Z	0.000000	-0.057722	0.000000	0.000000	-0.068169
22	H	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	-1.022290	0.000000
23	H	2	Y	0.606897	0.000000	-1.022290	0.000000	0.000000
24	H	2	Z	0.000000	0.754934	0.000000	0.000000	2.639865
25	H	2	XX	0.000000	-0.051825	0.000000	0.000000	-0.002069
26	H	2	YY	0.000000	-0.051825	0.000000	0.000000	-0.002069
27	H	2	ZZ	0.000000	-0.033289	0.000000	0.000000	-0.240896
28	H	2	XY	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
29	H	2	XZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.014524	0.000000
30	H	2	YZ	0.001396	0.000000	0.014524	0.000000	0.000000

		11	12	13	14	15
		1.3012	1.4927	2.6227	2.6227	2.6970
		A1G	A2U	EU	EU	B1G
		16	17	18	19	20
		2.6970	2.7888	3.2521	3.2521	3.3785
		B2G	A1G	B2U	B1U	EU
		21	22	23	24	25
		3.3785	3.4579	3.4579	3.4649	4.0986
		EU	EG	EG	A2U	A1G
		26	27	28	29	30
		4.2334	4.2334	4.2425	4.3914	6.0209
		EG	EG	A2U	A1G	A2U

..... END OF ROHF CALCULATION .....

ENERGY COMPONENTS

```

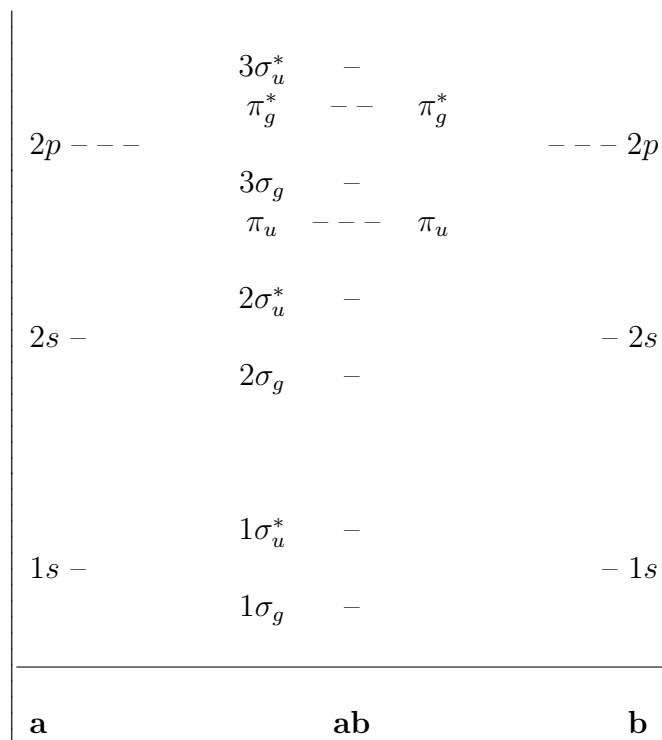
-----
WAVEFUNCTION NORMALIZATION =      1.0000000000

      ONE ELECTRON ENERGY =      -1.1028132914
      TWO ELECTRON ENERGY =       0.0000000000
      NUCLEAR REPULSION ENERGY =   0.5005460171
-----
      TOTAL ENERGY =              -0.6022672743

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =   0.0000000000
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =   -1.7053661456
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =     0.5005460171
-----
      TOTAL POTENTIAL ENERGY =       -1.2048201286
      TOTAL KINETIC ENERGY =         0.6025528542
      VIRIAL RATIO (V/T) =            1.9995260500
  
```

EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY Tue Oct 14 16:36:12 2008

Podríamos construir un [diagrama de correlación](#) con los orbitales atómicos y su combinación para dar OMs, representados frente a la energía: <sup>3</sup>:



<sup>3</sup>Para los átomos hidrogenoides  $E_{2s} = E_{2p}$

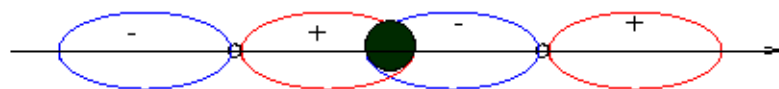
De estos diagramas se ve que existe un principio de simetría por el cual los orbitales moleculares de una simetría dada solo están formados por orbital atómicos de la misma simetría ( $s, p_z \rightarrow \sigma$ ;  $p_x, p_y \rightarrow \pi$ ).

Otra consecuencia es que cuanto más distinta sea la energía de los diferentes orbital atómicos, menor será la mezcla de esos orbital atómicos entre sí, Así por ejemplo, los orbital atómicos  $1s$ , en general, no se mezclan con ningún otros dando orbitales moleculares  $\sigma_{g1s}, \sigma_{u1s}^*$ , no ocurre lo mismo con los  $2s$  y  $2p_z$ .

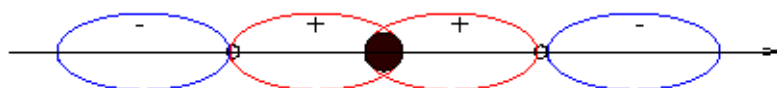
Podemos ver la [representación espacial](#) de los orbital atómicos  $p_z$  y  $p_x$  para formar orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\pi$  respectivamente:

Vimos que para los  $s$ , la suma daba  $\sigma_g$  enlazantes y la diferencia antienlazantes  $\sigma_u^*$ .

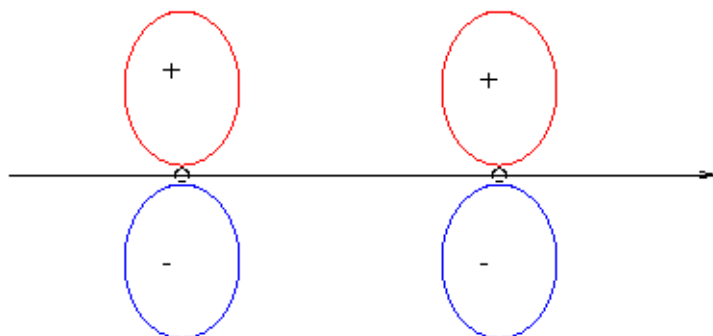
Para los  $p_z$  y para los  $p_x$  y  $p_y$ :



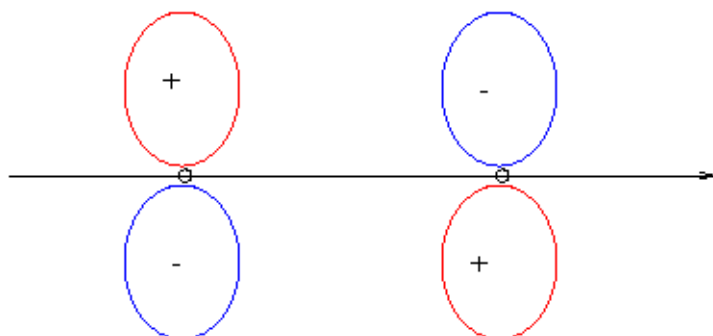
$$\sigma_u^* = p_{z_a} + p_{z_b}$$



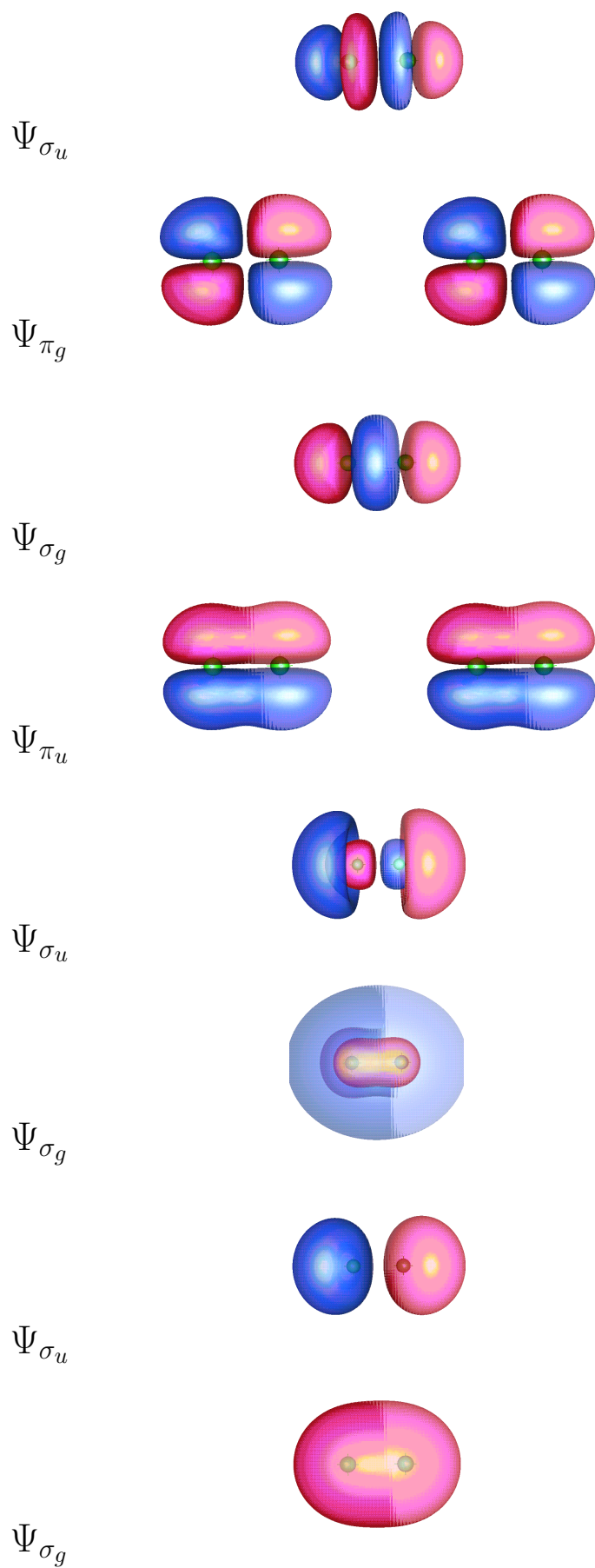
$$\sigma_g = p_{z_a} - p_{z_b}$$



$$\pi_u = p_{x_a} + p_{x_b}$$



$$\pi_g^* = p_{x_a} - p_{x_b}$$



Ver los Orbitales Moleculares del  $H_2^+$  en <http://www.falstad.com/qmno/> y los capítulos correspondientes en la página <http://www.tannerm.com/matter.htm>

# Apéndice P

## Problemas

### P.1. Problema 3.1

Obtener la expresión de la energía y de las funciones propias normalizadas del estado fundamental y del primer estado excitado del sistema  $H_2^+$ , aplicando el método variacional a la función de prueba:

$$\Psi = C_a \phi_{1s_a} + C_b \phi_{1s_b}$$

$$\text{tal que } \phi_{1s_a} = \sqrt{k^3 \pi} \cdot e^{-kr_a} \quad \phi_{1s_b} = \sqrt{k^3 \pi} \cdot e^{-kr_b}$$

y considerando que:

1. Las funciones  $\phi_{1s_a}$  y  $\phi_{1s_b}$  están normalizadas.
2.  $S_{ab} = e^{-kR}[1 + kR + \frac{1}{3}k^2R^2] > 0$
3.  $H_{aa}^e = \frac{1}{2}k^2 - k - \frac{1}{R} + e^{-2kR}(k + R^{-1}) < 0$
4.  $H_{ab}^e = -\frac{1}{2}k^2S_{ab} + k(k - 2)(1 + kR)e^{-kR} < 0$

Representar el valor de la energía para las distancias 1.5, 2.0, 2.5 y 8.0 u.a, sabiendo que  $\left(\frac{\partial W_1}{\partial C_a}\right)_{R_e} = k - 1.24$ , siendo  $W_1$  la energía del estado electrónico fundamental, y considerando este valor del parametro  $k$  para toda curva de energía potencial.

# Índice general

<b>4. Moléculas diatómicas.</b>	<b>88</b>
4.1. La molécula de hidrógeno. Método de Orbitales Moleculares. . . . .	88
4.2. Modelo de Heitler-London. Teoría de Enlace de Valencia. . . . .	92
4.3. Comparación entre las funciones EV y OM. . . . .	95
4.4. Mejora de las funciones EV y OM. . . . .	96
4.5. El modelo Hartree-Fock aplicado a moléculas. . . . .	99
4.6. Moléculas diatómicas homo-nucleares. . . . .	103
4.7. Moléculas diatómicas heteronucleares . . . . .	111
4.8. Curvas de energía potencial . . . . .	119
4.9. Problema 4.2 . . . . .	122
4.10. Problema 4.5 . . . . .	123
4.11. Problema 4.6 . . . . .	124
4.12. Problema 4.9 . . . . .	125
4.13. Problema 4.13 . . . . .	126
4.14. Problema 4.16 . . . . .	129





# Capítulo 4

## Moléculas diatómicas.

### 4.1. La molécula de hidrógeno. Método de Orbitales Moleculares.

Pasemos al estudio del sistema que le sigue en complejidad, la molécula de hidrógeno. Aquí el  $H$  se complica un poco, ya que aparecen términos de los dos electrones, se puede escribir como:

$$H = H^e + 1/R$$
$$H^e = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}}$$
$$H^e = h_{(1)}^0 + h_{(2)}^0 + \frac{1}{r_{12}}$$

El  $H^e$  no es separable en  $h$  mono-electrónicos y la solución no puede ser una función producto de las funciones monoeléctricas (Algo muy similar nos ocurría en el caso de los átomos).

Antes de continuar, y con objeto de después podamos comprobar la calidad de los resultados, tenemos que las medidas experimentales nos indican que

$$R_e = 0.740 \text{ \AA} = 1.4006 \text{ u.a.},$$

$$D_e = 0.1745 \text{ u.a.} = 4.74759 \text{ e.V}$$

y la energía total a la distancia de equilibrio será de  $-1.1745$  u.a. ( $D_0 = 4.491 \text{ eV} = 0.1650$  u.a.).

Para abordar el problema de resolver la ecuación de Schrödinger para este sistema, podemos suponer que  $1/r_{12}$  es un término pequeño comparado con el resto y buscar soluciones para el  $H = h_{(1)}^0 + h_{(2)}^0$ , que serán del tipo  $\Psi^0 = \phi_1^0(1) \phi_2^0(2)$ .

Y estas funciones son las funciones propias del  $\hat{H}$  del  $H_2^+$ .

Podemos tomar las funciones de más baja energía  $\sigma_g$ , multiplicadas por la función de espín. Lógicamente, la función de los dos electrones no puede ser completamente igual (principio de exclusión de Pauli, que nos dice que una función espacial solo puede estar relacionada con dos electrones, una alfa y otro beta). Pero el principio de antisimetría nos dice que  $\Psi^0$  debe ser antisimétrica, luego una posible aproximación de orden cero será:

$$\Psi^0 = \sigma_g(1)\sigma_g(2) \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Es decir, una función de onda escrita como producto antisimetrizado de orbitales moleculares (OM). Y tenemos que la  $E^0 = E_1^0 + E_2^0$ , pero a la hora de calcular la corrección perturbativa correspondiente a  $H' = 1/r_{12}$ , tenemos que las funciones  $\sigma_g$  no son nada fáciles de manejar (recordad que la solución es numérica), por lo que el problema es prácticamente intratable matemáticamente.

Una aproximación es la de reemplazar estos orbitales moleculares exactos por la aproximación que vimos el otro día, es decir tomar los orbitales moleculares  $\Psi_+ \equiv \sigma_{g1s}$ , que eran combinación lineal de orbitales atómicos

$$\Psi^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} | \sigma_{g1s}(1)\bar{\sigma}_{g1s}(2) | = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_+(1)\Psi_+(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\text{donde } \Psi_+(1) = \sigma_{g1s} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}}(\phi_a(1) + \phi_b(1))$$

$$\Psi^0 = \frac{1}{2(1+S_{ab})} [(\phi_a(1) + \phi_b(1))(\phi_a(2) + \phi_b(2))] \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

En este caso concreto, y dado que el  $H$  no depende de las funciones de espín, podemos omitirlas sin que ello signifique nada para la energía, y tendremos que, si  $H^0 = h_{(1)}^0 + h_{(2)}^0$ ,

$$\begin{aligned} \langle H^0 \rangle &= E^0 = \langle \Psi_+(1)\Psi_+(2) | H^0 | \Psi_+(1)\Psi_+(2) \rangle = \\ &= 2 \langle \Psi_+(1) | h_{(1)}^0 | \Psi_+(1) \rangle = \\ &= \frac{2}{2(1+S_{ab})} [ \langle (\phi_a(1) + \phi_b(1)) | h_{(1)}^0 | (\phi_a(1) + \phi_b(1)) \rangle ] = \\ &= \frac{2}{2(1+S_{ab})} [ h_{aa} + h_{ab} + h_{bb} + h_{ba} ] = \frac{2(\alpha + \beta)}{1+S_{ab}} \end{aligned}$$

Que lógicamente es dos veces la energía electrónica que obtuvimos con estas funciones para la molécula  $H_2^+$ . La energía total será:

$$E_T^0 = E^0 + 1/R$$

La energía perturbativa de primer orden para el  $H_2$  será:

$$E^1 = \langle \Psi_+(1)\Psi_+(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_+(1)\Psi_+(2) \rangle = J_{++}$$

Que es la integral molecular de Coulomb, cuyo significado es similar al de la integral de Coulomb atómica.

Si sustituimos  $\Psi_+$  por la combinación de orbitales atómicos, la integral  $J_{++}$  se puede escribir en términos de integrales atómicas:

$$\begin{aligned} J_{++} &= \frac{1}{4(1+S)^2} \langle (\phi_a(1) + \phi_b(1)) (\phi_a(2) + \phi_b(2)) | \frac{1}{r_{12}} | (\phi_a(1) + \phi_b(1)) (\phi_a(2) + \phi_b(2)) \rangle \\ &= \frac{1}{2(1+S)^2} [\langle \phi_a(1)\phi_a(2) | \phi_a(1)\phi_a(2) \rangle + \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle \\ &\quad + 4 \langle \phi_a(1)\phi_a(2) | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle + 2 \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle] \end{aligned}$$

La primera es una integral atómica de Coulomb mono-céntrica ( $J_{aa}$ ), la segunda es igual pero bi-céntrica ( $J_{ab}$ ), la tercera es mixta de Coulomb-Intercambio bicéntrica, y por último la cuarta es bicéntrica de intercambio ( $K_{ab}$ ).

Todas estas expresiones no son más que integrales definidas, cuyo valor podemos calcular y con ellas resolver la energía potencial para diferentes distancias internucleares ( $R_s$ ) con lo que representándola obtendremos la **curva de energía potencial**, en la que se puede ver que, para una función  $\phi_{1s}$  con exponente  $\xi = 1.0$  se obtiene  $R_e = 1.61$  u.a. y  $D_e = 0.0990$  u.a.,

$$\phi_{1s_a}(1) = \mathcal{N}e^{-\xi r_{1a}}$$

pero si optimizamos las funciones  $\phi_{1s}$  y utilizamos un exponente  $\xi = 1.197$ , entonces la curva de energía potencial que tenemos nos produce  $R_e = 0.732 \text{ \AA} = 1.38$  u.a. y  $D_e = 3.488 \text{ eV} = 0.12826$  u.a..

Este es el tratamiento de orbitales moleculares, y repito, cuando los orbitales moleculares se aproximan como combinaciones lineales de OAs, estamos en el tratamiento OM-CLOA.

Esta función  $\Psi^0$  sigue siendo función propia de  $L_z$ , ya que las funciones  $\Psi_+$  son funciones propias de  $L_z$ , y además su valor propio será la suma de los valores propios de las funciones que la forman es decir  $0 + 0 = 0$ . Podríamos emplear distintos orbitales moleculares (después lo haremos) con  $\lambda s$  mayores que cero, y tendríamos otras funciones de estados excitados también funciones propias de  $L_z$ . Al valor propio de  $L_z$  de la función molecular se le denomina con la letra  $\Lambda$  (landa mayúscula):

$$L_z\Psi = \Lambda\Psi \quad / \Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Lambda = \sum_{\mu=1}^{n_e} \lambda_{\mu}$$

E igualmente, a los **términos**, que en los átomos se caracterizaban por el valor propio de  $L^2$ , se pasa a denominarlos como a los orbitales moleculares, pero con mayúsculas:

$$\text{O.M.s} \quad |\lambda| = \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 2 & \dots \\ \sigma & \pi & \delta & \dots \end{array}$$

$$\Psi \quad |\Lambda| = \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 2 & 3 \\ \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi \end{array}$$

Con lo que los términos moleculares, que son el conjunto de estados de una configuración con el mismo valor de  $\Lambda$  y de  $S$ , se denominan <sup>1</sup>:

$${}^{2S+1} |\Lambda|_g \quad \text{o} \quad {}^{2S+1} |\Lambda|_u$$

Consideremos por ejemplo la molécula  $H_2$ , todos los posibles términos que se pueden obtener a partir de la base de orbitales atómicos  $1s_a$  y  $1s_b$ , que como vimos nos proporcionaban dos orbitales moleculares:

$$\sigma_{1sg}(i) = 1s_a(i) + 1s_b(i) \quad \sigma_{1su}(i) = 1s_a(i) - 1s_b(i)$$

$$\begin{array}{l} \sigma_{1sg}(1)\sigma_{1sg}(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_{1sg}(1)\sigma_{1su}(2) + \sigma_{1su}(1)\sigma_{1sg}(2)) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_{1sg}(1)\sigma_{1su}(2) - \sigma_{1su}(1)\sigma_{1sg}(2)) \\ \sigma_{1su}(1)\sigma_{1su}(2) \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Rightarrow^1 \Sigma_g \\ \Rightarrow^1 \Sigma_u \\ \Rightarrow^3 \Sigma_u \\ \Rightarrow^1 \Sigma_g \end{array}$$

<sup>1</sup>Y un superíndice a la derecha con + ó -, según sean simétricos o antisimétricos respecto al plano  $\sigma_v$  que contiene el eje del enlace

## 4.2. Modelo de Heitler-London. Teoría de Enlace de Valencia.

Un serio problema de los cálculos sencillos de la teoría de orbitales moleculares es que la función de onda, cuando  $R$  tiende a infinito, no lleva a la función de onda de dos átomos neutros de hidrógeno. Veamos lo, considerando la parte espacial:

$$\Psi = \sigma_{1sg}(1)\sigma_{1sg}(2) = \frac{1}{2(1+S)} [(\phi_a(1) + \phi_b(1))(\phi_a(2) + \phi_b(2))] =$$

$$\frac{1}{2+2S} [(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)) + (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2))]$$

*Iónicos* *Covalentes*

Estos dos últimos términos están relacionados con el solapamiento, es decir con la interacción y el enlace, y se denominan **covalentes**, mientras que los otros dos nos están describiendo un sistema iónico, los dos electrones en **a** o en **b**, son los términos **iónicos**. Estamos tratando el sistema  $H_2$  un 50 % como iónico y otro tanto como covalente. Cuando  $R$  tiende infinito, el solapamiento será nulo, con lo que el sistema, que estará compuesto por dos átomos de hidrógeno no interaccionantes, estará representado fundamentalmente por la función :

$$\Psi_\infty = \frac{1}{2} [(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)) + (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2))] = \frac{1}{2} [\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4]$$

Los términos del Hamiltoniano relacionados con la distancia internuclear serán nulos, así:

$$E_\infty = \langle \Psi_\infty | H^e | \Psi_\infty \rangle = \langle \Psi_\infty | h_1^0 + h_2^0 + \frac{1}{r_{12}} | \Psi_\infty \rangle =$$

$$\frac{1}{4} \left[ \langle \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 | h_1^0 + h_2^0 + \frac{1}{r_{12}} | \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 \rangle \right] =$$

$$\frac{2}{4} [ \langle \chi_1 H^e \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 H^e \chi_2 \rangle + \langle \chi_3 H^e \chi_3 \rangle + \langle \chi_4 H^e \chi_4 \rangle ] =$$

$$= \frac{3}{4} [ E_{H^-} + E_{H^-} + 2E_H + 2E_H ] =$$

---


$${}^2 \langle \chi_1 H^e \chi_2 \rangle = \langle \phi_a(1)\phi_a(2) | h_1^0 + h_2^0 + \frac{1}{r_{12}} | \phi_b(1)\phi_b(2) \rangle = \langle \phi_a(2)\phi_b(2) | \langle h_1^0 \rangle + \langle \phi_a(1)\phi_b(1) \rangle + \langle h_2^0 \rangle + \langle \phi_a(1)\phi_a(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_b(1)\phi_b(2) \rangle = 0$$

$$E_{\infty} = \frac{1}{4} [2(2E_H) + 2E_{H^-}] = \frac{1}{2} [2E_H + (E_{H^-} + E_{H^+})]$$

que representa la superposición de dos estados, una mezcla entre la correcta disociación en átomos neutros y la separación en  $H^-$  y  $H^+$ , lo cual no es cierto.

Surge así otro planteamiento molecular diferente propuesto inicialmente por Walter Heitler y Fritz London en 1927<sup>4</sup>, y que se denomina **Método de Enlace de Valencia (Valence Bond)**, desarrollado más extensamente por John Slater y Linus Pauling en 1930.

En vez de partir del sistema  $H_2^+$  como modelo no perturbado para describir el comportamiento de los electrones descritos por orbitales moleculares, es decir donde tenemos ya el enlace formado, vamos a considerar otro modelo más simple como es el de suponer que tenemos dos átomos de hidrógeno que no interactúan, es decir que esos dos átomos de  $H$  están muy distanciados, por lo que su función de orden cero se podría escribir como producto de las funciones del átomo de  $H$ :

$$\Psi_1^0 = \phi_a(1)\phi_b(2) \quad \text{o como} \quad \Psi_2^0 = \phi_b(1)\phi_a(2)$$

o como cualquier combinación de ellas, en general:

$$\Phi = (C_1\Psi_1^0 + C_2\Psi_2^0)f(\alpha, \beta)$$

En un planteamiento perturbativo, su  $H^0$  será:

$$H^0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2b}}$$

y la corrección perturbativa,  $H'$ , será:

$$H' = -\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (1/R \text{ aparte})$$

de forma que  $H^e = H^0 + H'$

Si aplicamos el método variacional, Los coeficientes de la función de onda los podremos obtener de la forma habitual:

$$H^e\Phi = E\Phi = (H^0 + H')(C_1\Psi_1^0 + C_2\Psi_2^0) = E(C_1\Psi_1^0 + C_2\Psi_2^0)$$

---

<sup>3</sup> $\langle \chi_1 H^e \chi_1 \rangle = \langle \phi_a(1)\phi_a(2) | h_1^0 + h_2^0 + \frac{1}{r_{12}} | \phi_a(1)\phi_a(2) \rangle = E_{H^-}$   
 $\langle \chi_3 H^e \chi_3 \rangle = \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | h_1^0 + h_2^0 + \frac{1}{r_{12}} | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle = \langle \phi_a(1) | h_1^0 | \phi_a(1) \rangle + \langle \phi_b(2) | h_2^0 | \phi_b(2) \rangle + 0 = 2E_H$

<sup>4</sup>Zeitschrift für Physik, 44, 455 (1927). Traducido al inglés por H. Hettema, Quantum Chemistry, Classic Scientific Papers, World Scientific, Singapore (2000)

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1(H_{11} - E) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ C_1(H_{21} - ES_{12}) + C_2(H_{22} - E) = 0 \end{array} \right\}$$

$$\left| \begin{array}{cc} (H_{11} - E) & (H_{12} - ES_{12}) \\ (H_{21} - ES_{12}) & (H_{22} - E) \end{array} \right| = 0$$

Obteniéndose dos valores para la energía, y por supuesto dos funciones de onda, correspondientes a esos dos estados energéticos:

$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \quad E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$\Phi_+ = \frac{\Psi_1^0 + \Psi_2^0}{[2(1 + S_{12})]^{1/2}} \quad \Phi_- = \frac{\Psi_1^0 - \Psi_2^0}{[2(1 - S_{12})]^{1/2}}$$

En estas expresiones,

$$H_{ij} = \langle \Psi_i^0 | H | \Psi_j^0 \rangle \quad H_{12} = \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | H^e | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle$$

$$S_{12} = \langle \Psi_1^0 | \Psi_2^0 \rangle = \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle = S_{ab}^2$$

Por lo tanto la función de onda completa para el estado fundamental, en términos de los orbitales atómicos y con la parte de espín incluida será:

$$\Phi_+ = \frac{1}{[2(1 + S_{ab}^2)]^{1/2}} (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Si volvemos a las expresiones de los  $H_{ij}$ , podríamos poner el  $H^e$  descompuesto en las partes ya indicadas previamente:

$$H^e = h_a^0(1) + h_b^0(2) + H'$$

y tendré una  $E$  suma de las  $E_a$ ,  $E_b$  y  $E^1$ , y entonces:

$$H_{11} = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | H' | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle = Q - 1$$

...                    ...                    +                    *Culombiana*

e igualmente:



$$H_{12} = -\frac{1}{2}S_{ab}^2 - \frac{1}{2}S_{ab}^2 + \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | H' | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle = \mathcal{A} - S_{ab}^2$$

...                    ...                    +                    *Intercambio*

con lo que :

$$E_+ = \frac{Q - 1 + \mathcal{A} - S_{ab}^2}{1 + S_{ab}^2}$$

$$E_+ = -1 + \frac{Q + \mathcal{A}}{1 + S_{ab}^2} \qquad E_- = -1 + \frac{Q - \mathcal{A}}{1 - S_{ab}^2}$$

Los resultados obtenidos por Heitler y London fueron los siguientes:

Para una función  $1s$  con  $\xi = 1.0$ ,  $D_e = 0.1160 \text{ u.a.} = 3.156 \text{ eV}$  y  $R_e = 1.64 \text{ u.a.}$

Si optimizamos los exponentes de las funciones atómicas,

Para  $\xi = 1.166$ ,  $D_e = 0.1390 \text{ u.a.} = 3.782 \text{ eV}$  y  $R_e = 1.41 \text{ u.a.}$

Si además tomamos como funciones una combinación de  $s$  y  $p_z$ :

$$\phi_a = (1 - c_1 z_{a1})e^{-\xi r_{1a}}$$

llegamos a

$\xi = 1.190$ ,  $D_e = 0.1485 \text{ u.a.} = 4.04 \text{ eV}$  y  $R_e = 1.416 \text{ u.a.}$

### 4.3. Comparación entre las funciones EV y OM.

Podemos escribir resumidamente los dos esquemas propuestos y sus resultados

	O.M.	E.V.
$H^0$	$-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}}$	$-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2b}}$
$H^1$	$\frac{1}{r_{12}}$	$-\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}}$
$\Psi$	$\sigma_{1sg}(1)\sigma_{1sg}(2)$	$\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)$

	O.M.		E.V.	
	$D_e$ (eV)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (eV)	$R_e$ (Å)
$1s_a, 1s_b$	3.49	0.732	3.78	0.80
CI mínima	4.02	0.75	4.13	0.751
$1s_a, 1s_b (s + p_z)$			4.02	
CI (33 términos)	4.71	0.75		
James y Coolidge	4.75	0.740		
GVB + F.Densidad			4.74	0.740
Experimental	4.75	0.740	4.75	0.740

#### 4.4. Mejora de las funciones EV y OM.

Podemos de nuevo considerar la función O.M. y omitir los términos iónicos, con lo que nos quedará la función E.V.. Pero claro esta función E.V. no es perfecta, pues aunque los electrones tiendan a estar lo más separados posible, también existe cierta probabilidad de que los dos electrones estén en la proximidad del mismo núcleo, por lo que en vez de despreciarlos, dichos términos iónicos, podemos multiplicarlos por un factor ajustable, es decir construimos una función E.V. mejorada del tipo:

$$\Psi_{EV_{mejorada}} = \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \delta[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)]$$

Donde tenemos ya una mezcla de las funciones iónicas y covalentes.

Lógicamente, como el  $H_2$  se disocia en dos  $H$ , pues el valor de  $\delta(\infty) = 0$ , sin embargo, para  $R_e$ , el mejor parámetro (con las funciones  $1s$  óptimas, de  $\xi = 1.19$ ) es de 0.26, con lo que se llega a una  $D_e = 4.02$  eV.

También podíamos haber optado por mejorar la función orbital molecular:

$$\Psi_{OM} = \sigma_{1sg}(1)\sigma_{1sg}(2)$$

considerando por ejemplo que la función no está formada solo por la configuración del estado fundamental, sino que puede haber una contribución del primer estado doblemente excitado:

$$\Psi_{OM_{mejorada}} = \sigma_{1sg}(1)\sigma_{1sg}(2) + \gamma\sigma_{1su}(1)\sigma_{1su}(2)$$

A este tratamiento en el que se consideran funciones combinación lineal de varias configuraciones, se denomina **Interacción de Configuraciones**. Y se puede reescribir como:

$$\Psi_{OM_{mejorada}} = [\phi_a(1) + \phi_b(1)](\phi_a(2) + \phi_b(2)) + \gamma[\phi_a(1) - \phi_b(1)](\phi_a(2) - \phi_b(2))$$

$$= \phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2) + \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) +$$

$$\gamma[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2) - \phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)]$$

$$= [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)](1 - \gamma) + [\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)](1 + \gamma)$$

Puedo multiplicar por la constante:  $1/(1 - \gamma)$  y llegar a :

$$\Psi_{OM_{mejorada}} = \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \left(\frac{1 + \gamma}{1 - \gamma}\right) [\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)] = \Psi_{EV_{mejorada}}$$

que tiene la misma forma que la función  $\Psi_{EV_{mejorada}}$ .

En la actualidad se están empleando ambos modelos, pero usualmente se emplea el de orbital molecular para cálculos de sistemas moleculares a distancias de equilibrio y modelos de EV o IC para obtener curvas de energía potencial correctas.

Como es lógico, seguimos teniendo mal representada la interacción entre los electrones, pues en ambos casos se parte de funciones no perturbadas que no incluyen esa interacción, ese déficit que nos provoca en la energía se denomina (como ya indicamos para los átomos) energía de correlación. Y se puede calcular con IC completas, y con otros métodos. En concreto la molécula  $H_2$  fue resuelta exactamente por H.M. James y A.S. Coolidge<sup>5</sup>, que extendieron el método que utilizó Hylleraas para el He<sup>6</sup>, y emplearon funciones variacionales del tipo:

$$\Psi = e^{-\xi(\mu_1 + \mu_2)} \sum_{k,l,m,n,p} C_{klmnp} [\mu_1^k \mu_2^l \nu_1^m \nu_2^n u^p + \mu_2^k \mu_1^l \nu_2^m \nu_1^n u^p]$$

en coordenadas elípticas:

$$\mu_1 = \frac{r_{1a} + r_{1b}}{R} \quad \mu_2 = \frac{r_{2a} + r_{2b}}{R} \quad u = \frac{2r_{12}}{R}$$

$$\nu_1 = \frac{r_{1a} - r_{1b}}{R} \quad \nu_2 = \frac{r_{2a} - r_{2b}}{R}$$

llegando a obtener un  $R_e = 1.4011$  u.a. y  $D_e = 4.7476$  eV = 0.1745 u.a., que concuerdan con gran precisión con los datos experimentales

<sup>5</sup>Hubert M. James and Albert Sprague Coolidge, J. Chem. Phys. 1, 825 (1933)

<sup>6</sup>E. A. Hylleraas, Z. Phys. 54, 347 (1929)

Función de onda	Ref.	Parámetros	$D_e$ (eV)	$R_e$ (u.a.)
$[1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)]$	a	$\xi = 1.0$	2.695	1.61
$(1s_a(1) + 1s_b(1))(1s_a(2) + 1s_b(2))$	a	$\xi = 1.197$	3.488	1.38
$1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)s_a(2)$	a,b	$\xi = 1.0$	3.156	1.64
$1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)$	a,c	$\xi = 1.166$	3.782	1.41
$c[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]$ $+ [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)]$	d	$\xi = 1.0$ $c = 6.322$	3.230	1.67
$c[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]$ $+ [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)]$	d	$\xi = 1.194$ $c = 3.78$	4.025	1.43
$\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)$ $\phi = 1s + \lambda 2p_z$	e	$\xi_{1s} = \xi_{2p} = 1.19$ $\lambda = 0.105$	4.040	1.416
Kolos & Wolniewicz (n=100)	f		4.74759	1.4011
Experimental			4.74759	1.4006

<sup>a</sup> C.A. Coulson, Trans. Faraday Soc. 33, 1479 (1937)

<sup>b</sup> W. Heitler and F. London, Z. Physik 44, 455 (1927)

<sup>c</sup> S.C. Wang, Phys. Rev. 31, 579 (1928)

<sup>d</sup> S. Weinbaum, J. Chem. Phys. 1, 593 (1933)

<sup>e</sup> N. Rosen, Phys. Rev. 38, 2099 (1931)

<sup>f</sup> W. Kolos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 49, 404 (1968)

## 4.5. El modelo Hartree-Fock aplicado a moléculas.

Ya hemos visto dos métodos diferentes de abordar el problema del cálculo de la función de onda del  $H_2$ , que en general se pueden aplicar a moléculas diatómicas. Sin embargo, a medida que aumenta el tamaño de las moléculas su número de electrones es mayor, y la optimización de las funciones de onda se complica, y hay que recurrir a métodos como el ya expuesto para los átomos, el método de **Hartree-Fock**.

En general, el Hamiltoniano electrónico se puede desarrollar, escribiendo lo tal y como hicimos en la aproximación de O.M., y considerando la aproximación Born-Oppenheimer, como:

$$H^e = \sum_{\mu}^{n_e} h_{\mu} + \sum_{\mu < \nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

tal que

$$h_{\mu} = -\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^2 - \sum_{\alpha=1}^{n_n} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\mu\alpha}}$$

Esta última parte es la que difiere del H electrónico de los átomos polielectrónicos.

Así mismo, y en esta aproximación de O.M., podemos escribir la función de onda  $\Psi$  como un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas (espín-orbitales - determinante de Slater):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\Phi_1(1)\Phi_2(2) \dots \Phi_{\mu}(\mu) \dots \Phi_n(n)|$$

Supongamos, por simplicidad, que n es par ( $n = 2N$ ) y es un sistema capa cerrada, es decir para cada  $\Phi_{\mu}(\mu) = \phi_i(\mu)\alpha(\mu)$  existe  $\Phi_{\nu}(\nu) = \phi_i(\nu)\beta(\nu)$ , es decir, hay dos electrones con la misma parte espacial y diferente parte de espín, con lo que el orbital  $\phi_i$  esta doblemente ocupado. Entonces se puede escribir la energía como:

$$E^e = \langle \Psi | H^e | \Psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^N \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$E_{HF} = E^e + V^{nn}$$

siendo

$$\epsilon_i^0 = \langle \phi_i(\mu) | h_{\mu} | \phi_i(\mu) \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\mu)\phi_i(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j(\nu)\phi_j(\nu) \rangle$$

$$\mathbf{K}_{ij} = \langle \phi_i(\boldsymbol{\mu}) \phi_j(\boldsymbol{\mu}) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j(\boldsymbol{\nu}) \phi_i(\boldsymbol{\nu}) \rangle$$

Pero no conocemos  $\Psi$ , para lo cual podemos emplear el método variacional, que, con la restricción de ortonormalidad de los OMs, nos lleva a unas ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock:

$$\{\mathbf{F}(\boldsymbol{\mu})\phi_i(\boldsymbol{\mu}) = \epsilon_i\phi_i(\boldsymbol{\mu})\}$$

que es un conjunto de ecuaciones de *pseudo-autovalores*, ya que los  $\phi_i(\boldsymbol{\mu})$  son auto-vectores de un operador F, el operador de **Fock**, que se forma con dichos auto-vectores  $\phi_i(\boldsymbol{\mu})$ :

$$\mathbf{F}(\boldsymbol{\mu}) = h_{\mu} + \sum_{j=1}^N [2\mathcal{J}_j(\boldsymbol{\nu}) - \mathcal{K}_j(\boldsymbol{\nu})]$$

$$\text{tal que } h_{\mu} = -\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^2 - \sum_{\alpha=1}^{n_n} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\mu\alpha}}$$

$$\mathcal{J}_j(\boldsymbol{\nu})\phi_i(\boldsymbol{\mu}) = \phi_i(\boldsymbol{\mu}) \langle \phi_j(\boldsymbol{\nu}) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j(\boldsymbol{\nu}) \rangle$$

$$\mathcal{K}_j(\boldsymbol{\nu})\phi_i(\boldsymbol{\mu}) = \phi_j(\boldsymbol{\mu}) \langle \phi_j(\boldsymbol{\nu}) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_i(\boldsymbol{\nu}) \rangle$$

Utilizando la aproximación **OM-CLOA** (propuesta por Roothaan y por Hall, en 1951<sup>7</sup> (1951)), cada O.M.  $\phi_i$  se puede escribir como combinación lineal de un conjunto completo de funciones de base (P.e., una combinación lineal de orbitales atómicos)  $\{\chi_k\}^P$ .

$$\phi_i = \sum_k^P C_{ki} \chi_k$$

Así pues, la  $\mathbf{E}$  será una función de estos coeficientes:  $\mathbf{E} = \mathbf{f}(\mathbf{C}_{ki})$ , con lo que la ecuación variacional anterior se puede escribir matricialmente:

$$\mathcal{F}\mathbf{C}_i = \epsilon_i \mathbf{S}\mathbf{C}_i$$

tal que F y S son matrices cuadradas de dimensión  $\mathbf{p}$

$$\mathbf{S} = (\mathbf{S}_{ij}) \quad / \mathbf{S}_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$$

<sup>7</sup>C. C. J. Roothaan, *New Developments in Molecular Orbital Theory*, Rev. Mod. Phys. 23, 69-89 (1951)  
G.G. Hall, *The molecular orbital theory of chemical valency. VIII - A Method of calculating ionization potentials*, Proc. Roy. Soc. [London], A 205, 541-552 (1951)

$$\mathcal{F} = (F_{ij}) \quad / F_{ij} = \langle \chi_i | \mathcal{F} | \chi_k \rangle$$

$\mathcal{C}_i$  es un vector columna de  $\mathbf{p}$  elementos y  $\epsilon_i$  es un escalar que representa la energía del orbital molecular  $\phi_i$ .

P.e en el caso de  $\mathbf{p} = 3$  :

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} F_{11}C_{1i} + F_{12}C_{2i} + F_{13}C_{3i} \\ F_{21}C_{1i} + F_{22}C_{2i} + F_{23}C_{3i} \\ F_{31}C_{1i} + F_{32}C_{2i} + F_{33}C_{3i} \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} S_{11}C_{1i} + S_{12}C_{2i} + S_{13}C_{3i} \\ S_{21}C_{1i} + S_{22}C_{2i} + S_{23}C_{3i} \\ S_{31}C_{1i} + S_{32}C_{2i} + S_{33}C_{3i} \end{pmatrix}$$

con lo que podemos igualar cada término de las matrices y queda el conocido sistema de ecuaciones homogéneo:

$$\left\{ \begin{array}{l} (F_{11} - \epsilon_i S_{11})C_{1i} + (F_{12} - \epsilon_i S_{12})C_{2i} + (F_{13} - \epsilon_i S_{13})C_{3i} = 0 \\ (F_{21} - \epsilon_i S_{21})C_{1i} + (F_{22} - \epsilon_i S_{22})C_{2i} + (F_{23} - \epsilon_i S_{23})C_{3i} = 0 \\ (F_{31} - \epsilon_i S_{31})C_{1i} + (F_{32} - \epsilon_i S_{32})C_{2i} + (F_{33} - \epsilon_i S_{33})C_{3i} = 0 \end{array} \right\}$$

Estas ecuaciones solo tienen la solución no trivial si el determinante de los coeficientes es nulo:

$$\begin{vmatrix} (F_{11} - \epsilon_i S_{11}) & (F_{12} - \epsilon_i S_{12}) & (F_{13} - \epsilon_i S_{13}) \\ (F_{21} - \epsilon_i S_{21}) & (F_{22} - \epsilon_i S_{22}) & (F_{23} - \epsilon_i S_{23}) \\ (F_{31} - \epsilon_i S_{31}) & (F_{32} - \epsilon_i S_{32}) & (F_{33} - \epsilon_i S_{33}) \end{vmatrix} = 0$$

Se resuelve y tendremos tres valores de  $\epsilon_i$  y los correspondientes coeficientes

$$\begin{array}{ccc} \epsilon_1 & \epsilon_2 & \epsilon_3 \\ \begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ C_{31} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} C_{12} \\ C_{22} \\ C_{32} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} C_{13} \\ C_{23} \\ C_{33} \end{pmatrix} \end{array}$$

Claro, el problema está en resolver el determinante secular, pues  $\mathbf{F}$  depende de  $\mathcal{J}_j$  y  $\mathcal{K}_j$  y estos operadores de los O.M.s, es decir de los coeficientes, que son lo que queremos buscar.

Lo que se hace es postular unos coeficientes de partida y a través de un proceso SCF se llega a las soluciones auto-consistentes.

Los métodos que parten de un conjunto de funciones y calculan todas las integrales que aparecen en el H antes visto, son los denominados métodos *ab initio*, y sus resultados serán tanto mejor cuanto más completo sea el **conjunto de funciones de base**.

Una base **mínima** es aquella en que se toman las funciones (O.A.s) precisas para llenar la capa de valencia de los electrones del sistema disociado. Base Simple Z.

Una base **más amplia** será aquella en la que se emplean más funciones de base, con lo que tendremos un conjunto de O.M. mayor del preciso para colocar los electrones del sistema. Lógicamente los electrones se asignan a los O.Ms con menor energía, y a esos orbital molecular se les denomina orbital molecular ocupados, mientras que el resto que están vacíos se denominan orbital molecular virtuales. Base Doble Z, doble Z para la capa de valencia, tripe Z, ....

Base **límite Hartree-Fock** es aquella que, dentro de un error dado, nos proporciona la mejor energía que se puede obtener con el método Hartree-Fock, y que no se mejorará por mucho que ampliemos la base.

(Recordad la dirección: <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>)

Vamos a analizar una serie de cálculos Hartree-Fock y los más sofisticados de tipo Interacción de Configuraciones (CISD) para la molécula de  $H_2$ , utilizando diversas bases:

Base	Descripción de la Base	Hartree-Fock			CISD		
		$R_e(\text{Å})$	E(u.a.)	t (s) <sup>a</sup>	$R_e(\text{Å})$	E(u.a.)	t (s) <sup>a</sup>
STO-3G	(3s) → [1s]	0.7122	-1.117506	2.5	0.7349	-1.137306	3.2
3-21G	(3s) → [2s]	0.7347	-1.122960	2.5	0.7494	-1.147877	3.3
cc-pVDZ	(4s,1p) → [2s,1p]	0.7480	-1.128746	2.6	0.7608	-1.163673	3.5
cc-pVTZ	(5s,2p,1d) → [3s,2p,1d]	0.7344	-1.132990	2.8	0.7424	-1.172337	3.8
cc-pVQZ	(6s,3p,2d,1f) → [4s,3p,2d,1]	0.7337	-1.133495	3.9	0.7416	-1.173796	10.6
cc-pV5Z	(8s,4p,3d,2f,1g) → [5s,4p,3d,2f,1g]	0.7336	-1.133645	24.9	0.7413	-1.174223	137.7
Exp.	( $D_0 + 0.5\omega_e$ )	0.74144	-1.17456		0.74144	-1.17456	

<sup>a</sup> En un AMD Athlon XP 2600



## 4.6. Moléculas diatómicas homo-nucleares.

Pasemos a ver la estructura electrónica de las moléculas diatómicas. Para estos sistemas, si seguimos empleando el modelo de orbital molecular-CLOA, tendremos que su función de onda será un producto antisimetrizado de esos O.M.s, los cuales van a tener unas características de simetría similares a los ya vistos, pues se forman de igual manera, es decir a partir de O.A.s, por lo que serán funciones propias de  $L_z$ . Y se les denominará con los símbolos (letras griegas) ya indicados para el  $H_2^+$  y  $H_2$  ( $\sigma_g, \sigma_u, \pi_u, \dots$ ). Estos O.M.s se irán llenando por orden energético, es decir primero los de menor energía. Aunque no se puede dar un orden definitivo, si se suele verificar el siguiente orden energético :

$$1s\sigma_g < 1s\sigma_u < 2s\sigma_g < 2s\sigma_u < 2p_x\pi_u = 2p_y\pi_u \neq 2p\sigma_g < 2p_x\pi_g = 2p_y\pi_g < 2p\sigma_u$$

$$\sigma_{g1s} < \sigma_{u1s} < \sigma_{g2s} < \sigma_{u2s} < \pi_{u2p_x} = \pi_{u2p_y} \neq \sigma_{g2p} < \pi_{g2p_x} = \pi_{g2p_y} < \sigma_{u2p}$$

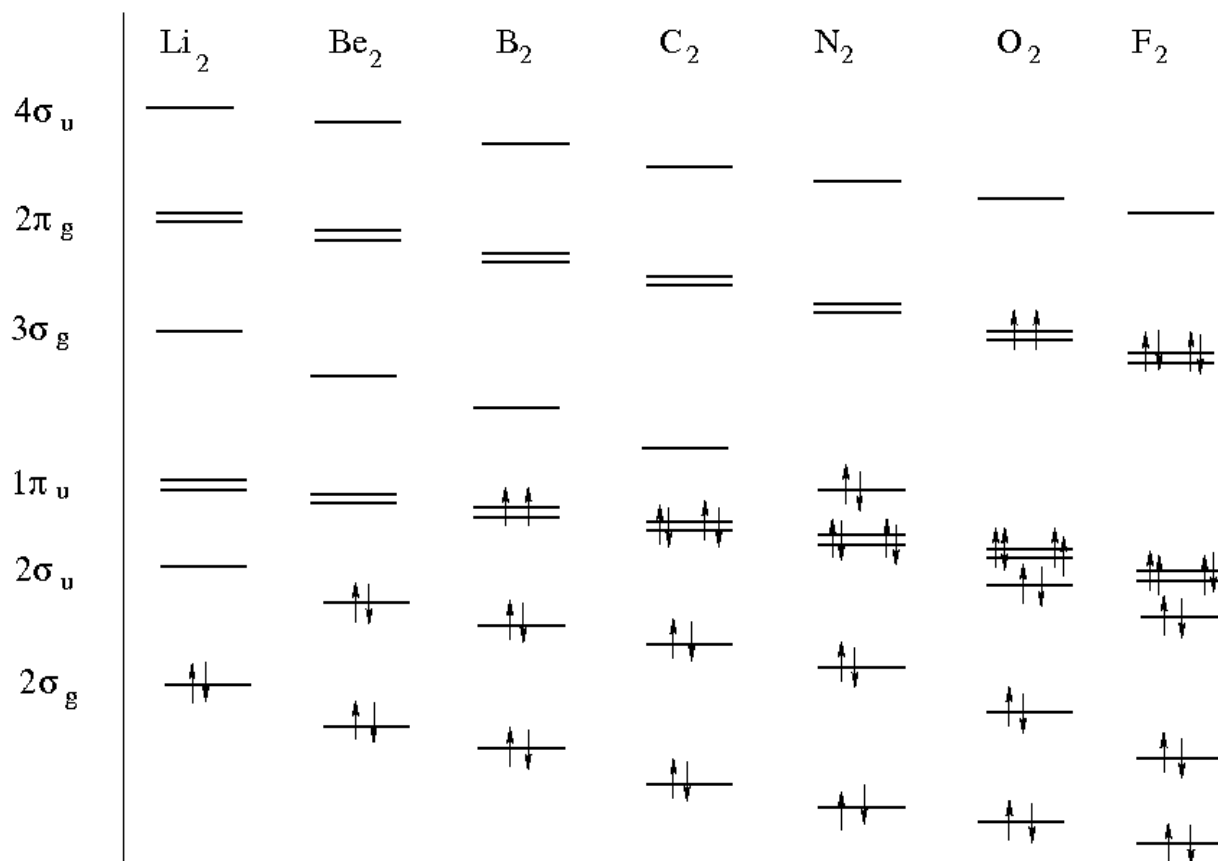
tal que

$\sigma$	$\rightarrow$	$\lambda = 0$
$\pi$	$\rightarrow$	$\lambda = \pm 1$
$\delta$	$\rightarrow$	$\lambda = \pm 2$
$\dots$		

Otra forma de designarlos es numerando los de la misma simetría, y dando por sabido su carácter enlazante y antienlazante, lo cual es más correcto ya que suelen ser combinación de O.A. de su simetría:

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 1\pi_u = 1\pi_u \neq 3\sigma_g < 1\pi_g = 1\pi_g < 3\sigma_u$$

El orden energético no es el mismo para todas las moléculas diatómicas, así, para las del primer periodo tenemos la siguiente estructura (Pag. 235 de "QUANTA", P.W. Atkins)



Con este esquema, vemos que para el  $H_2$ , los dos electrones estarían en el orbital molecular de menor energía, su configuración sería  $1\sigma_g^2$ , y su función de onda sería:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} | 1\sigma_g(1)1\bar{\sigma}_g(2) |$$

Para el  $He_2$ , con cuatro electrones se llenarán los O.M.s  $1\sigma_g$  y  $1\sigma_u$  ( $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$ ). Tendremos dos electrones con carácter enlazante y otros dos de carácter antienlazante, lo que sugiere que no sea un sistema estable, como ocurre experimentalmente.

Aparece un concepto el de *orden de enlace* (O.E.), que se define como la mitad de la suma de los electrones enlazantes menos los electrones antienlazantes, y que está relacionado con la existencia y fortaleza del enlace (cantidad de energía precisa para romperlo).

$$\text{O.E.} = \frac{(n_e - n_e^*)}{2}$$

Podemos así llegar al  $B_2$ , cuya configuración es  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$ , que presenta un orden de enlace de 1, por lo que será estable.

Dado que los ordenes de enlace están relacionados con la fortaleza del enlace, existirá una relación directa con su energía de disociación y con la distancia de equilibrio de dicho enlace.

Sistema	O.E.	$R_e(\text{Å})$	$D_e$ (eV)	Configuración	Término
$H_2$	1	0.741	4.747	$1\sigma_g^2$	$1\Sigma_g^+$
$He_2$	0	2.970	0.001	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	$1\Sigma_g^+$
$Li_2$	1	2.673	1.057	$KK 2\sigma_g^2$	$1\Sigma_g^+$
$*Be_2$	0	2.450	<0.005	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	$1\Sigma_g^+$
$B_2$	1	1.590	3.060	$KK 1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$	$3\Sigma_g^-$
$C_2$	2	1.242	6.334	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$	$1\Sigma_g^+$
$N_2^+$	2.5	1.116	8.860	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$	$2\Sigma_g^+$
$N_2$	3	1.098	9.945	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$	$1\Sigma_g^+$
$O_2^+$	2.5	1.123	6.770	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1$	$3\Sigma_g^-$
$O_2$	2	1.207	5.263	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$	$3\Sigma_g^-$
$F_2$	1	1.412	1.658	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$	$1\Sigma_g^+$
$Ne_2$	0	3.150	0.003	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u^2$	$1\Sigma_g^+$

- Tomados, en su mayoría, del NIST WebBook.

- \* Se ha detectado en experimentos a muy baja temperatura JCP-113-4083(2000).

- Los superíndices + y - se refieren a la simetría respecto al plano que contiene al eje del enlace  $\sigma_v$ .

Hay otra cuestión de la que no hemos hablado antes, es **cuántos posibles términos pueden tener con una configuración dada**.

Hasta ahora todos tenían las subcapas completas, el  $\Lambda = 0$  y teníamos términos  $1\Sigma$ . Ahora, para el  $B_2$ , tenemos una subcapa (la  $\pi_u$ ) incompleta, con dos electrones, y al igual que hacíamos con los átomos, tendremos las siguientes posibilidades:

electrón 1:  $\lambda = 1, -1$

electrón 2:  $\lambda = 1, -1$

$\lambda_1$	$\lambda_2$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$\Lambda$	$M_S$	
1	1	1/2	-1/2	2	0	
1	-1	1/2	1/2	0	1	$ \Lambda  = 2, S = 0 \rightarrow^1 \Delta$
1	-1	1/2	-1/2	0	0	$ \Lambda  = 0, S = 1 \rightarrow^3 \Sigma$
1	-1	-1/2	1/2	0	0	$ \Lambda  = 0, S = 0 \rightarrow^1 \Sigma$
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1	
-1	-1	1/2	-1/2	-2	0	

Con lo que hemos obtenido los términos para la configuración dada del  $B_2$ . Además, si aplicamos las reglas de Hund ya vistas para los átomos, el término más estable será el de mayor multiplicidad, que será el  $3\Sigma$ , seguido por el de mayor valor de  $\Lambda$ , el  $1\Delta$  y por último, el  $1\Sigma$ .

Vamos a acabar el análisis de moléculas diatómicas homo-nucleares viendo el resultado H.F. de la molécula  $N_2$ , con base mínima y con una base ampliada.

```

*****
GAUSSIAN 82: LAB. DE QUIMICA CUANTICA 28-NOV-1983
  FPS-X64 SUM REL GOO-000 13-MAY-1988
*****
-----
Molecula N-N a Re = 2.073 u.a. BASE STO-3G (base MINIMA)
-----
Symbolic Z-matrix:
  Charge = 0 Multiplicity = 1
N
N   1   2.07300
-----

                Standard orientation:
-----
CENTER      ATOMIC      COORDINATES      (ANGSTROMS)
-----
   1         7           0.000000   0.000000   0.548492
   2         7           0.000000   0.000000  -0.548492
-----

RHF CLOSED SHELL SCF.
REQUESTED CONVERGENCE ON DENSITY MATRIX= 0.1000-008 WITHIN 64 CYCLES.

SCF DONE:  E(RHF) = -107.495695336   A.U. AFTER 8 CYCLES
            CONVG  =  0.9387-009      -V/T = 2.0122

MOLECULAR ORBITAL COEFFICIENTS

              1         2         3         4         5
              (SGG)    (SGU)    (SGG)    (SGU)    (PIU)
EIGENVALUES -- -15.51824 -15.51629 -1.44334 -0.72242 -0.57348
 1 1  N  1S      0.70307  0.70285 -0.17585  0.17105  0.00000
 2   2S      0.01284  0.02692  0.48864 -0.74195  0.00000
 3   2PX     0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
 4   2PY     0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.62481
 5   2PZ    -0.00209 -0.00987 -0.24031 -0.26440  0.00000
 6 2  N  1S      0.70307 -0.70285 -0.17585 -0.17105  0.00000
 7   2S      0.01284 -0.02692  0.48864  0.74195  0.00000
 8   2PX     0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
 9   2PY     0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.62481
10   2PZ     0.00209 -0.00987  0.24031 -0.26440  0.00000

              6         7         8         9         10
              (PIU)    (SGG)    (PIG)    (PIG)    (SGU)
EIGENVALUES -- -0.57348 -0.53963  0.28155  0.28155  1.12470
 1 1  N  1S      0.00000  0.06900  0.00000  0.00000 -0.12637
 2   2S      0.00000 -0.40826  0.00000  0.00000  1.20525
 3   2PX     0.62481  0.00000  0.83379  0.00000  0.00000
 4   2PY     0.00000  0.00000  0.00000  0.83379  0.00000
 5   2PZ     0.00000 -0.60379  0.00000  0.00000 -1.21346
 6 2  N  1S      0.00000  0.06900  0.00000  0.00000  0.12637
 7   2S      0.00000 -0.40826  0.00000  0.00000 -1.20525
 8   2PX     0.62481  0.00000 -0.83379  0.00000  0.00000
 9   2PY     0.00000  0.00000  0.00000 -0.83379  0.00000
10   2PZ     0.00000  0.60379  0.00000  0.00000 -1.21346

```

Con *base ampliada*:

```

*****
GAUSSIAN 82: LAB. DE QUIMICA CUANTICA 28-NOV-1983
FPS-X64 SUM REL GOO-000 13-MAY-1988
*****
-----
Molecula N-N a Re = 2.073 u.a. BASE 6-311G* (base AMPLIADA)
E(H-F Limite) = -108.9926      Ec = -0.5423
-----
RHF CLOSED SHELL SCF.
REQUESTED CONVERGENCE ON DENSITY MATRIX= 0.1000-008 WITHIN 64 CYCLES.

SCF DONE:  E(RHF) = -108.969553319      A.U. AFTER 15 CYCLES
            CONVG  = 0.7269-009          -V/T = 2.0016
            E(HFLimite) = -108.9926 u.a.

ORBITAL SYMMETRIES.
OCCUPIED (SGG) (SGU) (SGG) (SGU) (SGG) (PIU) (PIU)
VIRTUAL  (PIG) (PIG) (SGU) (SGG) (PIU) (PIU) (SGG) (PIG)
          (PIG) (SGU) (SGU) (DLTG) (DLTG) (PIU) (PIU) (DLTU)
          (DLTU) (SGG) (PIG) (PIG) (SGU) (PIU) (PIU) (PIG)
          (PIG) (SGG) (SGU) (SGG) (SGU)

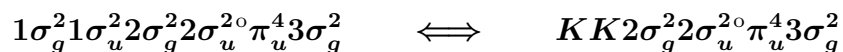
MOLECULAR ORBITAL COEFFICIENTS

          1          2          3          4          5
          (SGG)      (SGU)      (SGG)      (SGU)      (SGG)
EIGENVALUES -- -15.68188 -15.67833 -1.47443 -0.77642 -0.63198
1 1 N 1S      0.39427 -0.39447 0.08742 -0.07984 -0.02824
2      2S      0.33103 -0.33138 0.14374 -0.13496 -0.04746
3      2PX     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
4      2PY     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
5      2PZ    -0.00166 0.00125 0.10408 0.09779 0.21163
6      3S      0.00326 -0.00266 -0.39075 0.39135 0.12526
7      3PX     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
8      3PY     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
9      3PZ     0.00009 -0.00063 0.14412 0.14908 0.30902
10     4S     -0.00001 0.00030 -0.15971 0.44622 0.31086
11     4PX     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
12     4PY     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
13     4PZ    -0.00021 0.00002 0.02869 0.07158 0.18854
14     D 0     0.00050 -0.00024 -0.02866 -0.00923 -0.02569
15     D+1     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
16     D-1     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
17     D+2     0.00000 0.00000 -0.00000 0.00000 -0.00000
18     D-2     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
19 2 N 1S      0.39427 0.39447 0.08742 0.07984 -0.02824
20     2S      0.33103 0.33138 0.14374 0.13496 -0.04746
21     2PX     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
22     2PY     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
23     2PZ     0.00166 0.00125 -0.10408 0.09779 -0.21163
24     3S      0.00326 0.00266 -0.39075 -0.39135 0.12526
25     3PX     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
26     3PY     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
27     3PZ    -0.00009 -0.00063 -0.14412 0.14908 -0.30902
28     4S     -0.00001 -0.00030 -0.15971 -0.44622 0.31086
29     4PX     0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

```

30	4PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
31	4PZ	0.00021	0.00002	-0.02869	0.07158	-0.18854
32	D 0	0.00050	0.00024	-0.02866	0.00923	-0.02569
33	D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
34	D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
35	D+2	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
36	D-2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
		6	7	8	9	10
		(PIU)	(PIU)	(PIG)	(PIG)	(SGU)
	EIGENVALUES --	-0.61277	-0.61277	0.16649	0.16649	0.55563
1	1 N 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.04862
2	2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.08412
3	2PX	-0.19017	0.00000	0.19840	0.00000	0.00000
4	2PY	0.00000	-0.19017	0.00000	0.19840	0.00000
5	2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.03186
6	3S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.21442
7	3PX	-0.30855	0.00000	0.28645	0.00000	0.00000
8	3PY	0.00000	-0.30855	0.00000	0.28645	0.00000
9	3PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.08088
10	4S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-4.25722
11	4PX	-0.22770	0.00000	0.69633	0.00000	0.00000
12	4PY	0.00000	-0.22770	0.00000	0.69633	0.00000
13	4PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2.76377
14	D 0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01436
15	D+1	0.04557	0.00000	0.01670	0.00000	0.00000
16	D-1	0.00000	0.04557	0.00000	0.01670	0.00000
17	D+2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
18	D-2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19	2 N 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.04862
20	2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.08412
21	2PX	-0.19017	0.00000	-0.19840	0.00000	0.00000
22	2PY	0.00000	-0.19017	0.00000	-0.19840	0.00000
23	2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.03186
24	3S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.21442
25	3PX	-0.30855	0.00000	-0.28645	0.00000	0.00000
26	3PY	0.00000	-0.30855	0.00000	-0.28645	0.00000
27	3PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.08088
28	4S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	4.25722
29	4PX	-0.22770	0.00000	-0.69633	0.00000	0.00000
30	4PY	0.00000	-0.22770	0.00000	-0.69633	0.00000
31	4PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2.76377
32	D 0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.01436
33	D+1	-0.04557	0.00000	0.01670	0.00000	0.00000
34	D-1	0.00000	-0.04557	0.00000	0.01670	0.00000
35	D+2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
36	D-2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

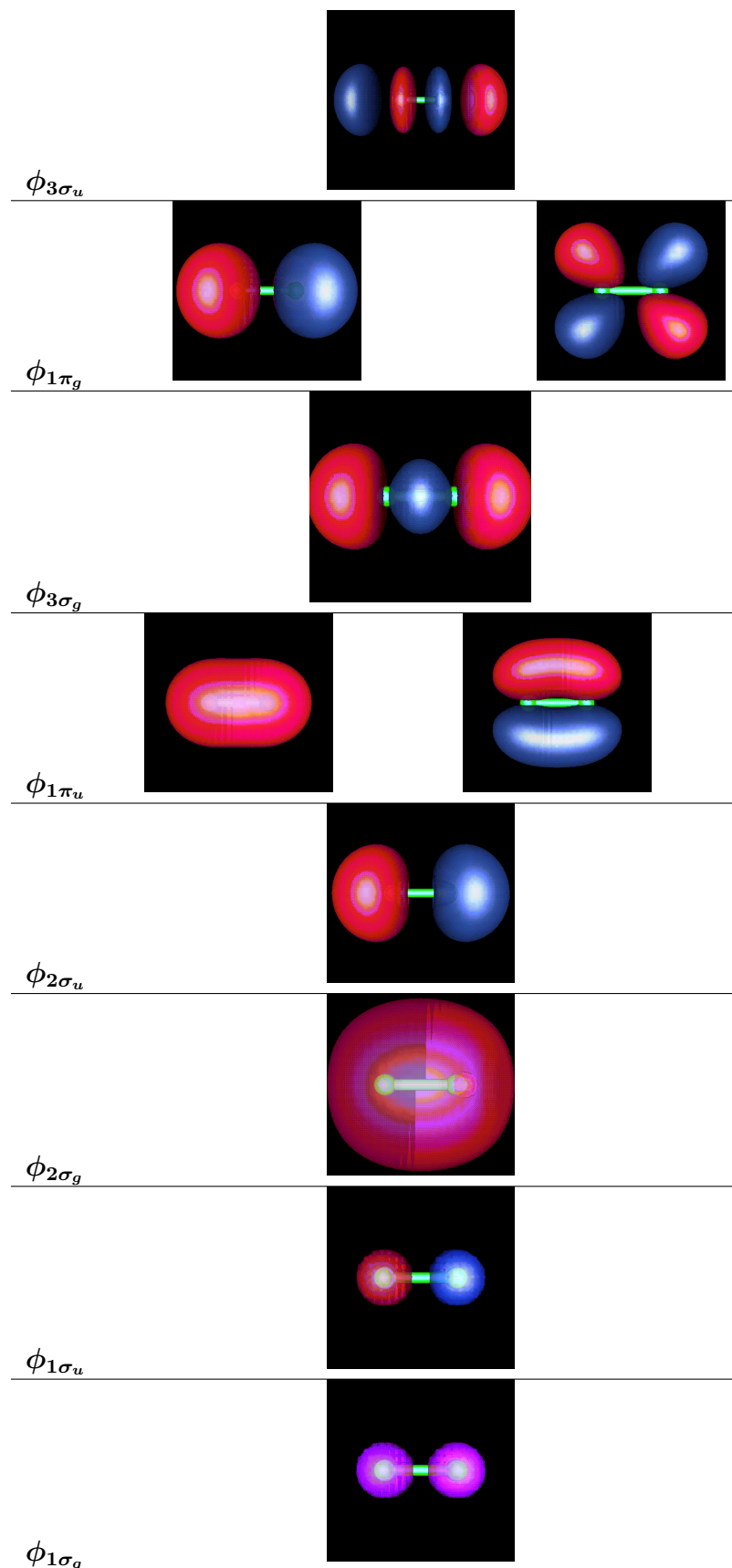
1. Ver el listado globalmente.
2. A partir de las energías de los orbitales, escribir la configuración, orden de enlace, función de onda total, energía total (electrónica, potencial, monoeléctrica, bielectrónica).



3. Analizar los O.M.s. (Contribución de los O.As en los O.M.s)

4. Teorema de Koopmans

Esta es una **representación gráfica** de los orbitales moleculares del  $C_2$ :





## 4.7. Moléculas diatómicas heteronucleares

El tratamiento de moléculas diatómicas heteronucleares es similar al de las moléculas diatómicas homonucleares. Sigamos con la descripción de O.M., en este caso seguirán teniendo simetría respecto al giro entorno al eje de enlace, pero ya no podrán tener la propiedad simétrica de poderse invertir respecto al centro del enlace, (inversión de coordenadas) y desaparecen las propiedades  $g$  o  $u$ , por lo demás se seguirán llamando  $\sigma, \pi, \delta, \dots$ , enumerándose en orden de energías crecientes.

$$1\sigma < 1\sigma^* < 2\sigma < 2\sigma^* < 1\pi < 3\sigma < 1\pi^* < 3\sigma^*$$

Si analizamos la representación gráfica de los orbitales atómicos y moleculares (diagramas de correlación) para una hipotética molécula heteronuclear, hay que tener en cuenta la distinta energía de los orbitales atómicos, lo que puede llevar en muchos casos a que prácticamente no se mezclen si esa diferencia es muy grande (Como veremos en el **FH** p.e.), y los orbitales moleculares de más baja energía serán prácticamente los atómicos del sistema aislado.

Es decir :

- Siguen siendo funciones propias de  $L_z$ .
- Tiene sentido hablar de O.M.  $\sigma, \pi, \delta, \dots$
- Tiene sentido hablar de términos moleculares:  $^{2S+1}|\Lambda|$ .
- Las funciones de onda no tienen la propiedad simétrica de la inversión ( $g$  y  $u$  desaparecen de la denominación de los O.M.s)
- Los orbitales moleculares que se combinan deben ser de la misma simetría y de energías similares.
- Aparece una transferencia de electrones entre los átomos, que al no ser iguales produce unas cargas netas en los átomos, cosa que no ocurría en las moléculas diatómicas, produciéndose una polarización y caracterizándose por tener un momento dipolar. Una propiedad relacionada con esto es la electronegatividad de los átomos, o capacidad por atraer y retener electrones. Una idea de esa transferencia la podemos ver en el análisis de cargas de algunas moléculas diatómicas, en su estado fundamental:







MOLECULA H F a la distancia de equilibrio 1.733 u.a. La energia exacta es -100.4473 u.a.

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

H  
F 1 1.733

Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)

CD	CENT	ATOM	N1	LENGTH	N2	ALPHA	N3	BETA	J
1	1	H							
2	2	F	1	0.917064( 1)					

STOICHIOMETRY FH

FRAMEWORK GROUP C\*V[C\*(FH)]

DEG. OF FREEDOM 1

FULL POINT GROUP C\*V NOP 4

LARGEST ABELIAN SUBGROUP C2V NOP 4

LARGEST CONCISE ABELIAN SUBGROUP C1 NOP 1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	0.000000	0.000000	0.825357
2	9	0.000000	0.000000	-0.091706

Rotational constants (GHZ): 0.0000000 627.8863703  
627.8863703

Isotopes: H-1,F-19

Standard basis: ST0-3G (S, S=P, 5D, 7F)

THERE ARE 4 SYMMETRY ADAPTED BASIS FUNCTIONS OF A1 SYMMETRY.

THERE ARE 0 SYMMETRY ADAPTED BASIS FUNCTIONS OF A2 SYMMETRY.

THERE ARE 1 SYMMETRY ADAPTED BASIS FUNCTIONS OF B1 SYMMETRY.

THERE ARE 1 SYMMETRY ADAPTED BASIS FUNCTIONS OF B2 SYMMETRY.

6 basis functions 18 primitive gaussians

5 alpha electrons 5 beta electrons

nuclear repulsion energy 5.1933064051 Hartrees.

83 INTEGRALS PRODUCED FOR A TOTAL OF 83

PROJECTED INDO GUESS.

INITIAL GUESS ORBITAL SYMMETRIES.

OCCUPIED (SG) (SG) (SG) (PI) (PI)

VIRTUAL (SG)

RHF CLOSED SHELL SCF.

REQUESTED CONVERGENCE ON DENSITY MATRIX 0.1000D-08 WITHIN 64 CYCLES.

SCF DONE: E(RHF) = -98.5707872089 A.U. AFTER 7 CYCLES

CONVG = 0.6426E-13 -V/T = 2.0081

ORBITAL SYMMETRIES.

OCCUPIED (SG) (SG) (SG) (PI) (PI)

VIRTUAL (SG)

THE ELECTRONIC STATE IS 1-SG.

MOLECULAR ORBITAL COEFFICIENTS

```

          1          2          3          4          5
EIGENVALUES -- -25.90004 -1.47118 -0.58516 -0.46416 -0.46416
1 1  H  1S      -0.00578  0.15843  0.52139  0.00000  0.00000
2 2  F  1S       0.99470 -0.24919  0.08248  0.00000  0.00000
3      2S       0.02264  0.93626 -0.43462  0.00000  0.00000
4      2PX      0.00000  0.00000  0.00000  1.00000  0.00000
5      2PY      0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  1.00000
6      2PZ      0.00296  0.08986  0.70213  0.00000  0.00000
          6
EIGENVALUES --  0.62896
1 1  H  1S       1.09026
2 2  F  1S       0.08488
3      2S      -0.55940
4      2PX      0.00000
5      2PY      0.00000
6      2PZ     -0.82469
Gross orbital populations:
          1
1 1  H  1S       0.78898
2 2  F  1S       1.99904
3      2S       1.94422
4      2PX      2.00000
5      2PY      2.00000
6      2PZ      1.26776
Condensed to atoms (all electrons):
          1          2
1  H    0.593967  0.195017
2  F    0.195017  9.015998
Total atomic charges:
          1
1  H    0.211015
2  F   -0.211015
Sum of Mulliken charges=  0.00000
Charge= 0.0000 esu
Dipole moment (Debye):
  X=    0.0000  Y=    0.0000  Z=    1.2884  Tot=    1.2884
Quadrupole moment (Debye-Ang):
  XX=   -4.6244  YY=   -4.6244  ZZ=   -3.5001
  XY=    0.0000  XZ=    0.0000  YZ=    0.0000
Octapole moment (Debye-Ang**2):
  XXX=    0.0000  YYY=    0.0000  ZZZ=    0.2268  XYY=    0.0000
  XXY=    0.0000  XXZ=   -0.1505  XZZ=    0.0000  YZZ=    0.0000
  YYZ=   -0.1505  XYZ=    0.0000
Hexadecapole moment (Debye-Ang**3):
  XXXX=   -1.9251  YYYY=   -1.9251  ZZZZ=   -3.6906  XXXY=    0.0000
  XXXZ=    0.0000  YYYY=    0.0000  YYYZ=    0.0000  ZZZX=    0.0000
  ZZZY=    0.0000  XXYY=   -0.6417  XXZZ=   -1.0673  YYZZ=   -1.0673
  XXYZ=    0.0000  YYXZ=    0.0000  ZZXY=    0.0000
GROWING OLD ISN'T SO BAD -- WHEN YOU CONSIDER THE ALTERNATIVE.
-- MAURICE CHEVALIER

```

-----  
Molecula H-F a Re = 1.7328u.a. BASE AMPLIADA  
-----

STANDARD BASIS: 6-311G\*\* (S, S=P, 5D, 7F)  
24 BASIS FUNCTIONS 39 PRIMITIVE GAUSSIANS

Two-electron integral symmetry is turned off.

5272 INTEGRALS PRODUCED FOR A TOTAL OF 5272

5105 INTEGRALS PRODUCED FOR A TOTAL OF 10377

RHF CLOSED SHELL SCF.

SCF DONE: E(RHF) = -100.046352014 A.U. AFTER 7 CYCLES

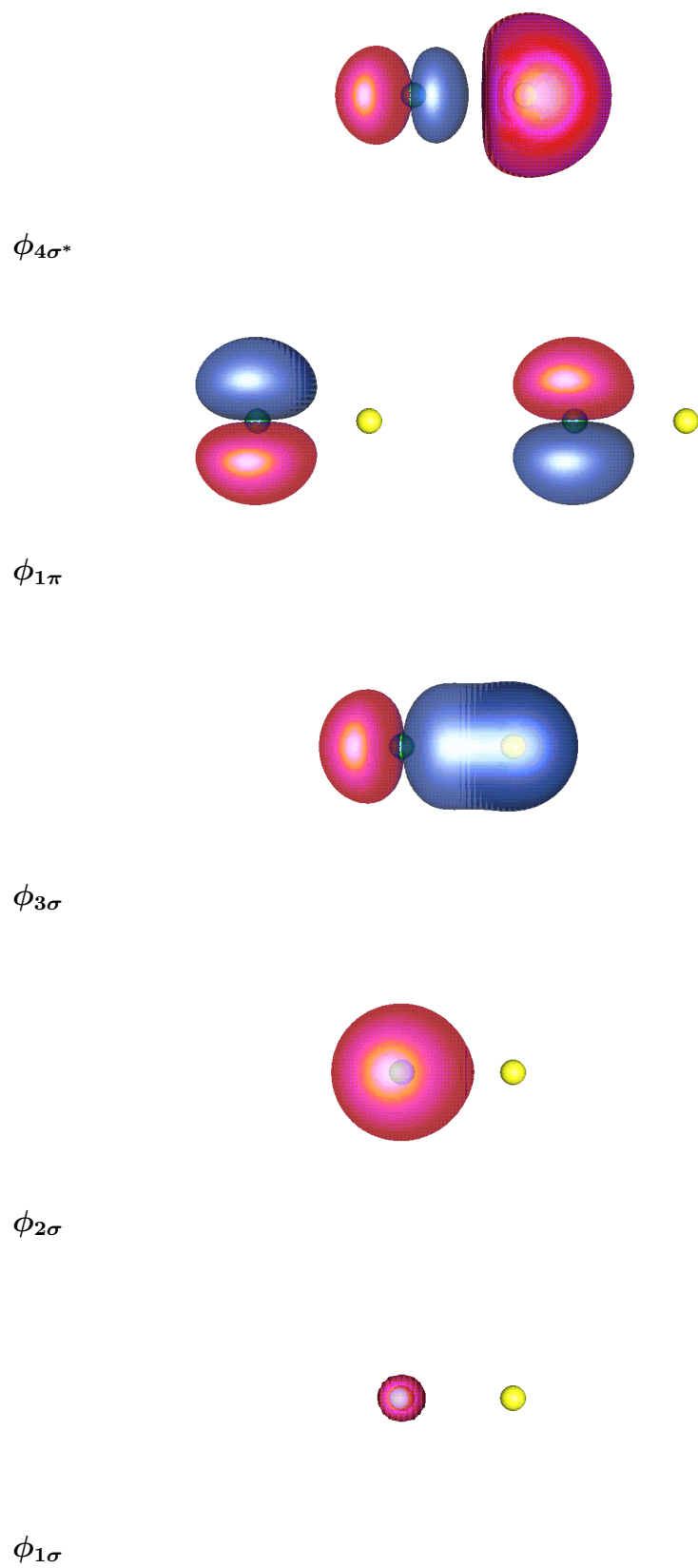
CONVG = 0.6721D-05 -V/T = 1.9996

Orbital Symmetries.

Occupied: (sg) (?a) (?a) (pi) (pi)

Molecular Orbital

	1	2	3	4	5
Eigenvalues --	-26.27386	-1.58711	-0.75441	-0.63714	-0.63714

Figura 4.1: Representación gráfica de los orbitales moleculares del **FH**



## 4.8. Curvas de energía potencial

Para finalizar indiquemos que para las moléculas, los estados energéticos aunque se caracterizan por su energía, y es única para ese estado, depende de la conformación de la molécula, de su geometría, así para distintas geometrías, dentro de un mismo estado energético tenemos distintas energías. A su vez, para una geometría dada, podemos tener distintos estados con sus respectivas energías, que si no son degenerados, serán diferentes entre sí. (Ver curvas de energías potencial).

Indicar algo sobre los **niveles vibracionales** y los **rotacionales**.

Considerad que para cada estado electrónico, tendremos su *curva de energía potencial*, que es la suma de la energía electrónica y la de repulsión entre las cargas nucleares; peo además, las moléculas estan vibrando dentro de esa curva de energía potencial, y si se aproxima por un oscilador armónico, se puede ver que esa energía estará cuantizada y los niveles energéticos vendrán definidos por la expresión :

$$E_{vib} = h\nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{siendo } v = 0, 1, 2, \dots$$

donde la *frecuencia vibracional de equilibrio* que está relacionada con la contante de fuerza de dicho oscilador ( $k_e$ ) y su masa reducida ( $\mu$ ) por:  $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$

(Esta solución la visteis para el oscilador armónico, pero las CEP reales no son parábolas centradas en la distancia de equilibrio. Se consideran anarmonicidades)

Y no sólo vibra la molécula, también puede rotar. Un primer modelo es el considerar la molécula como un rotor rígido, cuyos niveles energéticos se pueden calcular en función del momento de inercia ( $I = \mu R^2$  para una molécula diatómica),

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad \text{con } J = 0, 1, 2, \dots$$

Por último, también puede moverse, trasladarse, y tendrá la energía de traslación de su centro de masas  $E_{tras} = \frac{1}{2}\mu V^2$ , siendo  $V$  la velocidad con que se desplaza.

$$E = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tras}$$

No olvidar las diferentes magnitudes de cada una de estas componentes energéticas.

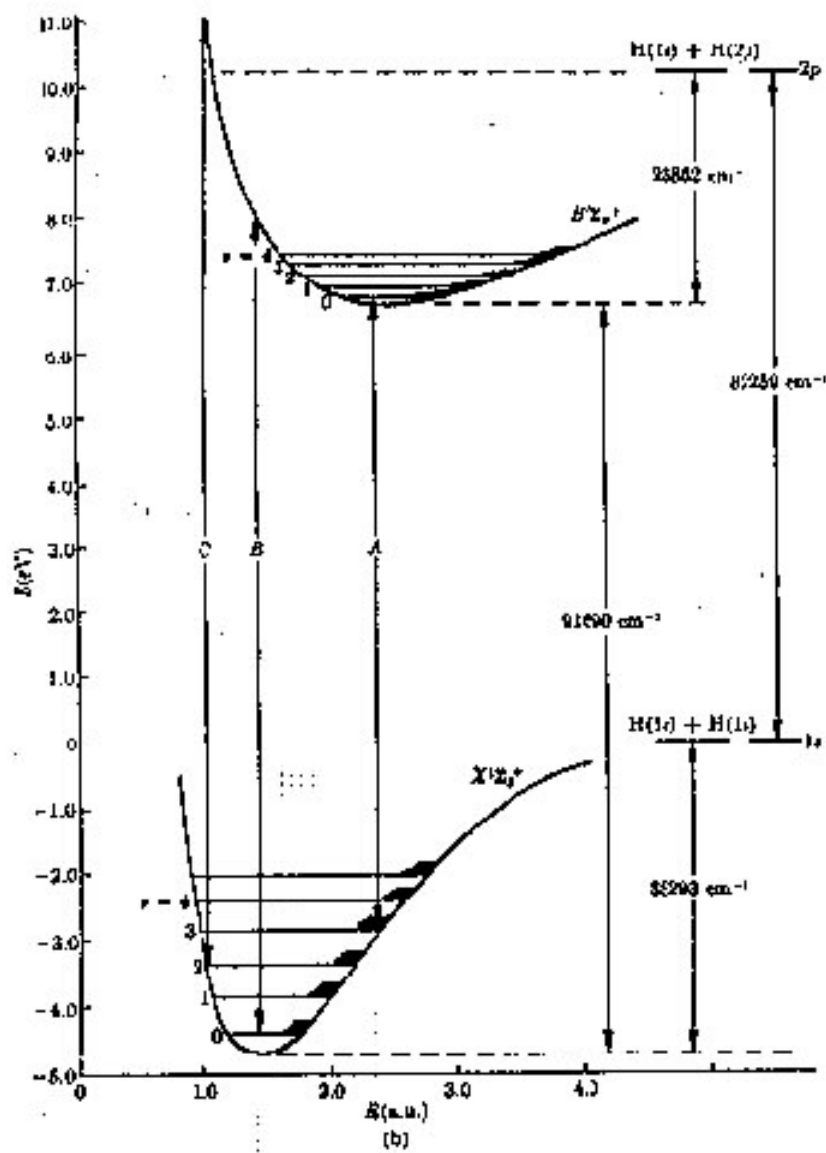
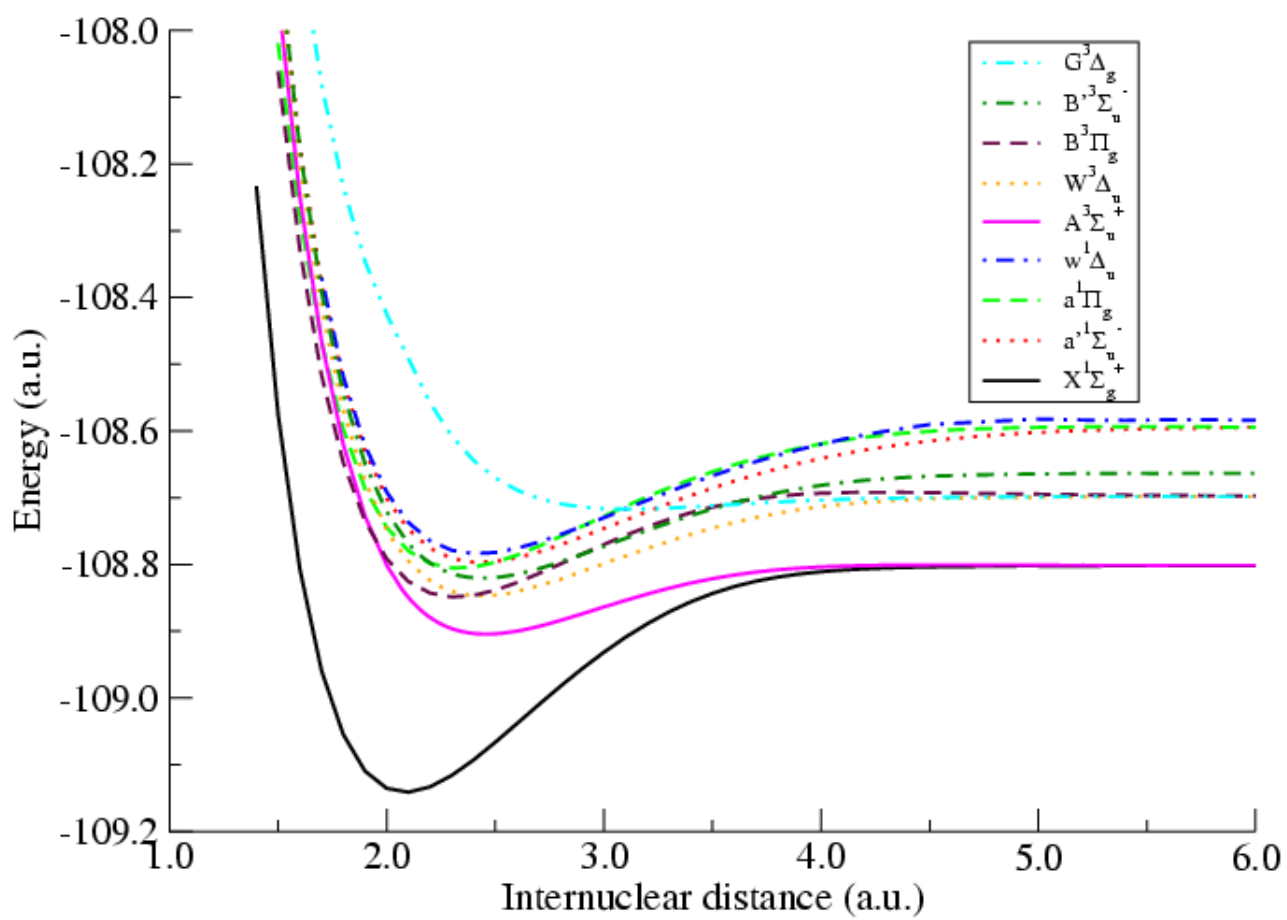


Figura 4.2: Curvas de energía potencial de la molécula de  $H_2$ .

Figura 4.3: Curvas de energía potencial de la molécula de  $N_2$ . (MC-SCF-cc-pV5Z)

## 4.9. Problema 4.2

La energía de disociación experimental de la molécula de  $H_2$  es  $D_0 = 4.49$  eV. y la energía del estado vibracional fundamental es 0.26 eV. Calcular:

- a) El valor de  $D_e$  y  $h\nu_0$  para el  $D_2$ ,  $T_2$ ,  $TD$  y  $HT$ .  
 b) El número de niveles vibracionales que pueden existir en el pozo de potencial del  $H_2$ .

Considerar para las vibraciones el modelo del oscilador armónico ( $E_v = (v + 1/2)h\nu_0$ , con  $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ ) y que la constante de fuerza  $K$  es la misma para las distintas moléculas.

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 \quad D_e = D_0 + \frac{1}{2}h\nu_0$$

$$H_2) \quad D_e = 4.49 + 0.26eV. = 4.75eV.$$

$$E_{0(H_2)} = \frac{1}{2}h\nu_{0(H_2)} \quad E_{0(A)} = \frac{1}{2}h\nu_{0(A)}$$

$$\frac{E_{0(H_2)}}{E_{0(A)}} = \frac{h\nu_{0(H_2)}}{h\nu_{0(A)}} = \frac{\sqrt{K/\mu_{(H_2)}}}{\sqrt{K/\mu_{(A)}}} = \left( \frac{\mu_{(A)}}{\mu_{(H_2)}} \right)^{1/2}$$

$$E_{0(A)} = E_{0(H_2)} \left( \frac{\mu_{(H_2)}}{\mu_{(A)}} \right)^{1/2}$$

$$\mu_{(H_2)} = \frac{1}{2} \quad \mu_{(DD)} = 1 \quad \mu_{(TT)} = \frac{3}{2} \quad \mu_{(TD)} = \frac{6}{5} \quad \mu_{(HT)} = \frac{3}{4}$$

$$\begin{array}{l|l} E_{0(D_2)} = 0.184eV. & D_{0(D_2)} = 4.566eV. \\ E_{0(T_2)} = 0.150eV. & D_{0(T_2)} = 4.600eV. \\ E_{0(TD)} = 0.168eV. & D_{0(TD)} = 4.582eV. \\ E_{0(HT)} = 0.212eV. & D_{0(HT)} = 4.538eV. \end{array}$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_0$$

$$v \leq \frac{4.75 - \frac{1}{2}h\nu_0}{h\nu_0} = \frac{4.49}{0.52} = 8.63$$

Por lo tanto habrá un  $v_{max} = 8$ , o lo que es lo mismo 9 niveles vibracionales ( $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ )

## 4.10. Problema 4.5

La curva de energía potencial de una molécula diatómica viene dada, en unidades atómicas, por la expresión:

$$U(R) = a + b[1 - e^{-c(R-d)}]^2$$

donde  $R$  es la distancia internuclear,

$$a = -1.175, \quad b = 0.175, \quad c = 1.03, \quad d = 1.40$$

Calcula la distancia de equilibrio ( $R_e$ ) y la energía de disociación ( $D_e$ ).

La distancia de equilibrio es la distancia a la cual la curva de energía potencial presenta un mínimo, lo que implica que la derivada primera debe ser cero en ese punto. Calculamos la derivada y la igualamos a cero,

$$\left( \frac{dU(R)}{dR} \right)_{R=R_e} = 2b [1 - e^{-c(R_e-d)}] [ +ce^{-c(R_e-d)} ] = 0.$$

Para  $R_e < \infty$ , la única manera de que esta derivada valga cero es si se cumple que

$$[1 - e^{-c(R_e-d)}] = 0.$$

Reestructuramos,

$$e^{-c(R_e-d)} = 1,$$

tomamos logaritmos neperianos,

$$-c(R_e - d) = \ln 1 = 0,$$

y despejamos,

$$R_e = d = 1.40.$$

La energía de disociación se define como

$$D_e = U(\infty) - U(R_e).$$

Reemplazamos la expresión de  $U$ ,

$$D_e = \left( a + b [1 - e^{-c(\infty-d)}]^2 \right) - \left( a + b [1 - e^{-c(R_e-d)}]^2 \right) = b [1 - e^{-c(\infty-d)}]^2 - b [1 - e^{-c(R_e-d)}]^2.$$

Como

$$\begin{aligned} e^{-c(\infty-d)} &= 0 \\ e^{-c(R_e-d)} &= e^{-c \cdot 0} = 1, \end{aligned}$$

se deduce que

$$D_e = b = 0.175$$

## 4.11. Problema 4.6

Escribir el hamiltoniano molecular para la molécula  $NH$ , y dados los resultados Hartree-Fock con base mínima, construir los orbitales moleculares, indicando su simetría, y la función de onda total. Calcular el potencial de ionización aplicando el teorema de Koopmans, y su energía de disociación, sabiendo que  $E_{HF}$  del nitrógeno es de -54.4009 u.a.

Carga = 0                  Multiplicidad = 3

Geometría (u.a.):		Coordenadas		
	Numero atómico	X	Y	Z
	7	0.00	0.00	-0.13
	1	0.00	0.00	0.91

$E(HF) = -54.9781$  u.a.

COEFICIENTES DE LOS ORBITALES MOLECULARES:

		1	2	3	4	5	6	
		-15.321	-0.938	-0.445	-0.043	-0.043	0.634	
1	N	1S	0.998	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
		2S	0.003	0.818	0.601	0.000	0.000	-0.667
		2PX	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000
		2PY	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000
		2PZ	0.001	0.166	0.651	0.000	0.000	-0.931
2	H	1S	0.001	0.285	-0.484	0.000	0.000	1.185

$$H = -\frac{1}{2m_N}\nabla_N^2 - \frac{1}{2m_H}\nabla_H^2 + \frac{Z_H Z_N}{R_{NH}} + \sum_{i=1}^8 \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) - \sum_{i=1}^8 \frac{Z_N}{r_{iN}} - \sum_{i=1}^8 \frac{Z_H}{r_{iH}} + \sum_{i=1}^7 \sum_{j>i}^8 \frac{1}{r_{ij}}$$

En la aproximación Born-Oppenheimer:

$$H = \sum_{i=1}^8 \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z_N}{r_{iN}} - \frac{Z_H}{r_{iH}}\right) + \sum_{i=1}^7 \sum_{j>i}^8 \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_H Z_N}{R_{NH}}$$

Los Orbitales moleculares serán:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= 0.998\chi_1 + 0.003\chi_2 + 0.000\chi_3 + 0.000\chi_4 + 0.001\chi_5 + 0.001\chi_6 \rightarrow 1\sigma \\ \phi_2 &= 0.001\chi_1 + 0.818\chi_2 + 0.000\chi_3 + 0.000\chi_4 + 0.166\chi_5 + 0.285\chi_6 \rightarrow 2\sigma \\ \phi_3 &= 0.001\chi_1 + 0.601\chi_2 + 0.000\chi_3 + 0.000\chi_4 + 0.651\chi_5 - 0.484\chi_6 \rightarrow 1\sigma^* \\ \phi_4 &= 0.000\chi_1 + 0.000\chi_2 + 1.000\chi_3 + 0.000\chi_4 + 0.000\chi_5 + 0.000\chi_6 \rightarrow 1\pi_x \\ \phi_5 &= 0.000\chi_1 + 0.000\chi_2 + 0.000\chi_3 + 1.000\chi_4 + 0.000\chi_5 + 0.000\chi_6 \rightarrow 1\pi_y \\ \phi_6 &= 0.000\chi_1 - 0.667\chi_2 + 0.000\chi_3 + 0.000\chi_4 - 0.931\chi_5 + 1.185\chi_6 \rightarrow 2\sigma^* \end{aligned}$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{8!}} |1\sigma(1)\overline{1\sigma(2)}2\sigma(3)\overline{2\sigma(4)}1\sigma^*(5)\overline{1\sigma^*(6)}1\pi_x(7)1\pi_y(8)|$$

Su potencial de ionización, según el teorema de Koopmans, será:  $PI = 0.043$  u.a.

La energía de disociación  $D_e$  :

$$D_e = E_N + E_H - E_{NH} = [(-54.4009 - 0.5) - (-54.9781)] \text{ u.a.} = 0.0772 \text{ u.a.}$$

## 4.12. Problema 4.9

Si la función de onda de sistema n-electrónico se escribe como:

$$\Phi = \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})$$

entonces la probabilidad de encontrar un electrón en el punto  $\vec{r}$  viene dada por la expresión

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int |\Phi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, m_s, \dots, m_{sn})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n d\vec{s}$$

donde la integración se realiza sobre las coordenadas espaciales de  $n - 1$  electrones y las coordenadas de espín de los  $n$  electrones.

Demostrar que para el estado fundamental del  $H_2$  la diferencia entre las densidades calculadas en el punto intermedio de los dos núcleos, con las funciones EV y OM es:

$$\rho_{OM} - \rho_{EV} = \frac{2(1 - S)^2}{(1 + S)(1 + S^2)} \phi_a^2$$

donde  $\phi_a$  es la función  $1s$  centrada en el núcleo  $a$  y  $S = \langle \phi_a | \phi_b \rangle$

$$\Psi_{OM} = \frac{1}{2(1 + S)} [(\phi_a(1) + \phi_b(1))(\phi_a(2) + \phi_b(2))]$$

$$\Phi_{EV} = \frac{1}{[2(1 + S^2)]^{1/2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)]$$

$$\rho_{OM} = 2 \frac{1}{4(1 + S)^2} \int [(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)) + (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2))]^2 d\tau_2 =$$

$$2 \frac{1}{4(1 + S)^2} \int [(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2))^2 + (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2))^2 +$$

$$2(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2))(\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2))] d\tau_2 =$$

$$2 \frac{1}{4(1 + S)^2} [(\phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a\phi_bS + \phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a\phi_bS + 2(\phi_a^2S + \phi_a\phi_b + \phi_a\phi_b + \phi_b^2S))] =$$

$$\begin{aligned}
r_{1a}=r_{1b}=R/2 \frac{1}{2(1+S)^2} [(\phi_a^2 + \phi_a^2 + 2\phi_a^2 S + \phi_a^2 + \phi_a^2 + 2\phi_a^2 S + 2(\phi_a^2 S + \phi_a^2 + \phi_a^2 + \phi_a^2 S))] = \\
\frac{1}{2(1+S)^2} [8\phi_a^2 + 8\phi_a^2 S] = \frac{4(1+S)}{(1+S)^2} \phi_a^2 = \frac{4}{(1+S)} \phi_a^2 \\
\rho_{EV} = 2 \frac{1}{2(1+S^2)} \int [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)]^2 d\tau_2 = \\
\frac{1}{1+S^2} [\phi_a^2 + \phi_a\phi_b S + \phi_b^2 + \phi_b\phi_a S] \stackrel{r_{1a}=r_{1b}=R/2}{=} \frac{1}{1+S^2} [2\phi_a^2(1+S)] = \frac{2(1+S)}{1+S^2} \phi_a^2 \\
\rho_{EV} - \rho_{OM} = \left[ \frac{2(1+S)}{1+S^2} - \frac{4}{(1+S)} \right] \phi_a^2 = \\
\left[ \frac{2(1+S)^2 - 4(1+S^2)}{(1+S^2)(1+S)} \right] \phi_a^2 = \left[ \frac{-2(S-1)^2}{(1+S^2)(1+S)} \right] \phi_a^2
\end{aligned}$$

### 4.13. Problema 4.13

Los resultados Hartree-Fock, hechos con base mínima, para los estados fundamentales de los átomos Carbono y Nitrógeno, y de la molécula CN son los siguientes:

**Carbono** BASE MÍNIMA

CARGA = 0

MULTIPLICIDAD = 3

ENERGÍA FINAL: - 37.4225536248 u.a.

AUTOVALORES:

1	2	3	4	5
-10.9647	-0.3863	-0.0343	-0.0343	0.1347

**Nitrógeno** BASE MÍNIMA

CARGA = 0

MULTIPLICIDAD = 4

ENERGÍA FINAL: - 54.0516469066 u.a.

AUTOVALORES:

1	2	3	4	5
-15.2575	-0.4617	-0.1025	-0.1025	-0.1025

**CN** A LA DISTANCIA DE EQUILIBRIO, BASE MÍNIMA



ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
NITROGENO	7.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
CARBONO	6.0	0.0000000000	0.0000000000	-2.2143809124

CARGA DE LA MOLÉCULA = 0

MULTIPLICIDAD DEL ESTADO = 2

LA ENERGÍA DE REPULSIÓN NUCLEAR ES 18.9669264961 u.a.

ENERGÍA FINAL: - 91.5333591143 u.a.

AUTOVECTORES :

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		-15.4953	-11.2279	-1.2234	-0.5295	-0.4821	-0.4821	-0.2991	0.2072	0.2072	1.0148
N	S	0.99011	0.00045	0.19648	0.14049	0.00000	0.00000	0.00935	0.00000	0.00000	0.12718
N	S	0.05437	0.01566	0.63597	0.70915	0.00000	0.00000	0.08926	0.00000	0.00000	1.25749
N	X	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.64299	0.00000	0.00000	-0.83748	0.00000	0.00000
N	Y	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.64299	0.00000	0.00000	-0.83748	0.00000
N	Z	0.01551	0.00631	-0.21953	-0.62433	0.00000	0.00000	-0.36742	0.00000	0.00000	-1.09036
C	S	0.00040	0.99057	0.14884	-0.14152	0.00000	0.00000	0.13965	0.00000	0.00000	-0.11556
C	S	0.02145	0.04620	0.34461	-0.45056	0.00000	0.00000	0.69508	0.00000	0.00000	-1.21336
C	X	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.58683	0.00000	0.00000	0.87774	0.00000	0.00000
C	Y	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.58683	0.00000	0.00000	0.87774	0.00000
C	Z	0.01573	0.01091	0.21927	-0.07358	0.00000	0.00000	0.69574	0.00000	0.00000	-1.19938

Distribución de carga electrónica por Orbitales Moleculares:

	1	2	3	4	5	6	7
Nitrógeno	2.000000	0.000000	1.272256	1.670039	1.069064	1.069064	0.099558
Carbono	0.000000	2.000000	0.727744	0.329961	0.930936	0.930936	0.900442

Contestar a las siguientes cuestiones:

- Los *niveles* de más baja energía para los átomos de C y N son  $^3P_0$  y  $^4S_{3/2}$  respectivamente. ¿Qué interacciones debe incluir el Hamiltoniano polielectrónico para poder calcular sus energías?  
Ambos niveles tienen  $(2J + 1)$  *estados* degenerados. ¿Qué interacciones hay que considerar para distinguirlos?
- Enunciar el Teorema de Koopmans y aplicarlo al cálculo del primer potencial de ionización de los sistemas C, N y CN.
- Para la molécula **CN**, escribir el Hamiltoniano completo y el que resulta de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer. Deducir la Energía electrónica a la distancia de equilibrio, para dicha molécula.
- Dibujar su curva de energía potencial y calcular la energía de disociación. Obtener el potencial de ionización de esta molécula, sabiendo que la energía del catión  $CN^+$  es -91.20316 u.a., y compararlo con el obtenido en el apartado 2.

5. Clasificar los orbitales moleculares de acuerdo con su simetría. Escribir la configuración del estado fundamental y deducir los términos a que da lugar.
6. Escribir la función de onda del estado fundamental del CN, y a partir de la distribuciones de carga por orbital molecular en cada átomo, encontrar la polaridad de la molécula.

1:

Términos: Interacciones electrostáticas: (Dependen de  $n$ ,  $L$  y  $S$ )

$$H = - \sum_{\mu=1}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^{n_e} \frac{Z}{r_{\mu}} + \sum_{\mu=1}^{n_e-1} \sum_{\nu>\mu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

Niveles: Además , las interacciones espín-órbita: (Función de  $J$ )

$$H^{SO} = \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Estados: Consideración de las interacciones con campos magnéticos externos o internos, como el del propio núcleo.. Es función de  $M_J$

2:

$$PI(C) = -\varepsilon_4 = 0.0343 \text{ u.a.}$$

$$PI(N) = -\varepsilon_5 = 0.1025 \text{ u.a.}$$

$$PI(CN) = -\varepsilon_7 = 0.2991 \text{ u.a.}$$

3:

$$H = -\frac{1}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{1}{2m_C} \nabla_C^2 + \frac{Z_C Z_N}{R_{NC}} + \sum_{i=1}^{13} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^{13} \frac{Z_N}{r_{iN}} - \sum_{i=1}^{13} \frac{Z_C}{r_{iC}} + \sum_{i=1}^{12} \sum_{j>i}^{13} \frac{1}{r_{ij}}$$

En la aproximación Born-Oppenheimer:

$$H = \sum_{i=1}^{13} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{13} \frac{Z_N}{r_{iN}} - \sum_{i=1}^{13} \frac{Z_C}{r_{iC}} \right) + \sum_{i=1}^{12} \sum_{j>i}^{13} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_C Z_N}{R_{NC}}$$

4:

5: Los orbitales moleculares serán:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= 0.99011\chi_1 + 0.05437\chi_2 + 0.0\chi_3 + 0.0\chi_4 + 0.01551\chi_5 + 0.0004\chi_6 + 0.02145\chi_7 + 0.0\chi_8 + 0.0\chi_9 + 0.01573\chi_{10} & \rightarrow \\ \phi_2 &= 0.00045\chi_1 + 0.01566\chi_2 + 0.0\chi_3 + 0.0\chi_4 + 0.00631\chi_5 + 0.99057\chi_6 + 0.04620\chi_7 + 0.0\chi_8 + 0.0\chi_9 + 0.01091\chi_{10} & \rightarrow \\ \vdots & \dots & \vdots \end{aligned}$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{13!}} |1\sigma(1)\overline{1\sigma}(2)2\sigma(3)\overline{2\sigma}(4)3\sigma(5)\overline{3\sigma}(6)1\sigma^*(7)\overline{1\sigma^*}(8)1\pi_x(9)\overline{1\pi_x}(10)1\pi_y(11)\overline{1\pi_x}(12)4\sigma(13)|$$

$${}^2\Sigma$$

6:

$$q_N = \sum_{i=1}^{n.orb.oc.} q_{i_N} = 7.179981$$

$$q_C = \sum_{i=1}^{n.orb.oc.} q_{i_C} = 5.820019$$

Carga neta sobre el Nitrógeno:  $Q_N = 7 - 7.179981 = -0.179981$ Carga neta sobre el Carbono:  $Q_C = 6 - 5.820019 = 0.179981$ 

#### 4.14. Problema 4.16

Utilizando el conjunto de funciones de base 3-21G, se obtienen los siguientes resultados Hartree-Fock para los estados fundamentales de:

- Átomo de Nitrógeno:  $E_{HF} = -54.10366$  u.a.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Autovalores:	-15.5214	-0.8596	-0.1075	-0.1075	-0.1075	1.3219	1.3219	1.3219	1.8863

- Cation  $N^+$ :  $E_{HF} = -53.58987$  u.a.

- Anión  $N^-$ :  $E_{HF} = -53.943006$  u.a.

- Molécula  $N_2$  a la distancia de equilibrio  $R_e = 2.046$  u.a. :  $E_{HF} = -108.30095$  u.a.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Autovalores:	-15.6102	-15.6093	-1.5191	-0.7567	-0.6196	-0.6196	-0.6162	0.1860	0.1860	0.7621
$N_1$ 1S	0.6964	0.6969	-0.1685	-0.1617	0.0000	0.0000	-0.0693	0.0000	0.0000	-0.1390
$N_1$ 2S	0.0634	0.0706	0.2006	0.1595	0.0000	0.0000	0.0228	0.0000	0.0000	0.0599
$N_1$ 2PX	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3591	0.0000	0.0000	0.3719	0.0000
$N_1$ 2PY	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3591	0.0000	0.0000	0.3719	0.0000	0.0000
$N_1$ 2PZ	-0.0014	-0.0055	-0.2223	0.1696	0.0000	0.0000	0.4026	0.0000	0.0000	-0.1749
$N_1$ 3S	-0.0156	-0.0623	0.3168	0.7040	0.0000	0.0000	0.3996	0.0000	0.0000	3.0588
$N_1$ 3PX	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3451	0.0000	0.0000	0.6840	0.0000
$N_1$ 3PY	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3451	0.0000	0.0000	0.6840	0.0000	0.0000
$N_1$ 3PZ	0.0023	0.0257	-0.0717	0.0734	0.0000	0.0000	0.2774	0.0000	0.0000	-2.2167
$N_2$ 1S	0.6964	-0.6969	-0.1685	0.1617	0.0000	0.0000	-0.0693	0.0000	0.0000	0.1390
$N_2$ 2S	0.0634	-0.0706	0.2006	-0.1595	0.0000	0.0000	0.0228	0.0000	0.0000	-0.0599
$N_2$ 2PX	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3591	0.0000	0.0000	-0.3719	0.0000
$N_2$ 2PY	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3591	0.0000	0.0000	-0.3719	0.0000	0.0000
$N_2$ 2PZ	0.0014	-0.0055	0.2223	0.1696	0.0000	0.0000	-0.4026	0.0000	0.0000	-0.1749
$N_2$ 3S	-0.0156	0.0623	0.3168	-0.7040	0.0000	0.0000	0.3996	0.0000	0.0000	-3.0588
$N_2$ 3PX	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3451	0.0000	0.0000	-0.6840	0.0000
$N_2$ 3PY	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3451	0.0000	0.0000	-0.6840	0.0000	0.0000
$N_2$ 3PZ	-0.0023	0.0257	0.0717	0.0734	0.0000	0.0000	-0.2774	0.0000	0.0000	-2.2167

Contesta las siguientes cuestiones:

1. Las energías Hartree-Fock del  $N$ ,  $N^+$  y  $N^-$ , ¿corresponden a términos, niveles, o estados electrónicos?, ¿Por qué?
2. Calcular el potencial de ionización y la electroafinidad del átomo de Nitrógeno. Analizando las aproximaciones que se utilizan, sugerir cual de los resultados será más próximo al experimental.
3. Con el conjunto de funciones de base utilizado, ¿cuántos orbitales moleculares obtendremos para la molécula  $N_2$ ? ¿Cuántos de ellos serán virtuales?
4. ¿A que simetría pertenecen los orbitales moleculares mostrados?
5. Para la configuración de más baja energía y la primera excitada del  $N_2$ , indicar los términos a que dan lugar.
6. Dibujar cualitativamente las curvas de disociación del  $N_2$  en dos átomos neutros de nitrógeno y en dos iones. Indicar sus respectivas energías de disociación.

---

3.5 puntos

1. (0.5) Corresponden a términos, porque en Hartree-Fock sólo consideramos el hamiltoniano electrostático, ni la interacción espín-órbita, ni la interacción con un campo eléctrico o magnético externo.

2. (0.6) Según el teorema de Koopmans:

$$PI = E_{N^+} - E_N = -\varepsilon_5 = 0.1075$$

$$EA = E_N - E_{N^-} = -\varepsilon_6 = -1.3219$$

Pero podríamos utilizar los cálculos Hartree-Fock, que darían:

$$PI = E_{N^+} - E_N = -53.58987 - (-54.10366) = 0.51379 \text{ u.a.}$$

$$EA = E_N - E_{N^-} = -54.10366 - (-53.943006) = -0.160654 \text{ u.a.}$$

Estos presentan el problema de la energía de correlación, mientras que los de Koopmans además de dicho problema tienen el de considerar la función de onda congelada cuando añadimos o quitamos un electrón, pero a pesar de esto, y precisamente porque esos errores son de signo contrario, puede dar mejores resultados, sobre todo para PI, ya que para las EA debe utilizarse un orbital virtual, que no tienen mucho sentido físico en Hartree-Fock.

3. (0.6) Se utilizan 18 funciones de base (ver la tabla), y como tenemos 14 electrones, estos estarán ocupando los orbitales más bajos energéticamente, que son del 1 al 7, por lo que tendremos 11 orbitales moleculares virtuales.
4. (0.6) Analizando los coeficientes de los orbitales moleculares, podemos ver que:

$$\phi_1 \rightarrow 1\sigma_g \quad \phi_2 \rightarrow 1\sigma_u$$

$$\begin{aligned}
 \phi_3 &\rightarrow 2\sigma_g & \phi_4 &\rightarrow 2\sigma_u \\
 \phi_5 &\rightarrow 1\pi(y)_u & \phi_6 &\rightarrow 1\pi(x)_u \\
 \phi_7 &\rightarrow 3\sigma_g & \phi_8 &\rightarrow 1\pi(y)_g \\
 \phi_9 &\rightarrow 1\pi(x)_g & \phi_{10} &\rightarrow 3\sigma_u
 \end{aligned}$$

5. (0.6) Configuración de más baja energía:

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$$

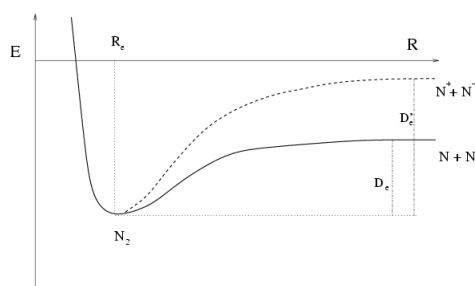
Última capa completamente ocupada por lo que dará el término  $^1\Sigma_g$

Primera configuración excitada:

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1 1\pi_g^1$$

Que nos puede dar (Ver la tabla en la teoría) los términos  $^3\Pi_g$  y  $^1\Pi_g$

6. (0.6) Las dos curvas de energía potencial serían algo así:



Y las energías de disociación:

$$D_e(N_2 \rightarrow N + N) = 2(E_N) - E_{N_2} = 0.09363u.a.$$

$$D_e(N_2 \rightarrow N^+ + N^-) = E_{N^+} + E_{N^-} - E_{N_2} = 0.768074u.a.$$

# Índice general

<b>5. Moléculas poliatómicas. I Teoría de grupos.</b>	<b>144</b>
5.1. Hamiltoniano de las moléculas poliatómicas. La simetría molecular. . . . .	144
5.2. Elementos y operaciones de simetría . . . . .	145
5.2.1. Operaciones de simetría . . . . .	145
5.2.2. Elementos de simetría . . . . .	145
5.3. Clasificación de las moléculas por simetría . . . . .	148
5.4. Grupos, Representaciones y Caracteres . . . . .	152
5.4.1. Grupo: . . . . .	153
5.4.2. Representaciones de las operaciones de simetría . . . . .	153
5.4.3. Carácter de las operaciones de simetría . . . . .	155
5.4.4. Representaciones irreducibles . . . . .	156
5.5. Aplicaciones . . . . .	159
5.5.1. Integrales nulas. . . . .	159
5.5.2. Orbitales moleculares de simetría ( o adaptados a la simetría). . .	161
5.6. Gran teorema de ortogonalidad . . . . .	163
5.6.1. Cinco reglas importantes sobre las R.I.s y sus caracteres $\chi$ . . . . .	164
5.7. Ejemplo de los OMs de simetría formados con los OAs $p_z$ del <a href="#">benceno</a> . . .	166
5.8. Modos normales de vibración . . . . .	169



# Capítulo 5

## Moléculas poliatómicas. I Teoría de grupos.

### 5.1. Hamiltoniano de las moléculas poliatómicas. La simetría molecular.

El paso de moléculas diatómicas a poliatómicas va a suponer una ligera complicación numérica, pero no así una complicación formal, ya que el Hamiltoniano tendrá los mismos términos ya conocidos por todos. Si seguimos empleando la aproximación Born-Oppenheimer, el  $H$  se puede escribir, siendo  $n$  el número de electrones y  $N$  el de núcleos, como:

$$H = H^e + \sum_{A < B}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$
$$H^e = \sum_{\mu}^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 \right) - \sum_{\mu}^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{\mu A}} + \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu \nu}} = \sum_{\mu}^n h_{\mu} + \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu \nu}}$$

De las dos teorías aproximadas que hemos visto la más empleada hasta ahora ha sido la de O.M.s, lo que no quita para que se haya empleado, y de hecho se emplee cada vez más modelos surgidos de la teoría de enlace de valencia (E.V.).

Además, y al igual que en átomos y moléculas planas, el  $H$  no depende del espín, por lo que conmuta con  $S^2$  y  $S_z$  y podremos seguir conociendo sus valores propios

$$[S^2, H] = 0 \quad [S_z, H] = 0$$

Respecto al momento angular, en los átomos  $L^2$  y  $L_z$  conmutaban con  $H$ , luego al pasar a moléculas diatómicas tan sólo conmutaba  $L_z$ , y teníamos los términos definidos por  $S$  y  $\Lambda$ ; ahora, en el caso de las moléculas policéntricas ya no se da la conmutación de  $H$  con  $L_z$ , (salvo en moléculas lineales como el  $CO_2$ ) yno podremos conocer al tiempo su energía y el valor de la componente  $z$  del momento angular total. Hemos de buscar algo que nos ayude a identificar los distintos estados moleculares, y eso va a ser la simetría



de la molécula, se cumple que el  $H$  conmuta con las operaciones de simetría del sistema  $O_R$ .

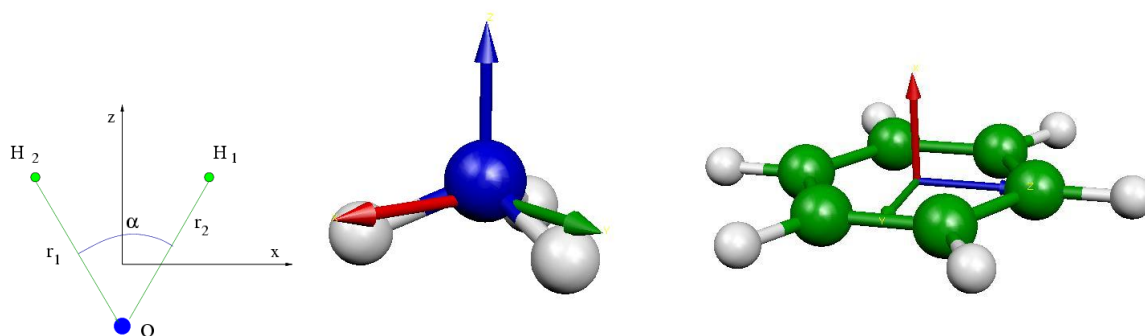
$$[O_R, H] = 0$$

Vamos a dedicar un tiempo a analizar estas operaciones de simetría, qué son, cuáles son y la estructura matemática que forman, para analizar en qué nos pueden ayudar.

## 5.2. Elementos y operaciones de simetría

(Ver la página Web: <http://www.phys.ncl.ac.uk/staff/njpg/symmetry/> )

Hay objetos más simétricos que otros, así, una esfera es más simétrica que un cubo, porque parece la misma después de haberla rotado un ángulo cualquiera con respecto a cualquier diámetro, mientras que un cubo solo parece el mismo si se rota ángulos de 90 grados, 180 o 270, respecto a los ejes que pasan por el centro de sus caras, o 120 ó 240 grados con respecto a los ejes que pasan por vértices opuestos. Pues igual pasa en las moléculas, una molécula de  $NH_3$  es más simétrica que la de  $H_2O$ , porque se ve igual después de rotarla 120 ó 240 grados con respecto al eje que pasa por el N y es perpendicular al plano en que están los Hs., mientras que la de  $H_2O$  sólo se ve igual después de una rotación de 180 grados, el benceno, con rotaciones de 60 grados...



### 5.2.1. Operaciones de simetría

Las *operaciones de simetría* son transformaciones geométricas que, después de su aplicación a un objeto lo dejan indistinguible respecto a como estaba inicialmente.

Las operaciones de simetría están relacionadas con los *elementos de simetría*

### 5.2.2. Elementos de simetría

Es una entidad geométrica tal como un punto, una línea o un plano, respecto a la cual se realiza una o más operaciones de simetría.

Los objetos, y en particular las moléculas, se pueden clasificar en grupos de simetría, sin más que identificar todos sus elementos de simetría. Así, la molécula  $\mathbf{H_2O}$  estará en un grupo distinto al de la molécula  $\mathbf{NH_3}$ .

Hay cinco tipos de operaciones de simetría y cinco tipos de elementos, que dejan al menos un punto inalterado, dando lugar a los *grupos puntuales*.

### Identidad ( $\mathbf{E}$ ) .

Esta operación consiste en no hacer nada, y el elemento correspondiente es el objeto entero, ya que permanece inalterado todo él. Todo objeto (molécula) posee al menos esta simetría. Algunas, como el  $\mathbf{CHClBrF}$  solamente tienen este elemento de simetría.

### Rotación (operación) con respecto a un eje de simetría (elemento) ( $\mathbf{C_n}$ ).

Si una rotación de  $\frac{360^\circ}{n} \equiv \frac{2\pi}{n}$  deja la molécula aparentemente inalterada, es que tiene un *eje de simetría de orden  $n$*  ( $\mathbf{C_n}$ ). Así, el  $\mathbf{H_2O}$  tiene un eje de simetría binario  $\mathbf{C_2}$ , y el  $\mathbf{NH_3}$  un eje terciario  $\mathbf{C_3}$ , pero le corresponden dos operaciones de rotación, según sea el sentido del giro. Se considera rotación positiva a la que se efectúa en sentido contrario al reloj, visto desde arriba. La esfera tiene mucha más simetría, porque tiene infinitos ejes de orden infinito. Un objeto puede tener varios ejes de rotación, en este caso el que tiene el mayor valor de  $n$  se denomina *eje principal*. Si hay varios ejes del mismo  $n$ , el principal es el que atraviese mayor número de átomos. Tened en cuenta que *tanto la operación como el elemento se denominan de igual forma*.

$$\mathbf{C_n, C_n^2, \dots, C_n^n \equiv E}$$

$$\mathbf{C_4, \quad C_4^2 \equiv C_2, \quad C_4^3 \equiv C_4^{-1}, \quad C_4^4 \equiv E}$$

- Se adopta como *signo positivo el contrario al de las agujas del reloj*.
- Se considera como *eje principal el de mayor  $n$* .
- Si hay varios ejes del mismo  $n$ , el principal es el que atraviese mayor número de átomos.

### Reflexión en un plano de simetría ( $\sigma$ ).

El símbolo utilizado es  $\sigma$  tanto para la operación como para el elemento. Cuando el plano contiene al eje principal, se denomina *vertical* ( $\sigma_v$ ). El  $\mathbf{H_2O}$  tiene dos planos de simetría verticales, el  $\mathbf{NH_3}$  tiene tres. Cuando el plano de simetría es perpendicular al eje principal, se denomina *horizontal* ( $\sigma_h$ ). La molécula de benceno tiene un eje principal  $\mathbf{C_6}$  y un plano especular horizontal (y otros elementos). Cuando el plano de reflexión es vertical y biseca el ángulo formado por dos ejes  $\mathbf{C_2}$  perpendiculares al eje principal, se denomina *plano diedral* o diagonal ( $\sigma_d$ ). Existen moléculas con infinitos planos de simetría, tales como las moléculas lineales.

P.e.: el plano  $xy$  nos transforma el punto  $(x,y,z)$  en el  $(x,y,-z)$ :

$$\sigma_{xy}(x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$$

$$\begin{aligned}\sigma^n &= E && \text{si } n \text{ es par} \\ \sigma^n &= \sigma && \text{si } n \text{ es impar}\end{aligned}$$

En resumen:

- $\sigma_h$ , horizontal, pasa por el origen y es perpendicular al eje principal.
- $\sigma_v$ , vertical, pasa por el origen y contiene al eje de más alta simetría.
- $\sigma_d$ , diedro o diagonal, además de vertical, biseca el ángulo entre dos ejes perpendiculares al eje principal.

### Inversión a través del centro de simetría ( $i$ ).

Imagínese que se toma un punto de un objeto, se mueve hasta su centro y luego se aleja la misma distancia hacia el otro lado. Si el objeto aparenta estar inalterado, es que tiene un centro de inversión. El cubo, el octaedro regular y el benceno tienen un centro de inversión.

$$i(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

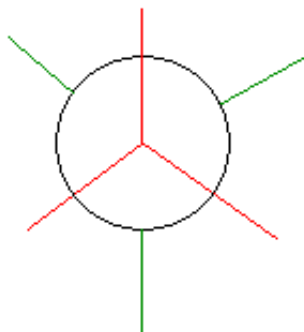
$$\begin{aligned}i^n &= E && , \text{ si } n \text{ es par} \\ i^n &= i && , \text{ si } n \text{ es impar}\end{aligned}$$

Se indica con  $g$  o  $u$ , según sea simétrica o antisimétrica respecto a la inversión.

### Rotación impropia respecto a un eje de rotación impropio ( $S_n$ ).

Una rotación impropia de orden  $n$  consiste en una rotación de orden  $n$  seguida de una reflexión horizontal. El  $CH_4$  tiene tres ejes  $S_4$  (y seis operaciones correspondientes, tres en el sentido del reloj y tres en el sentido contrario).

Si existe  $C_n$  y  $\sigma$  perpendicular, entonces existe  $S_n$ , pero es más interesante cuando no existen separadamente los  $C_n$  y el  $\sigma$ . Por ejemplo en el etano alternado:



Existe  $C_3$ , pero no el  $C_6$  y sin embargo  $\sigma C_6 \equiv C_6 \sigma \equiv S_6$

$$S_n^n = E \quad ,$$

Si  $n$  es par:

$$S_6^2 = C_6^2 = C_3 \quad S_6^3 = S_2 = i \quad S_6^4 = C_3^2 \quad S_6^6 = E$$

luego sólo quedan:  $S_6$  y  $S_6^5$ .

La existencia del  $S_6$  implica que existe el  $C_3$   $\{E, C_3, C_3^2\}$  y  $i$ . En general  $S_n$  implica la existencia del eje  $C_{n/2}$ .

Cuando  $n$  es impar:

$$S_n^n = \sigma$$

$$S_5 \quad S_5^2 = C_5^2 \quad S_5^3 \quad S_5^4 = C_5^4 \quad S_5^5 = \sigma$$

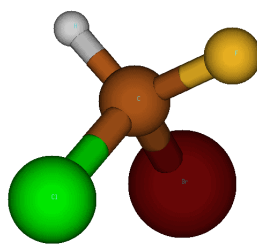
$$S_5^6 = C_5 \quad S_5^7 \quad S_5^8 = C_5^3 \quad S_5^9 \quad S_5^{10} = E$$

### 5.3. Clasificación de las moléculas por simetría

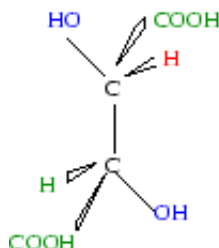
Lo que hay que hacer es **buscar sus elementos de simetría y agrupar aquellas que tienen los mismos**. Así, el  $H_2O$  estará en un grupo distinto del  $NH_3$  y ambos en otro que el  $CH_4$ , el cual estará en el mismo que el  $CCl_4$  o el tetraedro regular. El nombre que se les da depende de los elementos de simetría que tengan:

(Ver: [http://www.phys.ncl.ac.uk/staff/njpg/symmetry/Molecules\\_13d.html](http://www.phys.ncl.ac.uk/staff/njpg/symmetry/Molecules_13d.html))

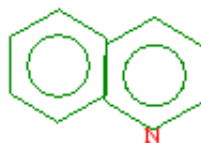
- Grupo  $C_1$ : Pertenecen a él las moléculas que sólo tienen el elemento de simetría **identidad** (E). P.e.  $CHClBr$



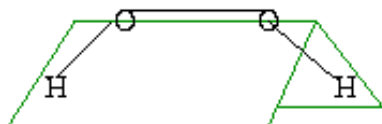
- Grupo  $C_i$ : Si tienen la **identidad** y la **inversión**. P.e. Ácido Mesotartárico.



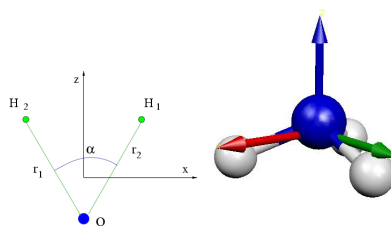
- Grupo  $C_s$ : Si tienen la **identidad** y un **plano de reflexión**, como la quinoleína:



- Grupos  $C_n$ : Cuando tienen la **identidad** y un **eje de orden n**. P.e. el  $H_2O_2$  pertenecería al  $C_2$  ( $C_2$  es el grupo, es la operación y es el elemento de simetría).

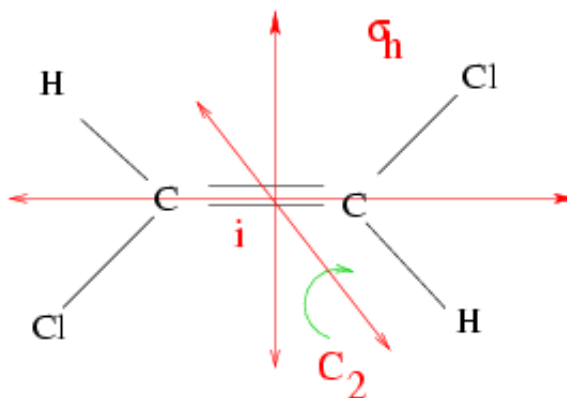


- Grupos  $C_{nv}$ : Tienen la **identidad**, un **eje  $C_n$**  y **n planos de reflexión verticales ( $n\sigma_v$ )**. Entonces el  $H_2O$  pertenecerá al  $C_{2v}$ , y el  $NH_3$  al  $C_{3v}$ .



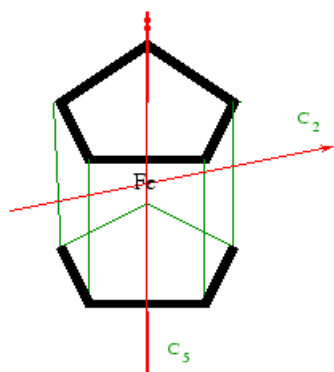
Muchas moléculas lineales son  $C_{\infty v}$

- Grupos  $C_{nh}$ : Las moléculas de este grupo tienen la **identidad**, un **eje principal de orden n** y un **plano de reflexión horizontal**. Un ejemplo es el trans  $CHCl=CHCl$ , que tiene  $(E, C_2, \sigma_h, i)$  y pertenece al grupo  $C_{2h}$ . Nótese que a veces la presencia de un elemento de simetría está implicado por otros, en este caso el  $C_2$  y el  $\sigma_h$  implican la presencia de la inversión.



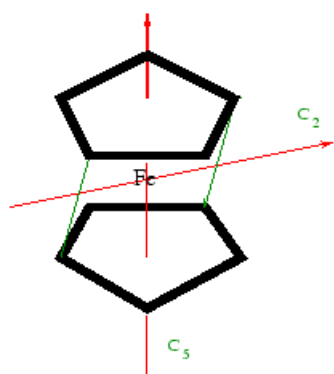
- Grupos  $D_n$ : Tienen la **identidad**, un **eje principal de orden n** y **n ejes binarios perpendiculares a  $C_n$**

- Grupos  $D_{nh}$ : Son los que pertenecen a  $D_n$  y además tienen un plano de reflexión horizontal. P.E. el  $BF_3$  o el  $PCl_5$  con  $(E, C_3, 3C_2, \sigma_h)$  pertenecen al  $D_{3h}$ . El Ferroceno eclipsado  $D_{5h}$ :



Las moléculas diatómicas homo-nucleares pertenecen al  $D_{\infty h}$

- Grupos  $D_{nd}$ : Las moléculas que pertenecen al  $D_n$  y tienen  $n$  planos de reflexión diedrales. P.e. el etano estrellado pertenece al  $D_{3d}$  y el El Ferroceno estrellado al  $D_{5d}$ .



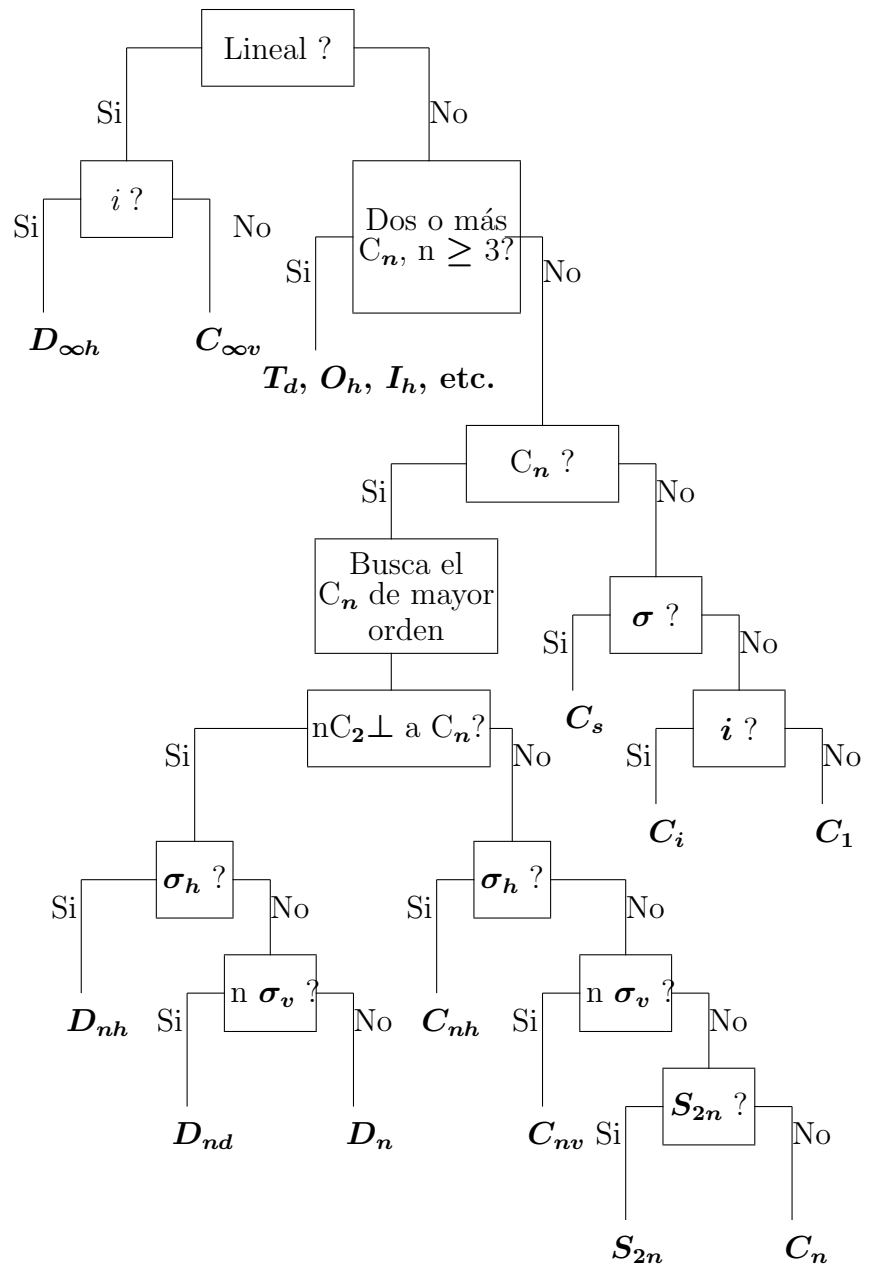
Cualquier otra configuración intermedia pertenecerá al grupo  $D_5$ .

- Grupos  $S_n$ : Aquellas moléculas que tienen un eje  $S_n$ . Son muy raras las que pertenecen a grupos  $S_n$  con  $n > 4$ . (El  $S_2 \equiv C_i$ ). El Tetrafenil metano pertenece al  $S_4$ .
- Grupos **cúbicos**: Hay un grupo de moléculas con mucha simetría, pertenecen a los grupos tetraédricos  $T, T_d, T_h$  o a los grupos octaédricos  $O, O_h$ . El tetraedro y el octaedro regular pertenecen al  $T_d$  y  $O_h$  respectivamente. Si no posee los planos de reflexión de los anteriores, entonces pertenecerá a los grupos  $T$  y  $O$  respectivamente, y por último el  $T_h$  es como el  $T$  pero con un centro de inversión. P.e.  $CH_4$  al  $T_d$  y el  $SF_6$  al  $O_h$ .

Son sólidos platónicos: Tetraedro (T), Cúbico-Octaedro (O) y Dodecaedro-Icosaedro (I).

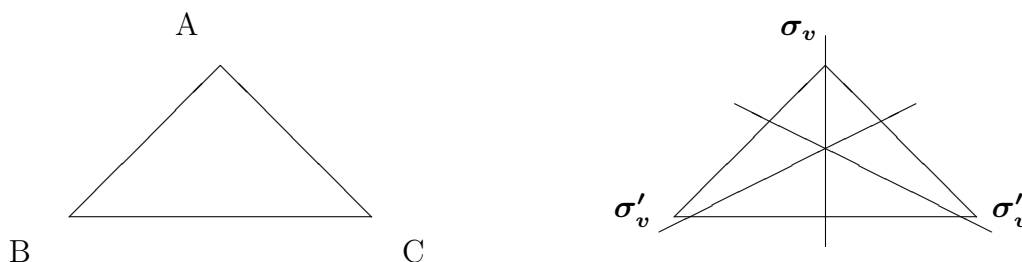
- Grupo de **rotación completa** ( $R_3$ ): La esfera y los átomos pertenecen al grupo  $R_3$ .

Para asignar un grupo a una molécula, se sigue el siguiente diagrama:



## 5.4. Grupos, Representaciones y Caracteres

Consideremos el  $NH_3$ , que tiene los elementos de simetría ( $E, C_3, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$ ), y por lo tanto pertenece al grupo  $C_{3v}$ , y tiene las siguientes operaciones de simetría ( $E, C_3, C_3^{-1} \equiv C_3^2, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$ ), que son los elementos de este grupo. Representemos lo por un triángulo:



Podemos aplicar dos operaciones sucesivamente, por ejemplo una rotación  $C_3$  y después una reflexión  $\sigma_v$  (Siempre las operaciones de simetría corresponden a los elementos de simetría fijos, estos no se trasladan con las operaciones de simetría, y numeramos en el mismo orden, primero el centro, luego el vértice superior, después el vértice de la izquierda y finalmente el de la derecha). El resultado es equivalente a otra operación de simetría de este grupo, la  $\sigma'_v$ . Esto lo escribiremos así:

$$\sigma_v C_3 = \sigma'_v$$

Es decir siguiendo el mismo criterio que con los operadores, la de la derecha actúa primero y luego la operación de la izquierda actúa sobre el resultado.

La **tabla de multiplicación del grupo** es la tabla con el producto de todas las combinaciones de los elementos del grupo, y que, para éste, es la siguiente:

		(Se escribe segundo) (Actúa 1º)					
		$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$
(Se escribe primero) (Actúa 2º)	$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$
	$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$\sigma''_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
	$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	$\sigma_v$
	$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	$E$	$C_3$	$C_3^2$
	$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	$\sigma_v$	$C_3^2$	$E$	$C_3$
	$\sigma''_v$	$\sigma''_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$C_3$	$C_3^2$	$E$

De esta tabla podemos comprobar como las operaciones de simetría que forman un grupo cumplen unos requisitos, que son precisamente los que se le piden a un conjunto de elementos con una operación definida entre ellos, para que formen un **grupo**, y que son:



### 5.4.1. Grupo:

Es un conjunto de elementos (las operaciones de simetría) para los que se ha definido la operación producto y están interrelacionados con un conjunto de reglas:

1. El producto de cualesquiera dos elementos del grupo debe ser un elemento del grupo. (Cierre)
2. Existe un elemento del grupo que conmuta con todos los demás y su producto les deja invariantes, es decir como estaban. Dicho elemento se denomina **elemento Identidad (E)**.
3. Cumplen la **propiedad asociativa respecto al producto**:

$$A(BC) = (AB)C$$

4. Todo elemento del grupo, **R**, tiene su **inverso**, **S**, tal que  $R \cdot S = S \cdot R = E$ .

$$(ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

$$\sigma_v C_3 = \sigma'_v \quad (\sigma_v C_3)^{-1} = C_3^{-1} \sigma_v^{-1} = C_3^2 \sigma_v = \sigma'_v$$

### Orden de un grupo

Es el **número de elementos** de un grupo finito. (**h**).

Los grupos para los que se cumple que  $A \cdot B = B \cdot A$  para todas las operaciones, se denominan **grupos abelianos**.

Siempre conmutan las siguientes operaciones de simetría:

- Dos rotaciones sobre el mismo eje.
- Reflexiones a través de planos perpendiculares entre sí.
- La inversión y cualquier reflexión o rotación.
- Dos rotaciones  $C_2$  sobre ejes perpendiculares.
- Rotación y reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación.

### 5.4.2. Representaciones de las operaciones de simetría

Hay una forma de atribuir un significado algebraico a las operaciones de simetría de una molécula, es a través de sus **representaciones matriciales**. Veamos lo con el ejemplo anterior del  $NH_3$  y sus operaciones. Toda representación matricial exige una base y la base puede ser, por ejemplo, los orbitales **s** centrados en cada átomo  $\{s_N, s_A, s_B, s_C\}$

Lógicamente, la operación identidad no altera esta ordenación, y podemos ver claramente que existe la matriz unidad de 4x4 que nos transforma el vector anterior en otro igual:

$$\begin{array}{c} \text{A} \\ \triangle \\ \text{B} \quad \text{C} \end{array} \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} = \mathcal{D}(E) \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} \begin{array}{c} \text{A} \\ \triangle \\ \text{B} \quad \text{C} \end{array}$$

A esa matriz se la denomina *representación* de la operación  $E$  en esta base.

Igualmente se pueden encontrar las matrices que representan al resto de las operaciones:

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ \triangle \\ \text{A} \quad \text{B} \end{array} \begin{pmatrix} s_N \\ s_C \\ s_A \\ s_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} = \mathcal{D}(C_3) \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} \begin{array}{c} \text{A} \\ \triangle \\ \text{B} \quad \text{C} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{B} \\ \triangle \\ \text{C} \quad \text{A} \end{array} \begin{pmatrix} s_N \\ s_B \\ s_C \\ s_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} = \mathcal{D}(C_3^2) \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} \begin{array}{c} \text{A} \\ \triangle \\ \text{B} \quad \text{C} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{A} \\ \triangle \\ \text{C} \quad \text{B} \end{array} \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_C \\ s_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} = \mathcal{D}(\sigma_v) \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} \begin{array}{c} \text{A} \\ \triangle \\ \text{B} \quad \text{C} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ \triangle \\ \text{B} \quad \text{A} \end{array} \begin{pmatrix} s_N \\ s_C \\ s_B \\ s_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} = \mathcal{D}(\sigma'_v) \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} \begin{array}{c} \text{A} \\ \triangle \\ \text{B} \quad \text{C} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{B} \\ \triangle \\ \text{A} \quad \text{C} \end{array} \begin{pmatrix} s_N \\ s_B \\ s_A \\ s_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} = \mathcal{D}(\sigma''_v) \begin{pmatrix} s_N \\ s_A \\ s_B \\ s_C \end{pmatrix} \begin{array}{c} \text{A} \\ \triangle \\ \text{B} \quad \text{C} \end{array}$$

Pues esta es la *representación matricial* del grupo  $C_{3v}$  en la base  $\{s_N, s_A, s_B, s_C\}$ .

Y resulta que el producto de dos matrices que representan a sendas operaciones de simetría, es otra matriz que es la representación de la operación resultado del producto de ambas operaciones de simetría.

$$\mathcal{D}(\sigma_v)\mathcal{D}(C_3) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \mathcal{D}(\sigma'_v)$$

### 5.4.3. Carácter de las operaciones de simetría

Hablando familiarmente, podemos decir que las operaciones  $C_3$  y  $C_3^2$  tienen el mismo *carácter*, al igual que lo tienen las operaciones de reflexión vistas. A esto que se puede ver intuitivamente se puede llegar por las matemáticas, sin más que considerar la *traza de las representaciones matriciales*,  $\sum_j a_{jj}$  :

$$\chi : \begin{array}{cccccc} \mathcal{D}(E) & \mathcal{D}(C_3) & \mathcal{D}(C_3^2) & \mathcal{D}(\sigma_v) & \mathcal{D}(\sigma'_v) & \mathcal{D}(\sigma''_v) \\ 4 & 1 & 1 & 2 & 2 & 2 \end{array}$$

Vemos como dicha traza es la misma para las operaciones del mismo tipo y a la traza se la denomina *carácter* de la operación.

El carácter de una matriz A, se denomina  $\chi_A$  y se define como:

$$\chi_A = \sum_j a_{jj}$$

El carácter de una operación depende de la base utilizada para su representación. P.e., si consideramos únicamente el orbital s del nitrógeno ( $s_N$ ), y puesto que cualquier operación aplicada sobre esta función nos la deja inalterada, tendremos que sus representaciones "matriciales" serán (1) y los caracteres de las operaciones:

$$\chi : \begin{array}{cccccc} \mathcal{D}(E) & \mathcal{D}(C_3) & \mathcal{D}(C_3^2) & \mathcal{D}(\sigma_v) & \mathcal{D}(\sigma'_v) & \mathcal{D}(\sigma''_v) \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

### Clases

Otra forma de agrupar los elementos de un grupo es por *clases*. Consideremos la siguiente operación denominada *transformación de semejanza*:

$$B = X^{-1}AX$$

Donde A, B y X (que no tiene por qué ser distinto de A o B) son elementos de un grupo. Se dice que B es la transformada de semejanza de A por X. Se dice que A y B son *conjugados*.

Propiedades de elementos conjugados

- Todo elemento es conjugado consigo mismo: EAE = A.

- Si A es conjugado de B, entonces B es conjugado de A.
- Si A es conjugado de B y C, entonces B y C son conjugados entre sí.

El conjunto completo de elementos que son conjugados entre sí forma una **clase** del grupo.

Las operaciones de simetría de la misma clase tienen el mismo carácter, aunque no todas las que tienen el mismo carácter son de la misma clase.

Un grupo abeliano tiene tantas clases como elementos:

$$X^{-1}AX = AX^{-1}X = A \quad \forall A$$

Como ejemplo, en el caso anteriormente visto:

$$\begin{array}{ll} \{E\} & X^{-1}EX = X^{-1}X = E \\ \{C_3, C_3^2\} & C_3^2 C_3 C_3 = C_3 \quad \sigma_v C_3 \sigma_v = \sigma'_v \sigma_v = C_3^2 \\ \{\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\} & C_3^2 \sigma_v C_3 = \sigma'_v C_3 = \sigma''_v \end{array}$$

#### 5.4.4. Representaciones irreducibles

Ya hemos visto dos posibles representaciones del grupo  $C_{3v}$  una de dimensión cuatro y otra de dimensión una. Podemos tener infinitas representaciones de un grupo, tantas como posibles bases, pero se pueden formar como suma directa de unas pocas, que son sus representaciones *irreducibles*

P.e., en el caso de antes, en la representación en la base  $\{s_N, s_A, s_B, s_C\}$ , todas las matrices tienen la característica de tener el elemento  $_{1,1}$  igual a 1 y el resto de la fila primera y la columna primera son ceros. Esto sugiere la posibilidad de dividir cada matriz en la suma directa de dos, una de dimensión 1 y cuyo elemento es el 1 (La representación en la base  $\{s_N\}$ ) y otra de dimensión 3x3, que correspondería a la representación en la base  $\{s_A, s_B, s_C\}$ :

$$\chi = \begin{array}{cccccc} \mathcal{D}(E) & \mathcal{D}(C_3) & \mathcal{D}(C_3^2) & \mathcal{D}(\sigma_v) & \mathcal{D}(\sigma'_v) & \mathcal{D}(\sigma''_v) \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \mathbf{3} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} \end{array}$$

Luego la representación 4x4 es *reducible* a la suma directa de una representación 1x1 más (suma directa) otra 3x3

$$\mathcal{D}^{(4)} = \mathcal{D}^{(1)} \oplus \mathcal{D}^{(3)}$$

Como es natural, la representación unidimensional no se puede reducir más, por lo que es una *representación irreducible* del grupo. Podemos seguir intentando reducir la representación tridimensional. Una forma es utilizando las funciones siguientes para la representación tridimensional del grupo:

$\{s_1, s_2, s_3\}$ , tal que

$$s_1 = s_A + s_B + s_C \quad s_2 = 2s_A - s_B - s_C \quad s_3 = s_B - s_C$$

En esta nueva base, la representación de las distintas operaciones de simetría y sus caracteres es la siguiente:

$$\chi = \begin{matrix} & \mathcal{D}(E) & \mathcal{D}(C_3) & \mathcal{D}(C_3^2) \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \chi = & 3 & 0 & 0 \\ \\ & \mathcal{D}(\sigma_v) & \mathcal{D}(\sigma'_v) & \mathcal{D}(\sigma''_v) \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \chi = & 1 & 1 & 1 \end{matrix}$$

Podemos ver varias cosas, aunque las representaciones matriciales son distintas a las de antes (a las 3x3), vemos que los caracteres de las operaciones permanecen inalterados. La utilización de combinaciones lineales de funciones de base deja los caracteres inalterados. Y también podemos ver como de nuevo todas las representaciones tienen forma de bloques diagonales, dado que la combinación  $s_1$  no se mezcla con las otras dos con ninguna operación de simetría, y podemos reducir esta representación

$$D^{(3)} = D^{(1)} \oplus D^{(2)}$$

cuyas bases son  $\{s_1\}$  y  $\{s_2, s_3\}$  respectivamente, quedándonos la bidimensional como:

$$\chi = \begin{matrix} \mathcal{D}(E) & \mathcal{D}(C_3) & \mathcal{D}(C_3^2) & \mathcal{D}(\sigma_v) & \mathcal{D}(\sigma'_v) & \mathcal{D}(\sigma''_v) \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \chi = & 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

¿Se puede reducir aún más la representación  $\mathcal{D}^{(2)}$ ? Pues no, no existe ninguna combinación lineal de  $s_2$  y  $s_3$  que reduzca  $\mathcal{D}^{(2)}$  a dos representaciones unidimensionales, por tanto es una **representación irreducible**.

Podemos finalizar indicando que  $s_N$  y  $s_1$  tienen la misma simetría, es decir nos dan la misma representación irreducible, mientras que el par  $\{s_2, s_3\}$  tienen otra simetría, y nos dan otra representación irreducibles diferente, y deben tratarse como par, dado que se mezclan entre sí por las operaciones de simetría.

La lista de todas las posibles representaciones irreducibles de un grupo se denomina **tabla de caracteres**.

La del grupo  $C_{3v}$  es :

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

La primera columna indica la especie de simetría de las representaciones irreducibles

Las representaciones irreducibles tienen unos nombres standards, para los cuales se siguen unas [reglas de Mülliken](#):

1. **Mono-dimensionales**, se denominan **A** ó **B**, las **bidimensionales E** y las tridimensionales **T** (o **F**), y las superiores **G**, **H**,....
2. Si son **mono-dimensionales** y **simétricas** respecto al eje principal  $C_n$ , se denominan **A**, y si es **antisimétrica B**.
3. Los subíndices **1** y **2** designan que son **simétricas** o **antisimétricas** respecto a un  $C_2$  perpendicular al eje principal, o a un plano de simetría vertical si no hay  $C_2$ .
4. Las *primas* y *dobles primas* (' ') indican que son **simétricas** o **antisimétricas** respecto al  $\sigma_h$ .
5. Si existe la inversión, se denominan con los subíndices **g** o **u** según sean simétricas o antisimétricas respecto a dicha operación.
6. Existen otras reglas para las bidimensionales (E) y tridimensionales (T).

Podemos ver que las representaciones en la base  $\{s_N\}$  o  $\{s_1\}$  es la  $A_1$ , mientras que la obtenida con  $\{s_1, s_2\}$  es la  $E$ .

Como se ve el grupo  $C_{3v}$  tiene solo tres representaciones irreducible. Hay un teorema que nos dice que

*El número de representaciones irreducibles es igual al número de clases*

Todo lo que se ha hecho es generalizable a cualquier grupo, y a cualquier base para representar las operaciones de un grupo.

Una representación que parece interesante es la obtenida en la base de los ejes  $\{x, y, z\}$ , un ejemplo de esta base son los orbitales  $p$  sobre el átomo central.

$$C_3(x, y, z) \rightarrow [( \cos(120)x + \text{sen}(120)y), (-\text{sen}(120)x + \cos(120)y), z] \rightarrow$$

$$\left[ \left( -\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}\sqrt{3}y \right), \left( -\frac{1}{2}\sqrt{3}x - \frac{1}{2}y \right), z \right]$$

que se puede expresar matricialmente como:

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}\sqrt{3}y \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\text{sen}\alpha & 0 \\ \text{sen}\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathcal{D}(C_3) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Y así se pueden obtener todas las matrices de las operaciones en esta base:

$$\chi = \begin{matrix} \mathcal{D}(E) & \mathcal{D}(C_3) & \mathcal{D}(C_3^2) \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ 3 & 0 & 0 \end{matrix}$$

$$\chi = \begin{matrix} \mathcal{D}(\sigma_v) & \mathcal{D}(\sigma'_v) & \mathcal{D}(\sigma''_v) \\ \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ 1 & 1 & 1 \end{matrix}$$

La representación matricial es reducible porque todas tienen la misma forma diagonal por bloques. Así tendremos una representación mono-dimensional para la  $z$ , cuyos caracteres son:

$$\chi : \quad 1, 1, 1, 1, 1, 1$$

que son los caracteres de la representación  $A_1$ , y otra bidimensional para  $\{x, y\}$  con los caracteres:

$$\chi : \quad 2, -1, -1, 0, 0, 0$$

que son los caracteres de la representación irreducible de la especie  $E$ .

Normalmente en las tablas de caracteres de los diversos grupos se incluyen las especies de simetría de las representaciones desarrolladas por  $\{x, y, z\}$ , así como para las formas cuadráticas  $\{x^2, xy, xz, y^2, yz, z^2\}$ :

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1		$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz) (R_x, R_y)$

La  $R_x, R_y, R_z$  indican las rotaciones (Como se transforman con las operaciones de simetría del grupo, y lo hacen como las componentes del momento angular, p.e.  $R_z$  como  $l_z = xp_y - yp_x$ , que es equivalente a  $xy - yx$ )

## 5.5. Aplicaciones

### 5.5.1. Integrales nulas.

Supongamos que tenemos que calcular la siguiente integral:

$$I = \int f_1 f_2 d\tau$$

donde  $f_1$  y  $f_2$  pueden ser orbitales atómicos centrados en átomos distintos, con lo que estaríamos hablando de integrales de solapamiento.

Como es lógico, no debe variar el valor de dicha integral con la orientación de la molécula, lo que traducido a la teoría de grupos, nos dice que  $I$  no varía con las operaciones de simetría de la molécula, todas las operaciones de simetría producen la transformación trivial  $I \rightarrow I$ . Luego para que la integral no sea nula, el integrando debe permanecer inalterado con las operaciones de simetría. Así pues el producto  $f_1 f_2$  debe ser una base de la representación irreducible totalmente simétrica.

Si conocemos la representación del producto  $f_1 f_2$  podemos ver si incluye o no la representación  $A_1$ , y saber si es nula o no antes de calcularla, con lo que nos podemos ahorrar el hacer el cálculo.

El procedimiento que se sigue es el siguiente:

1. Ver los caracteres de las especies de simetría de las funciones con ayuda de la tabla de caracteres:

P.e., si  $f_1$  es un orbital  $s_N$  en el  $NH_3$  y  $f_2$  es la combinación lineal  $s_3$ , teniendo en cuenta que  $\{s_N\}$  nos da la representación irreducible  $A_1$  y que  $s_3$  es un miembro de la base que da la  $E$ , sus caracteres serán:

	$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$f_1$ :	1	1	1	1
$f_2$ :	2	-1	0	0

2. Multiplicar los caracteres de cada operación, escribiendo los resultados en el mismo orden.

	$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$f_1 f_2$ :	2	-1	0	0

3. Analizar la fila obtenida (el carácter obtenido) y ver si es posible escribirla como suma de representaciones irreducibles del grupo, si esa suma no contiene la  $A_1$ , la integral será nula.

$$\chi = c_1\chi(A_1) + c_2\chi(A_2) + c_3\chi(E)$$

En este caso  $c_1 = 0$ ,  $c_2 = 0$  y  $c_3 = 1$ , por lo que la integral

$$\int s_N s_3 d\tau = 0$$

Esto mismo se puede emplear para integrales de tres y cuatro funciones.

Esto es una forma de verlo, hay otra más general, que nos da las representaciones irreducibles de una base directamente, no sólo los caracteres.

No olvidar que el hecho de que no sean nulas por simetría no indica que la integral no sea nula por otros motivos, por ejemplo por la distancia entre ellas.



### 5.5.2. Orbitales moleculares de simetría ( o adaptados a la simetría).

Tanto la función de onda electrónica como cada orbital molecular que la forma en la aproximación OM-CLOA, se pueden asignar a una determinada representación irreducible del grupo puntual molecular.

La teoría de grupos nos permite encontrar la [combinación lineal de orbitales atómicos que se transforman de acuerdo con las operaciones de simetría del Grupo puntual](#).

Para ello no tenemos mas que considerar que el conjunto de orbitales atómicos forman una base de una cierta representación  $\Gamma_{OA}$  del grupo puntual de la molécula, que será suma directa de ciertas representaciones irreducibles  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_k$  del grupo puntual molecular:

$$\Gamma_{OA} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \dots \oplus \Gamma_k$$

Veamos lo partiendo de un conjunto arbitrario de funciones, p.e. la base  $\{s_N, s_A, s_B, s_C\}$  del  $NH_3$

- Se busca el [grupo](#) a que pertenece la molécula y la [tabla de caracteres](#) del grupo.

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

- Se construye la tabla con el [efecto de las operaciones sobre las funciones de base](#):

	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$
$s_N$	$s_N$	$s_N$	$s_N$	$s_N$	$s_N$	$s_N$
$s_A$	$s_A$	$s_B$	$s_C$	$s_A$	$s_B$	$s_C$
$s_B$	$s_B$	$s_C$	$s_A$	$s_C$	$s_A$	$s_B$
$s_C$	$s_C$	$s_A$	$s_B$	$s_B$	$s_C$	$s_A$
$\chi$	4	1	1	2	2	2

(Bastaría con hacer una operación por clase)

- Determinamos [cuantas veces aparece cada representación irreducible en nuestra representación](#), o lo que es lo mismo, determinamos el número de orbitales moleculares de simetría de cada tipo de simetría:

Sea  $n_j$  el número de veces que aparece el bloque de la representación irreducible  $j$ , en la representación de nuestro conjunto de funciones de base:

$$n_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$$

donde  $h$  sigue siendo el orden del grupo.

O considerando la clases :

$$n_j = \frac{1}{h} \sum_t^{Cla.} h_t \chi_j(\mathbf{R}_t) \chi(\mathbf{R})$$

En nuestro caso:

$$n_{A_1} = \frac{1}{6}(1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 2) = 2$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{6}(1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot 2) = 0$$

$$n_E = \frac{1}{6}(1 \cdot 2 \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 2) = 1$$

- **Construimos los operadores de proyección** para cada una de dichas representaciones irreducibles, según la siguiente expresión:

$$P_{\Gamma_j} = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi_j^*(\mathbf{R}) \Theta_R$$

donde  $l_j$  es la dimensión de la dimensión de la  $j$ -ésima representación irreducible, y  $h$  el orden del grupo.

$$P_{A_1} = \frac{1}{6}(E + C_3 + C_3^2 + \sigma_v + \sigma'_v + \sigma''_v)$$

$$P_{A_2} = \frac{1}{6}(E + C_3 + C_3^2 - \sigma_v - \sigma'_v - \sigma''_v)$$

$$P_E = \frac{2}{6}(2E - C_3 - C_3^2)$$

- Finalmente **aplicamos dicho proyector** a tantos orbitales atómicos distintos como sea la dimensión de la representación irreducible, para obtener los orbitales moleculares de simetría:

$$g_{\Gamma_j} = P_{\Gamma_j} f_k = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi_j^*(\mathbf{R}) \Theta_R(f_k)$$

$$P_{A_1}(s_N) = \frac{1}{6}(6s_N) = s_N$$

$$P_{A_1}(s_A) = \frac{1}{6}(2(s_A + s_B + s_C)) = \frac{1}{3}(s_A + s_B + s_C)$$

Con lo que tenemos los dos orbitales moleculares de simetría  $a_1$ . Nos quedan los degenerados con simetría  $E$

$$P_E(s_A) = \frac{1}{3}(2s_A - s_B - s_C)$$

$$P_E(s_B) = \frac{1}{3}(2s_B - s_C - s_A)$$

$$P_E(s_C) = \frac{1}{3}(2s_C - s_A - s_B)$$

Pero uno de los tres es combinación lineal de los otros dos, y cualquier combinación lineal de ellos es un O.M. de esa simetría:

$$(2s_B - s_C - s_A) + (2s_C - s_A - s_B) = -(2s_A - s_B - s_C)$$

$$(2s_B - s_C - s_A) - (2s_C - s_A - s_B) = s_B - s_C$$

que junto al primer O.M. son las dos combinaciones ortogonales que tomamos para obtener las representaciones irreducibles del grupo puntual.

Lógicamente, dichos orbitales de simetría no tienen por que estar normalizados.

## 5.6. Gran teorema de ortogonalidad

Todas las propiedades de las representaciones de un grupo y sus caracteres se pueden derivar de este teorema básico, que se refiere a las representaciones reducibles del grupo.

Este teorema se puede escribir como:

$$\sum_{\mathbf{R}} [\Gamma_i(\mathbf{R})_{mn}] [\Gamma_j(\mathbf{R})_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

donde el sumatorio es para todas las operaciones  $\mathbf{R}$  del grupo.  $\Gamma_i(\mathbf{R})_{mn}$  es el elemento de la fila  $\mathbf{m}$  y columna  $\mathbf{n}$  de la matriz de la representación irreducible de la operación  $\mathbf{R}$ ,  $h$  es el orden del grupo,  $l_i$  es la dimensión de la representación  $i$ -ésima.

Su interpretación es más simple si se desglosa en tres ecuaciones más simples (que escritas sin considerar los complejos):

$$\sum_{\mathbf{R}} \Gamma_i(\mathbf{R})_{mn} \Gamma_j(\mathbf{R})_{mn} = 0 \quad \text{si } i \neq j$$

$$\sum_{\mathbf{R}} \Gamma_i(\mathbf{R})_{mn} \Gamma_i(\mathbf{R})_{m'n'} = 0 \quad \text{si } m \neq m' \quad \text{ó } n \neq n'$$

$$\sum_{\mathbf{R}} \Gamma_i(\mathbf{R})_{mn} \Gamma_i(\mathbf{R})_{mn} = \frac{h}{l_i}$$

### 5.6.1. Cinco reglas importantes sobre las R.I.s y sus caracteres $\chi$

1. El número de representaciones irreducibles de un grupo es igual al número de clases en el grupo.
2. La suma de los cuadrados de las dimensiones de todas las representaciones irreducibles de un grupo es igual al orden del grupo.

$$\sum_R l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + \dots = h$$

3. La suma de los cuadrados de los caracteres de las representaciones irreducibles de un grupo es igual al orden de dicho grupo.

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$$

4. Los vectores cuyas componentes son los caracteres de las diferentes representaciones irreducibles son ortogonales entre si.

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0 \quad \text{si } i \neq j$$

5. En una representación dada (Reducible o irreducible), los caracteres de todas las operaciones de una misma clase son iguales.

Apliquemos las cinco reglas a un grupo puntal dado, p.e el  $C_{2v}$ :

$$C_{2v} \equiv \{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$$

Tabla de multiplicación del grupo:

	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$E$	$C_2$
$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$C_2$	$E$

Clases :  $E$  Siempre es una clase,

$$\sigma_v C_2 \sigma_v = C_2 \quad \sigma'_v C_2 \sigma'_v = C_2$$

$$C_2 \sigma_v C_2 = \sigma_v \quad \sigma'_v \sigma_v \sigma'_v = \sigma_v$$

Luego serán:  $\{E\}$ ,  $\{C_2\}$ ,  $\{\sigma_v\}$ ,  $\{\sigma'_v\}$ .

Y por la regla 1<sup>a</sup>, tendremos 4 representaciones irreducibles de este grupo. Además, la regla 2<sup>a</sup> nos dice que  $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$ , lo que implica que  $l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$ .

Así pues, debemos buscar 4 representaciones mono-dimensionales que deben cumplir las reglas 3 y 4.

Una primera representación será la totalmente simétrica:

$$\begin{array}{c|cccc} & E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v \\ \hline \Gamma_1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

Si ahora consideramos que todas deben cumplir que  $\sum_R (\chi_i(R))^2 = 4$  y que son mono-dimensionales como máximo, tendremos que todos los caracteres tendrán un valor  $\pm 1$ . Además, los vectores que forman los caracteres de las distintas representaciones deben ser ortogonales, con lo que la única posible combinación de caracteres es:

$$\begin{array}{c|cccc} & E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v \\ \hline \Gamma_1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \Gamma_2 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ \Gamma_3 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ \Gamma_4 & 1 & 1 & -1 & -1 \end{array} \implies \begin{array}{c|cccc} C_{2v} & E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v \\ \hline A_1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ B_2 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ B_1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ A_2 & 1 & 1 & -1 & -1 \end{array}$$

Luego ya tenemos la tabla de caracteres de las representaciones irreducibles de un grupo.

## 5.7. Ejemplo de los OMs de simetría formados con los OAs $p_z$ del benceno

Primero buscamos las [operaciones de simetría](#) de molécula:

$$C_6, C_6^5, C_3, C_3^2, C_2, C_2^z, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2'^{12}, C_2'^{23}, C_2'^{34}, \\ \sigma_h, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}, \sigma_v'^{(12)}, \sigma_v'^{(23)}, \sigma_v'^{(34)}, S_5, S_6^5, S_3, S_3^2, i$$

Que forman el grupo  $D_{6h}$ , cuya [tabla de caracteres](#) es la siguiente:

$D_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2''$	$3C_2$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$i$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	0	0	-1	1	2
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	2	0	0	1	-1	-2
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	0	0	-1	-1	2
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	0	0	1	1	-2

Hagamos el primer paso, viendo el [carácter de la representación](#) de este grupo para esta base de orbitales atómicos:

$D_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2''$	$3C_2$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$i$
$p_{z1}$	$p_{z1}$	$p_{z2}$	$p_{z3}$	$p_{z4}$	$-p_{z1}$	$-p_{z2}$	$-p_{z1}$	$p_{z1}$	$p_{z2}$	$-p_{z2}$	$-p_{z3}$	$-p_{z4}$
$p_{z2}$	$p_{z2}$	$p_{z3}$	$p_{z4}$	$p_{z5}$	$-p_{z6}$	$-p_{z1}$	$-p_{z2}$	$p_{z6}$	$p_{z1}$	$-p_{z3}$	$-p_{z4}$	$-p_{z5}$
$p_{z3}$	$p_{z3}$	$p_{z4}$	$p_{z5}$	$p_{z6}$	$-p_{z5}$	$-p_{z6}$	$-p_{z3}$	$p_{z5}$	$p_{z6}$	$-p_{z4}$	$-p_{z5}$	$-p_{z6}$
$p_{z4}$	$p_{z4}$	$p_{z5}$	$p_{z6}$	$p_{z1}$	$-p_{z4}$	$-p_{z5}$	$-p_{z4}$	$p_{z4}$	$p_{z5}$	$-p_{z5}$	$-p_{z6}$	$-p_{z1}$
$p_{z5}$	$p_{z5}$	$p_{z6}$	$p_{z1}$	$p_{z2}$	$-p_{z3}$	$-p_{z4}$	$-p_{z5}$	$p_{z3}$	$p_{z4}$	$-p_{z6}$	$-p_{z1}$	$-p_{z2}$
$p_{z6}$	$p_{z6}$	$p_{z1}$	$p_{z2}$	$p_{z3}$	$-p_{z2}$	$-p_{z3}$	$-p_{z6}$	$p_{z2}$	$p_{z3}$	$-p_{z1}$	$-p_{z2}$	$-p_{z3}$
$\Gamma_{p_z}$	6	0	0	0	-2	0	-6	2	0	0	0	0

Calculemos el [número de representaciones irreducibles](#) que tiene esta representación reducible:

$$n_{A_{1g}} = \frac{1}{24}(6 + 0 + 0 + 0 - 2 \cdot 3 \cdot 1 + 0 - 6 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 3 \cdot 1 + 0 + 0 + 0 + 0) = 0$$

$$n_{A_{1u}} = \frac{1}{24}(6 - 2 \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 - 2 \cdot 3 \cdot 1) = 0$$

$$n_{A_{2g}} = \frac{1}{24}(6 + 2 \cdot 3 \cdot 1 - 6 \cdot 1 \cdot 1 - 2 \cdot 3 \cdot 1) = 0$$

$$\begin{aligned}
n_{A_{2u}} &= \frac{1}{24}(6 + 2 \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 3 \cdot 1) = 1 \\
n_{B_{1g}} &= \frac{1}{24}(6 - 2 \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 - 2 \cdot 3 \cdot 1) = 0 \\
n_{B_{1u}} &= \frac{1}{24}(6 - 2 \cdot 3 \cdot 1 - 6 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 3 \cdot 1) = 0 \\
n_{B_{2g}} &= \frac{1}{24}(6 + 2 \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 3 \cdot 1) = 1 \\
n_{B_{2u}} &= \frac{1}{24}(6 + 2 \cdot 3 \cdot 1 - 6 \cdot 1 \cdot 1 - 2 \cdot 3 \cdot 1) = 0 \\
n_{E_{1g}} &= \frac{1}{24}(6 \cdot 2 + (-2)(0) + (-6) \cdot (-2) + (2)(0)) = 1 \\
n_{E_{1u}} &= \frac{1}{24}(6 \cdot 2 + (-2)(0) + (-6) \cdot (2) + (2)(0)) = 0 \\
n_{E_{2g}} &= \frac{1}{24}(6 \cdot 2 + (-2)(0) + (-6) \cdot (2) + (2)(0)) = 0 \\
n_{E_{2u}} &= \frac{1}{24}(6 \cdot 2 + (2)(0) + (-6) \cdot (-2) + (2)(0)) = 1
\end{aligned}$$

Luego tendremos:

$$\Gamma_{p_z} = A_{2u} \oplus B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus E_{2u}$$

Tendremos un vector  $A_{2u}$ , otro  $B_{2g}$  dos (bidimensional)  $E_{1g}$  y otros dos  $E_{2u}$ , en total 6. En este caso, dado que partimos de una base atómica de dimensión 6, tendremos perfectamente definidos los orbitales moleculares de simetría.

Obtengamos a continuación los **proyectores** de estas representaciones irreducibles y apliquemos las a una función cualquiera, por ejemplo la  $p_{z1}$ :

$$\begin{aligned}
P_{A_{2u}} &= \frac{1}{24} \left( E + C_6 + C_6^5 + C_3 + C_3^2 + C_2^z - C_2^{(1)} - C_2^{(2)} - C_2^{(3)} - C_2'^{12} - C_2'^{23} - \right. \\
&\quad \left. C_2'^{34} - \sigma_h + \sigma_v^{(1)} + \sigma_v^{(2)} + \sigma_v^{(3)} + \sigma_v'^{(12)} + \sigma_v'^{(23)} + \sigma_v'^{(34)} - S_5 - S_6^5 - S_3 - S_3^2 - i \right)
\end{aligned}$$

Si lo aplicamos a la función  $p_{z1}$ :

$$\begin{aligned}
P_{A_{2u}} p_{z1} &= \frac{1}{24} (p_{z1} + p_{z2} + p_{z6} + p_{z3} + p_{z5} + p_{z4} + p_{z1} + p_{z3} + p_{z5} + p_{z2} + p_{z4} + \\
&\quad p_{z6} + p_{z1} + p_{z1} + p_{z3} + p_{z5} + p_{z2} + p_{z4} + p_{z6} + p_{z2} + p_{z6} + p_{z3} + p_{z5} + p_{z4})
\end{aligned}$$

$$P_{A_{2u}} p_{z1} = \frac{1}{6} (p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + p_{z5} + p_{z6})$$

Igualmente:

$$P_{B_{2g}} p_{z1} = \frac{1}{6} (p_{z1} - p_{z2} + p_{z3} - p_{z4} + p_{z5} - p_{z6})$$

Las bidimensionales los proyectaremos sobre dos orbitales atómicos:

$$P_{E_{1g}} p_{z1} = \frac{1}{6} (2p_{z1} + p_{z2} - p_{z3} - 2p_{z4} - p_{z5} + p_{z6})$$

$$P_{E_{1g}} p_{z2} = \frac{1}{6} (p_{z1} + 2p_{z2} + p_{z3} - p_{z4} - 2p_{z5} - p_{z6})$$

Estos dos orbitales moleculares no son ortogonales, pero podemos formar las combinaciones suma y diferencia, que sí serán ortogonales.

$$e_{1g} = \frac{1}{2} (p_{z1} + p_{z2} - p_{z4} - p_{z5})$$

$$e_{1g} = \frac{1}{6} (p_{z1} - p_{z2} - 2p_{z3} - p_{z4} + p_{z5} + 2p_{z6})$$

Por último nos quedan los otros dos  $E_{2u}$ :

$$P_{E_{2u}} p_{z1} = \frac{1}{6} (2p_{z1} - p_{z2} - p_{z3} + 2p_{z4} - p_{z5} - p_{z6})$$

$$P_{E_{2u}} p_{z2} = \frac{1}{6} (-p_{z1} + 2p_{z2} - p_{z3} - p_{z4} + 2p_{z5} - p_{z6})$$

Y de nuevo sus combinaciones me darán los orbitales moleculares ortogonales:

$$e_{2u} = \frac{1}{2} (p_{z1} - p_{z2} + p_{z4} - p_{z5})$$

$$e_{2u} = \frac{1}{6} (p_{z1} + p_{z2} - 2p_{z3} + p_{z4} + p_{z5} - 2p_{z6})$$

Y a partir de la consideración del número de nodos, podemos incluso hablar de su estabilidad relativa:

$$a_{2u} < e_{1g} < e_{2u} < b_{2g}$$



## **5.8. Modos normales de vibración**

Análogos a los anteriores, pero la base para formar una representación son las coordenadas atómicas.

# Índice general

<b>6. Moléculas poliatómicas.II</b>	<b>170</b>
6.1. Tratamiento O.M. de moléculas poliatómicas simples, el $H_2O$ .	170
6.2. Orbitales moleculares canónicos y localizados. O.M.s híbridos.	178
6.3. Métodos <i>ab initio</i> y semiempíricos.	184
6.4. Separación $\sigma - \pi$ , la aproximación $\pi$ -electrónica. Método de Hückel.	185
6.4.1. Energía de deslocalización:	190
6.4.2. Densidad $\pi$ -electrónica	190
6.4.3. Orden de enlace $\pi$ -electrónico:	191
<b>P. Problemas</b>	<b>194</b>
P.1. Problema.	194
P.2. Problema.	196
P.3. Problema.	198
P.4. Problema.	199
P.5. Problema.	201
P.6. Problema.	203
P.7. Problema.	204
P.8. Problema.	206
P.9. Problema.	208
P.10. Problema	210
P.11. Problema.	211
P.12. Problema.	212
P.13. Problema.	215



# Capítulo 6

## Moléculas poliatómicas.II

### 6.1. Tratamiento O.M. de moléculas poliatómicas simples, el $H_2O$ .

Vamos a ver un ejemplo de un cálculo molecular, el del  $H_2O$ :

Poríamos empezar escribiendo su hamiltoniano:

$$\hat{H} = T^n + T^e + V^{en} + V^{ee} + V^{nn}$$

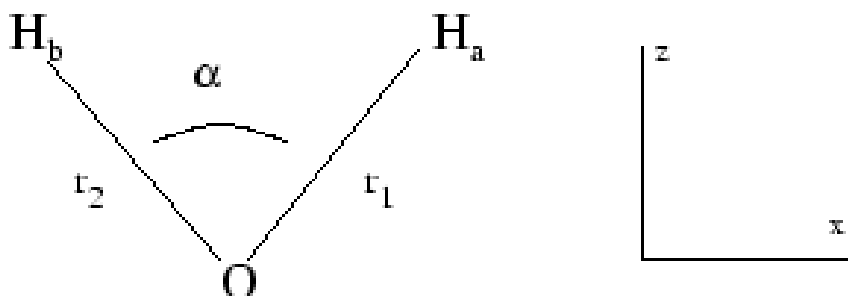
Este sistema tiene **3** núcleos y **10** electrones, por lo que:

$$\hat{H} = \sum_l^3 - \left( \frac{1}{2m_l} \right) \nabla_l^2 + \sum_\nu^{10} - \left( \frac{1}{2} \right) \nabla_\nu^2 + \sum_l^3 \sum_\nu^{10} - \left( \frac{Z_l}{r_{\nu l}} \right) + \sum_\nu^9 \sum_{\mu > \nu}^{10} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_l^2 \sum_{m > l}^3 \frac{Z_l \cdot Z_m}{r_{lm}}$$

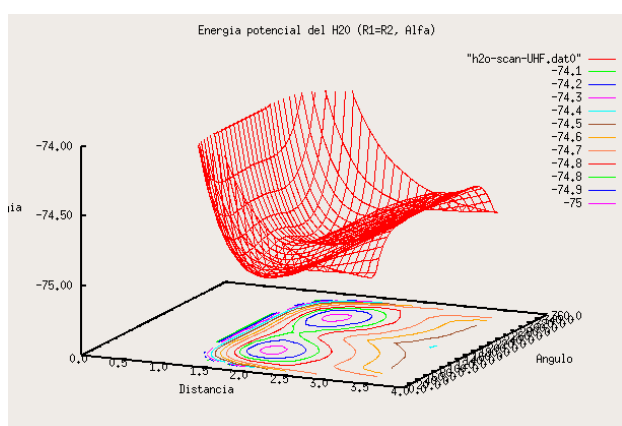
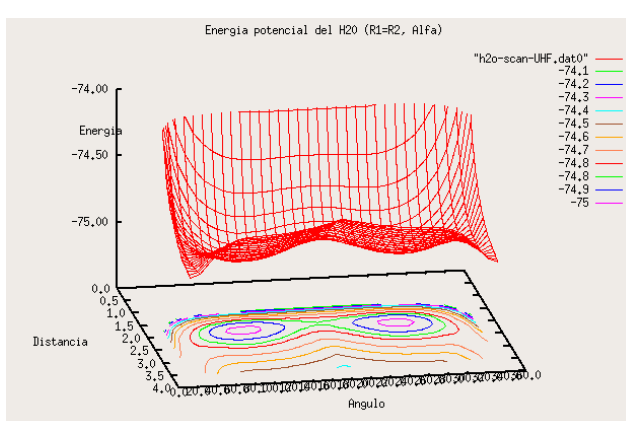
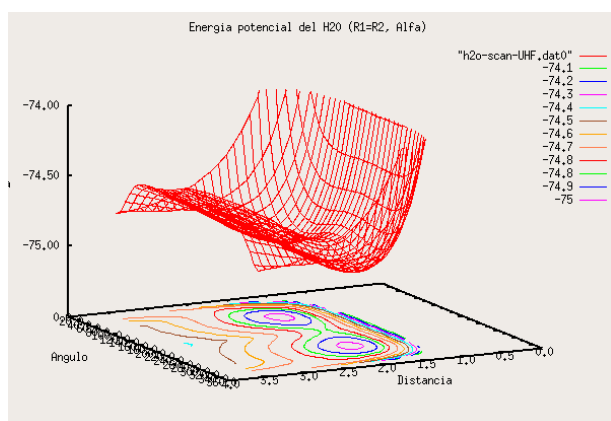
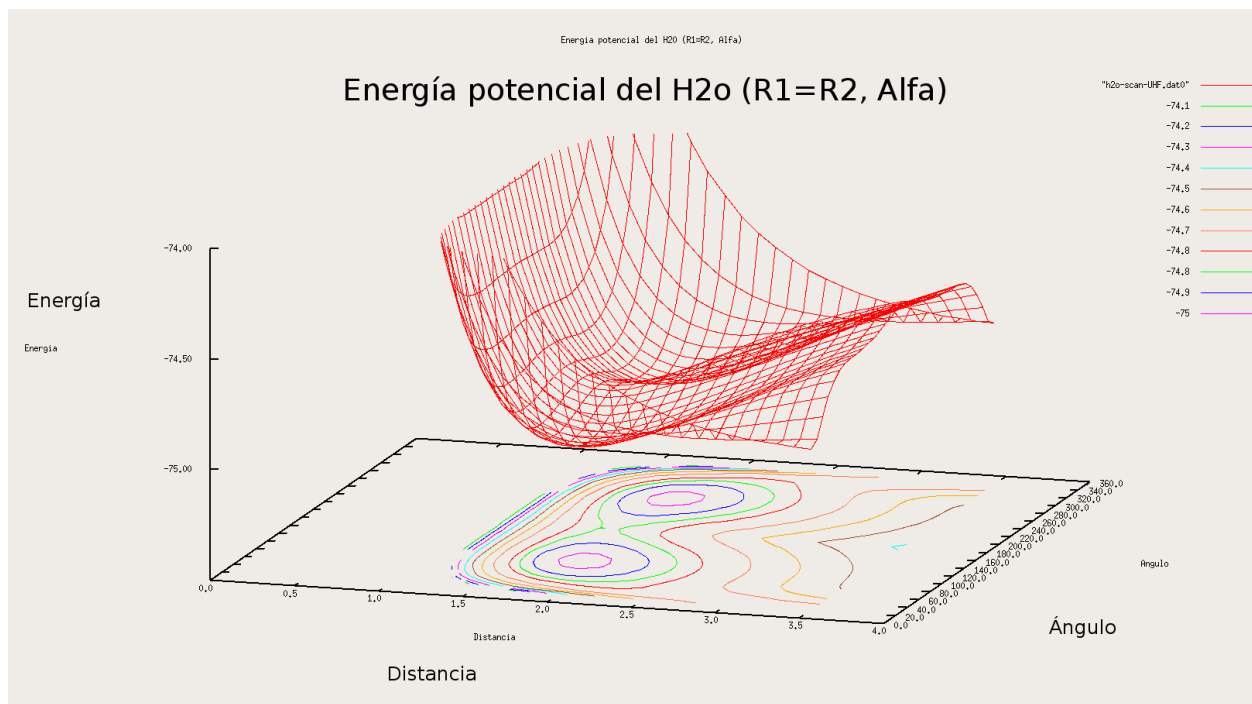
Dado que emplearemos la aproximación Born-Oppenheimer,  $T^n = 0$  y  $V^{nn}$  será constante, y debemos fijar de antemano la geometría para la cual queremos realizar el cálculo.

**GEOMETRÍA:** (Coordenadas: Cartesianas - Internas - Sopesadas con la masa nuclear - de simetría (internas con las propiedades de simetría)).

Las moléculas poliatómicas ya no tienen un único parámetro geométrico, tienen varios, en este caso dos distancias  $OH$  y un ángulo  $\widehat{HOH}$ .

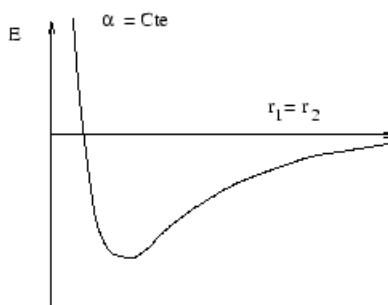
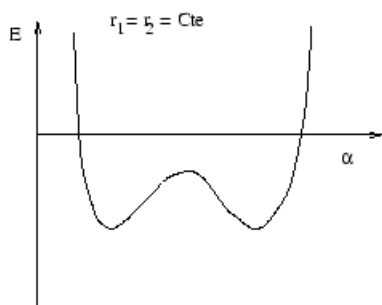


La hipersuperficie de energía potencial se deberá representar con tres parámetros y la energía, lo que es bastante complicado.



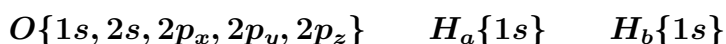
Si dejamos dos parámetros fijos, al variar uno sólo tendremos curvas de energía potencial.

$$r_1 = r_2 = \text{Cte} \quad \alpha = \text{Cte}$$



Si nos decidimos por hacer un cálculo del tipo Hartree-Fock, debemos aclarar la multiplicidad del estado que buscamos, en este caso, vamos a suponer que todos los electrones están apareados y su multiplicidad será:  $2S + 1 = 1$ .

**BASE:** Lo siguiente que hay que tener claro, es la base que vamos a emplear, en este caso empleamos una base mínima, porque es la más pedagógica, es decir donde se pueden analizar más fácilmente los resultados:



7 funciones de base.

Ya podríamos hacer el cálculo, pero antes, podemos aplicar lo que hemos aprendido de teoría de grupos para ver que tipo de orbitales moleculares obtendré (de que simetría serán) con esta base.

Dejemos a un lado el orbital  $1s$  del oxígeno, que prácticamente ni se enterará del enlace (y se comportarán a nivel de simetría como los  $2s$ ) y consideremos los otros seis orbitales atómicos.

En primer lugar, y antes de ver el resultado del cálculo, analicemos las operaciones de simetría para que podamos ver a que grupo puntual pertenece :

$$E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)$$

Pertenece al grupo  $C_{2v}$ .

Podemos construir la tabla de multiplicación del grupo (aunque no nos sirva para mucho):

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$
$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	$E$	$C_2$
$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$	$C_2$	$E$

Su tabla de caracteres la podemos obtener de cualquier libro:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$

Construyamos la tabla con el efecto sobre nuestra base de las diferentes operaciones del grupo:

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$s$	$s$	$s$	$s$	$s$
$p_x$	$p_x$	$-p_x$	$p_x$	$-p_x$
$p_y$	$p_y$	$-p_y$	$-p_y$	$p_y$
$p_z$	$p_z$	$p_z$	$p_z$	$p_z$
$s_1$	$s_1$	$s_2$	$s_1$	$s_2$
$s_2$	$s_2$	$s_1$	$s_2$	$s_1$
$\chi$	6	0	4	2

De donde hemos obtenido el carácter de la representación en la base de mis seis funciones de base.

Obtengamos cuantos orbitales existirán de cada una de las representaciones irreducibles:

$$n_j = \frac{1}{h} \sum_R^{Op.} \chi(R) \chi_j(R)$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}(6 + 0 + 4 + 2) = 3$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4}(6 + 0 - 4 - 2) = 0$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4}(6 - 0 + 4 - 2) = 2$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4}(6 - 0 - 4 + 2) = 1$$

Y por último apliquemos los proyectores para obtener los O.M.s de simetría:

$$P_{\Gamma_j} = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi_j(R) \Theta_R$$

$$P_{A_1} = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))$$

$$P_{B_1} = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))$$

$$P_{B_2} = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))$$

Y ahora lo aplicaríamos a los distintas funciones de base que tenemos para obtener los O.M.s de simetría:

$$P_{A_1}s = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))s = s$$

$$P_{A_1}p_x = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))p_x = 0$$

$$P_{A_1}p_z = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))p_z = p_z$$

$$P_{A_1}s_1 = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))s_1 = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$$

Luego los orbitales moleculares de simetría  $A_1$  serán combinación lineal de estos tres.

$$P_{B_1}s = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))s = 0$$

$$P_{B_1}p_x = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))p_x = p_x$$

$$P_{B_1}p_y = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))p_y = 0$$

$$P_{B_1}s_1 = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))s_1 = \frac{1}{2}(s_1 - s_2)$$

Y tenemos las dos contribuciones a los orbitales de simetría  $B_1$

Por último:

$$P_{B_2}p_x = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))p_x = 0$$

$$P_{B_2}p_y = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))p_y = p_y$$

Luego los orbitales de simetría serán:

$$1a_1, 2a_1, 3a_1, 1b_1, 2b_1, y1b_2$$



Realicemos el cálculo Hartree-Fock y veamos los resultados:

```

*****
*                GAMESS VERSION = 11 NOV 1991                *
* NRCC STAFF - M.DUPOUIS, D.SPANGLER, J.J.WENDOLOSKI        *
* NORTH DAKOTA STATE UNIVERSITY - M.W.SCHMIDT                *
* IOWA STATE UNIVERSITY - S.T.ELBERT                          *
***** VAX (VMS) VERSION *****

-----
Molecula H2O (Geometria optima con base Minima)
-----

THE POINT GROUP OF THE MOLECULE IS      Cnv
THE ORDER OF THE PRINCIPAL AXIS IS      2

YOUR FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS
O
H      1   0.9895000
H      1   0.9895000  2  100.0271

ATOM      ATOMIC          COORDINATES (BOHR)
          CHARGE          X              Y              Z
O          8.0          0.0000000000      0.0000000000     -0.1344768743
H          1.0          1.4326983528      0.0000000000      1.0671225173
H          1.0          -1.4326983528      0.0000000000      1.0671225173

TOTAL NUMBER OF BASIS FUNCTIONS      =    7
NUMBER OF ELECTRONS                  =   10
CHARGE OF MOLECULE                   =    0
STATE MULTIPLICITY                   =    1
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA)  =    5
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA )  =    5
TOTAL NUMBER OF ATOMS                =    3

      INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)
      -----
            O              H              H
1  O          0.0000000      0.9895000      0.9895000
2  H          0.9895000      0.0000000      1.5163027

      INITIAL GUESS ORBITALS GENERATED BY HUCKEL  ROUTINE.

TOTAL NUMBER OF NONZERO TWO-ELECTRON INTEGRALS =          145

      RHF SCF CALCULATION
      -----

FINAL ENERGY IS      -74.9659011976 AFTER      8 ITERATIONS

      EIGENVECTORS
      -----
            1              2              3              4              5              6              7
      -20.2516  -1.2575   -0.5938   -0.4597   -0.3926    0.5817    0.69259
            A1              A1              B1              A1              B2              A1              B1
1  O 1  S  0.994217  -0.233770  0.000000  0.104030  0.000000  -0.125807  0.000000

```

```

2 0 S 0.025845 0.844483 0.000000 -0.538130 0.000000 0.819999 0.000000
3 0 X 0.000000 0.000000 0.612695 0.000000 0.000000 0.000000 0.959756
4 0 Y 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.000000 0.000000 0.000000
5 0 Z 0.004163 0.122807 0.000000 0.755859 0.000000 0.763543 0.000000
6 H 2 S -0.005583 0.155587 0.449226 0.295136 0.000000 -0.769104 -0.814572
7 H 3 S -0.005583 0.155587 -0.449226 0.295136 0.000000 -0.769104 0.814572

```

## ENERGY COMPONENTS

```

-----
ONE ELECTRON ENERGY = -121.8326775726
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -196.3510956915
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 37.9611034191
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 8.9056729559
-----

```

```

TOTAL ENERGY = -74.9659011976
TOTAL POTENTIAL ENERGY = -149.4843193165
TOTAL KINETIC ENERGY = 74.5184181189

```

## TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS

```

-----
ATOM          MULL.POP.    CHARGE          LOW.POP.    CHARGE
1  O          8.330452   -0.330452      8.231505   -0.231505
2  H          0.834774    0.165226      0.884247    0.115753

```

## ELECTROSTATIC MOMENTS

```

-----
DX          DY          DZ          /D/ (DEBYE)
0.000000    0.000000    1.709092    1.709092

```

**FUNCIÓN DE ONDA:** Pasemos ya a la función de onda, o lo que es lo mismo al estudio y análisis de los O.M.s.

$$\begin{array}{l}
 \phi_1 = 0.99\chi_{1sO} + 0.03\chi_{2sO} \quad (1a_1) \quad -20.25 \\
 \phi_2 = -0.23\chi_{1sO} + 0.84\chi_{2sO} + 0.12\chi_{2p_zO} + 0.16\chi_{1sa} + 0.16\chi_{1sb} \quad (2a_1) \quad -1.26 \\
 \phi_3 = \quad \quad \quad 0.61\chi_{2p_xO} + 0.45\chi_{1sa} - 0.45\chi_{1sb} \quad (1b_1) \quad -0.59 \\
 \phi_4 = 0.10\chi_{1sO} - 0.54\chi_{2sO} + 0.76\chi_{2p_zO} + 0.30\chi_{1sa} + 0.30\chi_{1sb} \quad (3a_1) \quad -0.46 \\
 \phi_5 = \quad \quad \quad \quad \quad \quad \chi_{2p_yO} \quad (1b_2) \quad -0.39
 \end{array}$$

DIAGRAMAS DE CORRELACIÓN:

	—	$2b_1$			
	—	$4a_1$			
	—	$1b_2$			
	—	$3a_1$			
2p	— — — —				
		—	$1b_1$		
				— —	1s
2s	—				
		—	$2a_1$		
1s	—	—	$1a_1$		
	$O$	$H_2O$	$H_a$	$H_b$	

Podemos buscar los **parámetros que nos optimicen la energía**, con lo que tendremos la **geometría de equilibrio**. Con esta base, un cálculo así nos lleva a:

$$r_1 = r_2 = 0.9895 \text{ \AA} \quad \alpha = 100.0271^\circ$$

$$E_T = E_{\text{electrones}} + E_{\text{electrón-núcleo}} + E_{\text{bi-electrónica}} + E_{\text{núcleos}}$$

$$= E_{\text{mono-electrónica}} + E_{\text{bi-electrónica}} + E_{\text{núcleos}} = E^e + E_R$$

$$E^e = -83.8717 \text{ u.a.}, \quad E_R = 8.9058 \text{ u.a.}, \quad E_T = -74.9659 \text{ u.a.}$$

$$q_O = -0.33 \text{ u.a.}, \quad q_H = 0.17 \text{ u.a.}. \text{ Según el análisis de Mulliken}$$

$$q_O = -0.23 \text{ u.a.}, \quad q_H = 0.11 \text{ u.a.}. \text{ Según el análisis de Lowdin}$$

El momento dipolar es :

$$\mu = \mu_z = 1.7091 \text{ Debyes}$$

Todos estos datos los podemos comparar con los **experimentales**:

$$r_1 = r_2 = 0.957 \text{ \AA} \quad \alpha = 104.5^\circ$$

$$E_T = -76.48 \text{ u.a.} \quad \mu = \mu_z = 1.85 \text{ Debyes}$$

Si ahora empleásemos una base ampliada, con 30 funciones de base (6-311G\*\*), tendríamos:

$$r_1 = r_2 = 0.941 \text{ \AA} \quad \alpha = 105.4641^\circ$$

$$E_T = -76.0470 \text{ u.a.} \quad \mu = \mu_z = 2.137 \text{ Debyes}$$

Si además introducimos la correlación con un método no muy costoso, se puede llegar fácilmente a un valor de la energía

$$E(MP4 - SDTQ) = -76.2756 \text{ u.a.}^1$$

## 6.2. Orbitales moleculares canónicos y localizados. O.M.s híbridos.

Los orbitales moleculares vistos hasta ahora, que son funciones propias del hamiltoniano efectivo de Hartree-Fock, y que se obtienen por el procedimiento SCF ya visto ( $F_{\mu}\phi_i(\mu) = \varepsilon_i\phi_i(\mu)$ ), se denominan orbitales moleculares **canónicos**. Lógicamente, como el  $H$  conmuta con las operaciones de simetría, estos O.M.s se transforman de acuerdo a alguna de las operaciones de simetría que posea la molécula.

Sin embargo esta descripción de la función de onda por un determinante de Slater construidos con estos O.M.s no es única, pues como sabéis **un determinante tiene el mismo valor si se le suma cualquier múltiplo de una columna a otra**, por lo tanto para el  $H_2O$ , cuya función de onda es :

$$\Psi(1, 2, \dots, 10) = \mathcal{N} | 1a_1(1)\overline{1a_1(2)}2a_1(3)\overline{2a_1(4)}1b_1(5)\overline{1b_1(6)}3a_1(7)\overline{3a_1(8)}1b_2(9)\overline{1b_2(10)} |$$

$$\Psi(1, 2, \dots, 10) = \mathcal{N} | \phi_1(1)\overline{\phi_1(2)}\phi_2(3)\overline{\phi_2(4)}\phi_3(5)\overline{\phi_3(6)}\phi_4(7)\overline{\phi_4(8)}\phi_5(9)\overline{\phi_5(10)} |$$

se podría considerar el conjunto de O.M.s:

$$\Psi(1, 2, \dots, 10) = \mathcal{N} | \phi_1(1)\overline{\phi_1(2)}\phi_2(3)\overline{\phi_2(4)}\phi_3(5)\overline{\phi_3(6)}\phi_4(7)\overline{\phi_4(8)} \\ (\phi_4 + \phi_5)(9)\overline{(\phi_4 + \phi_5)(10)} |$$

que sería una función válida, con la única salvedad de que no estaría normalizada, y de que los O.M.s no serían ortogonales, pero también se pueden buscar combinaciones lineales que nos produzcan nuevos O.M.s ortonormales, como:

$$\Psi = \mathcal{N} | \phi_1\overline{\phi_1}\phi_2\overline{\phi_2}\phi_3\overline{\phi_3}(b\phi_4 + c\phi_5)\overline{(b\phi_4 + c\phi_5)}(b\phi_4 - c\phi_5)\overline{(b\phi_4 - c\phi_5)} |$$

$$\text{con } b^2 + c^2 = 1$$

Existen por lo tanto infinitas descripciones de los O.M.s.

<sup>1</sup>Con la base cc-pV5Z (201 funciones de base), se obtiene una geometría:  
 $r_1 = r_2 = 0.940\text{\AA}$      $\alpha = 106.39^\circ$

$$E_T = -76.0678 \text{ u.a.} \quad \mu = \mu_z = 1.956 \text{ Debyes}$$

$$B3LYP : \quad r_1 = r_2 = 0.960\text{\AA} \quad \alpha = 105.10^\circ \quad \mu = \mu_z = 1.886 \text{ Debyes}$$

Una de las combinaciones interesantes para los químicos es aquella en que la densidad de probabilidad definida por un orbital molecular enlazante se encuentra localizada preferentemente en la región de uno de los enlaces, en este caso entre el **O** y el **H**. Estos son los O.M. **localizados**. Existen muchos métodos de obtener O.M. localizados

Veamos por ejemplo los O.M. localizados del **H<sub>2</sub>O**:

```

MOLECULAR ORBITALS LOCALIZED BY THE POPULATION METHOD
-----
REFERENCE: J. PIPEK AND P. G. MEZEY, J. CHEM. PHYS. 90, 4916 (1989)

THE PIPEK-MEZEY POPULATION LOCALIZED ORBITALS ARE

      1      2      3      4      5
1  O   1 S   0.994217 -0.236995  0.068205 -0.068205  0.000000
2  O     S   0.025845  0.973170 -0.166848  0.166848  0.000000
3  O     X   0.000000  0.000000  0.433241  0.433241  0.000000
4  O     Y   0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  1.000000
5  O     Z   0.004163 -0.459862 -0.432973  0.432973  0.000000
6  H    2 S  -0.005583 -0.104974  0.093716  0.541585  0.000000
7  H    3 S  -0.005583 -0.104974 -0.541585 -0.093716  0.000000
..... END OF ORBITAL LOCALIZATION .....

%      FOSTER-BOYS ORBITAL LOCALIZATION
%      -----
%      J.M.FOSTER AND S.F.BOYS, REV.MOD.PHYS. 32, 300-302 (1960)
%
%      THE FOSTER-BOYS LOCALIZED ORBITALS ARE:
%
%      1      2      3      4      5
%  1  O   1 S   0.994217 -0.088325 -0.088325  0.157905  0.157905
%  2  O     S   0.025845  0.250329  0.250329 -0.662347 -0.662347
%  3  O     X   0.000000 -0.433241  0.433241  0.000000  0.000000
%  4  O     Y   0.000000  0.000000  0.000000 -0.707107  0.707107
%  5  O     Z   0.004163  0.389628  0.389628  0.376021  0.376021
%  6  H    2 S  -0.005583 -0.104563  0.530738  0.101243  0.101243
%  7  H    3 S  -0.005583  0.530738 -0.104563  0.101243  0.101243
%..... END OF ORBITAL LOCALIZATION .....

```

$$\begin{aligned}
 \phi_1^l &= \phi_1 \\
 \phi_2^l &= 0.25\chi_{2s} - 0.43\chi_{2p_{xO}} + 0.39\chi_{2p_{zO}} + 0.53\chi_{1s_b} \\
 \phi_3^l &= 0.25\chi_{2s} + 0.43\chi_{2p_{xO}} + 0.39\chi_{2p_{zO}} + 0.53\chi_{1s_a} \\
 &\dots \quad \dots
 \end{aligned}$$

Lógicamente el O.M. localizado entre el **H<sub>a</sub>** y el **O** debe ser igual al que exista entre el **H<sub>b</sub>** y el **O**. Es decir estos O.M. se pueden intercambiar por operaciones de simetría y se denominan O.M. **equivalentes**.

P.e. los O.M.  $\phi_2^l$  y  $\phi_3^l$ .

Para construirlos lo que se hace es imponer la condición de que la interacción de Coulomb entre dos O.M.s sea mínima, o que el solapamiento entre las densidades de los O.M.s sea mínima.

Otro concepto que se emplea mucho en química, sobre todo en Orgánica e Inorgánica es el de O.M. **híbrido**. ¿Que es la hibridación?

Consideremos el caso del metano, que presenta cuatro enlaces **C – H** dirigidos según un tetraedro. Si tomamos los O.A. del **C** y del **H** como conjunto de funciones de base, vemos que los del **C** no tienen una orientación muy adecuada respecto a las direcciones de enlace. En teoría esto no nos debe preocupar, si tomamos esa base y resolvemos el problema SCF, pues obtenemos una buena solución y los O.M. canónicos.

Sin embargo, podemos tomar otro conjunto de funciones de base. Para empezar consideremos que el Orbital atómico **1s** del **C** prácticamente no participa en el enlace, por lo que no lo consideramos (esta aproximación que se denomina de "orbitales de enlace de valencia", no es tan descabellada, como hemos visto ya en los anteriores cálculos),

$$\{\chi_m\} \leftrightarrow \{1s_1, 1s_2, 1s_3, 1s_4, 2s_c, 2p_{xc}, 2p_{yc}, 2p_{zc}\}$$

y podemos trabajar con combinaciones lineales de los O.As del **C** que nos darán unas funciones de base dirigidas hacia los **HS**. La forma de obtener estos orbitales híbridos es por consideraciones geométricas o de simetría, y con ayuda de las condiciones de ortonormalidad.

$$\{\chi_l\} \leftrightarrow \{2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\} \Rightarrow \{t_k\} \leftrightarrow \{t_1, t_2, t_3, t_4\}$$

$$\begin{aligned} t_1 &= a2s + b(2p_x + 2p_y + 2p_z) \\ t_2 &= a2s + b(2p_x - 2p_y - 2p_z) \\ t_3 &= a2s + b(-2p_x + 2p_y - 2p_z) \\ t_4 &= a2s + b(-2p_x - 2p_y + 2p_z) \end{aligned}$$

Pues a estas combinaciones se las denomina Orbitales HÍBRIDOS, con lo que tendremos los 4 Orbitales Híbridos y los 4 O.A. de los **HS** que ya están en las direcciones requeridas:

$$\{1s_1, 1s_2, 1s_3, 1s_4, t_1, t_2, t_3, t_4\}$$

Los O.M.s resultantes se pueden escribir entonces como:

Ocupados:

Virtuales:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= t_1 + s_1 \\ \phi_2 &= t_2 + s_2 \\ \phi_3 &= t_3 + s_3 \\ \phi_4 &= t_4 + s_4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_5 &= t_1 - s_1 \\ \phi_6 &= t_2 - s_2 \\ \phi_7 &= t_3 - s_3 \\ \phi_8 &= t_4 - s_4\end{aligned}$$

que nos acerca más a la perspectiva clásica del enlace químico, pero que en el fondo no deja de ser una combinación lineal de O.As, es decir una especie de orbitales localizados no canónicos:

$$\begin{aligned}\phi_i &= \sum_{j=1}^4 C_{ji}(1s_j) + \sum_{k=1}^4 C_{ki}t_k = \sum_{j=1}^4 C_{ji}(1s_j) + \sum_{k=1}^4 C_{ki} \sum_{l=1}^4 C_{lk}\chi_l \\ &= \sum_{m=1}^8 C_{mi}\chi_m\end{aligned}$$

Por ejemplo el cálculo del metano con base mínima:

```
*****
*          GAMESS VERSION = 11 NOV 1991          *
* NRCC STAFF - M.DUPIUS, D.SPANGLER, J.J.WENDOLOSKI *
* NORTH DAKOTA STATE UNIVERSITY - M.W.SCHMIDT    *
* IOWA STATE UNIVERSITY - S.T.ELBERT            *
***** VAX (VMS) VERSION *****

      ECHO OF THE FIRST FEW INPUT CARDS -
INPUT CARD> $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY $END
INPUT CARD> $CONTRL TIMLIM=200 MAXIT=35 LOCAL=BOYS $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> Molecula CH4
INPUT CARD>TD
INPUT CARD>
INPUT CARD>C   6   0   0   0
INPUT CARD>H   1  0.625674 0.625674 0.625674
INPUT CARD> $END
```

Molecula CH4

THE POINT GROUP OF THE MOLECULE IS TD

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
C	6.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
H	1.0	1.1823524176	-1.1823524176	-1.1823524176
H	1.0	-1.1823524176	1.1823524176	-1.1823524176
H	1.0	-1.1823524176	-1.1823524176	1.1823524176
H	1.0	1.1823524176	1.1823524176	1.1823524176

TOTAL NUMBER OF BASIS FUNCTIONS = 9  
 NUMBER OF ELECTRONS = 10  
 CHARGE OF MOLECULE = 0  
 STATE MULTIPLICITY = 1  
 NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA) = 5  
 NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA ) = 5  
 TOTAL NUMBER OF ATOMS = 5  
 THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 13.5135062657

INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)

```

-----
          C           H           H           H           H
1  C      0.0000000    1.0836992    1.0836992    1.0836992    1.0836992
2  H      1.0836992    0.0000000    1.7696733    1.7696733    1.7696733
3  H      1.0836992    1.7696733    0.0000000    1.7696733    1.7696733
4  H      1.0836992    1.7696733    1.7696733    0.0000000    1.7696733
5  H      1.0836992    1.7696733    1.7696733    1.7696733    0.0000000
  
```

GUESS =HUCKEL

TOTAL NUMBER OF NONZERO TWO-ELECTRON INTEGRALS = 213

RHF SCF CALCULATION

-----  
 NUCLEAR ENERGY = 13.5135062657

ITER	EX	DEM	TOTAL ENERGY	E CHANGE	DENSITY CHANGE	DIIS ERROR
1	0	0	-39.681629018	-39.681629018	0.290557959	0.553749905
2	1	0	-39.725657703	-0.044028685	0.035003229	0.038804513
7	6	0	-39.726862069	0.000000000	0.000000000	0.000000000

FINAL ENERGY IS -39.7268620695 AFTER 7 ITERATIONS



## EIGENVECTORS

```

-----
          1          2          3          4          5          6
          A1         A1         T2         T2         T2         ...
    -11.0297    -0.9117    -0.5202    -0.5202    -0.5202    0.7186

1  C  1  S  0.991929  -0.221404  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
2  C   S  0.038323  0.627778  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
3  C   X  0.000000  0.000000  0.281179  -0.268480  -0.419409  0.705447
4  C   Y  0.000000  0.000000  -0.330120  -0.461101  0.073851  0.201038
5  C   Z  0.000000  0.000000  -0.372836  0.205795  -0.381693  -0.827583
6  H  2  S  -0.006999  0.180587  0.517796  -0.006931  -0.058700  -0.739989
7  H  3  S  -0.006999  0.180587  -0.125466  -0.209624  0.460351  -0.179540
8  H  4  S  -0.006999  0.180587  -0.170415  0.492142  -0.019012  0.963363
9  H  5  S  -0.006999  0.180587  -0.221915  -0.275587  -0.382639  -0.043834
..... END OF RHF CALCULATION .....

```

FOSTER-BOYS ORBITAL LOCALIZATION : J.M.FOSTER AND S.F.BOYS, REV.MOD.PHYS. 32, 300-302 (1960)

```

-----
          1          2          3          4          5
1  C  1  S  -0.991929  0.110702  0.110702  0.110702  0.110702
2  C   S  -0.038323  -0.313889  -0.313889  -0.313889  -0.313889
3  C   X  0.000000  -0.285940  -0.285940  0.285940  0.285940
4  C   Y  0.000000  -0.285940  0.285940  0.285940  -0.285940
5  C   Z  0.000000  -0.285940  0.285940  -0.285940  0.285940
6  H  2  S  0.006999  0.060152  -0.541631  0.060152  0.060152
7  H  3  S  0.006999  0.060152  0.060152  0.060152  -0.541631
8  H  4  S  0.006999  0.060152  0.060152  -0.541631  0.060152
9  H  5  S  0.006999  -0.541631  0.060152  0.060152  0.060152

```

### 6.3. Métodos *ab initio* y semiempíricos.

Como es lógico al aumentar el número de núcleos y de electrones, es mayor el número de funciones de base precisas para construir los O.M.s, con las consiguientes dificultades de cálculo que acarrea, además van a aparecer integrales no sólo mono- y bi-céntricas, sino integrales de tres y cuatro centros.

En razón de la evaluación completa o no de todas las integrales electrónicas, se puede hablar de métodos *ab initio* y de métodos *semiempíricos*. Los primeros calculan todas las integrales, con lo que lo único que se presupone es el conjunto de funciones de base.

Los métodos semiempíricos no calculan todas las integrales electrónicas, sino que aproximan un mayor o menor número de integrales, bien por medio de ajustes a datos experimentales (Potenciales de ionización, Electroafinidades), bien por ajustes a cálculos teóricos parciales.

Dentro de los métodos *ab initio* están los H.F (RHF, UHF, ROHF, ...), los multireferenciales (MCSCF), de Interacción de configuraciones (CI), clúster acoplados (CC) y perturbativos (MBPT, MP2, MP3, MP4, ...)

Entre los *ab initio*, también se suelen incluir un grupo de métodos cuánticos, con otra concepción para obtener información de un sistema. Obtener la energía a partir de la densidad electrónica. Son los métodos del Funcional de la Densidad (DFT).

En los métodos *semi-empíricos* se encuentra todo un conjunto de métodos que resuelven las ecuaciones SCF de Hartree-Fock, pero con la aproximación de considerar que el solapamiento entre distintas funciones es nulo, (**Z**ero **D**iferential **O**verlap) :

$$\langle \chi_r(\mathbf{1}) \chi_t(\mathbf{1}) \rangle = \delta_{rt}$$

Hay varios niveles, desde el más antiguo y origen de ellos, el Pariser-Parr-Pople (PPP) de 1953 aplicable solo a moléculas planas conjugadas, a los CNDO /1 y /2 (Completo Neglect of Differential Overlap), el INDO (Intermediato), los MINDO /1, /2, /3 (Modified), sus sucesores, los métodos AM1 (Austin Method 1) y PM3, y finalmente, el PM6.

Junto a estos está otro método al que dedicaremos una especial atención por su fácil empleo, y por ser uno de los primeros, estando aún en uso para el estudio de grandes sistemas, son los métodos de Hückel y Hückel extendido, (<http://www.chem.ucalgary.ca/SHMO/>).

## 6.4. Separación $\sigma - \pi$ , la aproximación $\pi$ -electrónica. Método de Hückel.

Los O.M.s canónicos de una molécula orgánica no saturada se suelen dividir en O.M.s  $\sigma$  y  $\pi$ , sin que esta denominación tenga nada que ver con los O.M.s  $\sigma$  y  $\pi$  de las moléculas lineales. Se refieren a O.M.s que presentan simetría o no respecto a la reflexión en el plano molecular, p.e., y aunque no se emplee, para el  $\mathbf{H}_2\mathbf{O}$  todos los O.M.s, excepto el  $\mathbf{b}_2$  tienen esa simetría, por lo que serían  $\sigma$ 's, y tan sólo el  $\mathbf{b}_2$  sería un O.M.  $\pi$  pues al reflejarse en un plano pasa a ser el  $-\mathbf{b}_2$ .

Una posible simplificación que se aplica a compuestos orgánicos conjugados planos, es la denominada aproximación  $\pi$ -electrónica, basada en tratar separadamente los electrones  $\sigma$  y los electrones  $\pi$ , y una vez separados, dado que son de distinta simetría y además van a tener muy diferentes energías, se consideran únicamente los electrones  $\pi$ , incorporando el efecto de los electrones  $\sigma$  al de los núcleos, en un hamiltoniano  $\pi$ -electrónico efectivo:

$$H_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} H_{core}(i) + \sum_{ij}^{n_{\pi}} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$H_{core}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i$$

donde  $V_i$  representa la energía potencial del electrón  $i$ -ésimo en el campo producido por los núcleos y el resto de los electrones  $\sigma$ .

La aproximación más elemental y sencilla es aquella en la que nos olvidamos de las repulsiones interelectrónicas y aproximamos  $V_i$  por el potencial de una partícula en una caja de potencial nulo dentro de ella y potencial infinito fuera. Este tratamiento se denomina de O.M.s de electrón libre (F.E.M.O.). En ella :

$$H_{\pi}\Psi_{\pi} = E_{\pi}\Psi_{\pi}$$

como

$$H_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} H_{core}(i)$$

$$\Psi_{\pi} = \prod_{i=1}^{n_{\pi}} \phi_i$$

tal que  $H_{core}(i)\phi_i = \epsilon_i\phi_i$  y  $E_{\pi} = \sum_i^{n_{\pi}} \epsilon_i$

Lógicamente, como el  $\mathbf{H}$  no depende del spín, podemos incluirlo en las funciones, en los O.M.s y podemos construir un determinante de Slater, al que le corresponderá la misma energía, (pues  $\mathbf{H}$  no depende de las interacciones entre varios electrones), y además dará lugar a una f.o. que cumpla el principio de antisimetría.

$$\Psi = | \phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_{\frac{n_\pi}{2}} \bar{\phi}_{\frac{n_\pi}{2}} | \quad (\text{Capa cerrada})$$

Pero la teoría semi-empírica  $\pi$ -electrónica más famosa y utilizada ha sido el método de Hückel o de los O.M.s de Hückel (HMO).

En este método se parte de la forma más simple, en que ni se considera los términos bielectrónicos:

$$H_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} H^{effect}(i)$$

sin que en principio se concrete la forma explícita la forma de este  $H$  efectivo.

Lógicamente:

$$\Psi_\pi = \prod_{i=1}^{n_\pi} \phi_i \text{ tal que } H^{effect}(i)\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad y \quad E_\pi = \sum_i^{n_\pi} \epsilon_i$$

$$\Psi = | \phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_{\frac{n_\pi}{2}} \bar{\phi}_{\frac{n_\pi}{2}} |$$

El paso siguiente de esta aproximación es considerar los O.M.s  $\pi$  como una combinación lineal de O.A.s, claro está que no será de todos los O.A.s, tan solo de los que tengan simetría  $\pi$ , que serán unos orbitales p. (si la molécula se encuentra en el plano  $XZ$ , pues serán los  $p_y$ )

$$\text{Así pues } \phi_i = \sum_k^n C_{ki} \chi_k$$

Y en un cálculo con base mínima, en cada  $C$  sólo tendremos 1 O.A. de simetría  $\pi$ , el  $2p_\pi$ , por lo que  $\chi_k$  será el O.A.  $2p_\pi$  centrado en el átomo  $k$ . Luego  $n$ =Número de Carbonos=  $n_c$

Si se aplica ahora el método variacional de Rayleigh-Ritz, se llega al conjunto de ecuaciones:

$$\sum_{k=1}^{n_c} (H_{lk}^{effect} - S_{lk}\epsilon) C_k = 0 \quad l = 1, 2, \dots, n_c$$

siendo

$$H_{lk}^{effect} = \langle \chi_l | H^{effect} | \chi_k \rangle$$

$$S_{lk} = \langle \chi_l | \chi_k \rangle$$

y su solución no trivial nos lleva a resolver el determinante secular:

$$| H_{lk}^{effect} - S_{lk}\epsilon | = 0$$

Y aquí vienen las aproximaciones más características de este método, y que se refieren a las integrales que aparecen en este determinante:

- La integral  $H_{ll}$  se considera que tiene el mismo valor, independientemente del carbono en que estén centradas las integrales y de la molécula de que se trate (no son iguales todos los carbonos del 1,3-butadieno, p.e.).

$$H_{ll} = \alpha.$$

- La integral  $H_{lk}$  es igual para todos los carbonos enlazados entre sí, y es nula para los carbonos  $k$  y  $l$  si no están enlazados directamente.

$$H_{lk} = \beta. \text{ Si } l \text{ y } k \text{ están enlazados}$$

$$H_{lk} = 0. \text{ Si } l \text{ y } k \text{ no están enlazados}$$

- $S_{ll} = 1$ , para todo  $l$ . Lo cual es lógico ya que los O.A.s están normalizados.
- $S_{lk} = 0$  si  $k \neq l$ . Es decir el solapamiento entre los O.A.s es nulo.

Al valor  $\alpha$  se le denomina integral de Coulomb y al  $\beta$  integral de enlace o de resonancia.

Ambos valores,  $\alpha$  y  $\beta$  deben tener un valor negativo, como veremos después. Normalmente se toma  $\alpha$  como referencia, y  $\beta$  como la unidad de energía.

También es aplicable a moléculas conjugadas con átomos distintos del carbono, lo que ocurre es que entonces se toman distintos valores de  $\alpha$  y  $\beta$ , dependiendo del átomo en cuestión. Se construyen constantes  $\alpha_x$  y  $\beta_{cx}$ . Una forma es, por ejemplo, de acuerdo a estas expresiones:

$$\alpha_x = \alpha + h_x \beta \quad (6.1)$$

$$\beta_{cx} = k_{cx} \beta \quad (6.2)$$

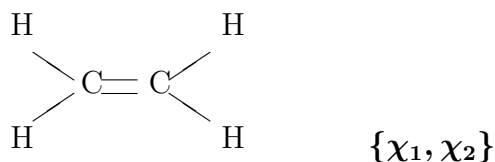
donde  $h_x$  y  $k_{cx}$  se calculan de un modo empírico.

El resultado es un conjunto de orbitales moleculares con sus respectivas energías:

$$\{\phi_i = \sum_k^{n_c} C_{ki} \chi_k\} \quad \{\epsilon_i\} \quad (6.3)$$

Lógicamente, se irán ocupando los de más baja energía, por lo que a cada orbital le corresponderá un número de ocupación ( $n_i$ ), que podrá ser 0, 1 ó 2, según esté vacío, simple o doblemente ocupado.

Apliquemos lo a la molécula de etileno que es muy simple, y nos servirá para después aclarar otros conceptos:



$$H_{11} = H_{22} = \alpha \quad H_{12} = H_{21} = \beta$$

$$\phi_1 = C_{11}\chi_1 + C_{21}\chi_2 \quad \phi_2 = C_{12}\chi_1 + C_{22}\chi_2$$

$$\begin{cases} (H_{11} - S_{11}\epsilon)C_1 + (H_{12} - S_{12}\epsilon)C_2 = 0 \\ (H_{21} - S_{21}\epsilon)C_1 + (H_{22} - S_{22}\epsilon)C_2 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (\alpha - \epsilon)C_1 + \beta C_2 = 0 \\ \beta C_1 + (\alpha - \epsilon)C_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Tomando :

$$x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta} \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^2 - 1 = 0 \Rightarrow x = \pm 1 \quad \epsilon = \alpha - x\beta$$

$$x_1 = -1 \quad \epsilon_1 = \alpha + \beta \Rightarrow \alpha - (\alpha + \beta)C_{11} + \beta C_{21} = 0 \Rightarrow C_{11} = C_{21} = C_1$$

$$x_2 = +1 \quad \epsilon_2 = \alpha - \beta \Rightarrow +\beta C_{12} + \beta C_{22} = 0 \Rightarrow C_{12} = -C_{22} = C_2$$

$$\phi_1 = C_1(\chi_1 + \chi_2) \quad \phi_2 = C_2(\chi_1 - \chi_2)$$

Por la condición de normalización:  $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$

$$C_1^2 \langle (\chi_1 + \chi_2) | (\chi_1 + \chi_2) \rangle = 1 = C_1^2 (S_{11} + S_{12} + S_{21} + S_{22}) \Rightarrow C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$C_2^2 \langle (\chi_1 - \chi_2) | (\chi_1 - \chi_2) \rangle = 1 = C_2^2 (S_{11} - S_{12} - S_{21} + S_{22}) \Rightarrow C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Y cual de estos O.M. será el enlazante y cual el antienlazante, bien, pues analizando la función con mayor solapamiento, vemos que es el correspondiente a  $\epsilon_1$ , es decir  $C_{11} = C_{21}$ , y si es más estable, pues entonces deber ser que  $\beta$  es menor que cero.

En realidad  $\beta$  se ajusta para algún compuesto, o a una serie de ellos, de forma que se obtengan resultados concordantes con los experimentales, para una vez determinado dicho valor aplicarlo a otros sistemas. El valor de  $\alpha$  se suele aproximar como la energía de un electrón en un orbital atómico  $2p_\pi$ .

La energía  $\pi$ -electrónica del sistema será:

$$E_{\pi} = 2\epsilon_1 = 2\alpha + 2\beta$$

pues hay dos electrones  $\pi$ , y la función de onda:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} | \phi_1 \bar{\phi}_1 |$$

Podríamos estudiar detenidamente otros sistemas más complejos como el 1,3-butadieno, que es un sistema conjugado, después lo haremos si hay tiempo, pero antes vamos a exponer la forma de resolver, así como los resultados del benceno, que es un hidrocarburo conjugado cíclico:

Tenemos seis electrones  $\pi$  y 6 O.A.s  $2p_{\pi}$ :

$$\{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \chi_5, \chi_6\}$$

El determinante secular se escribirá como:  $(x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta})$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

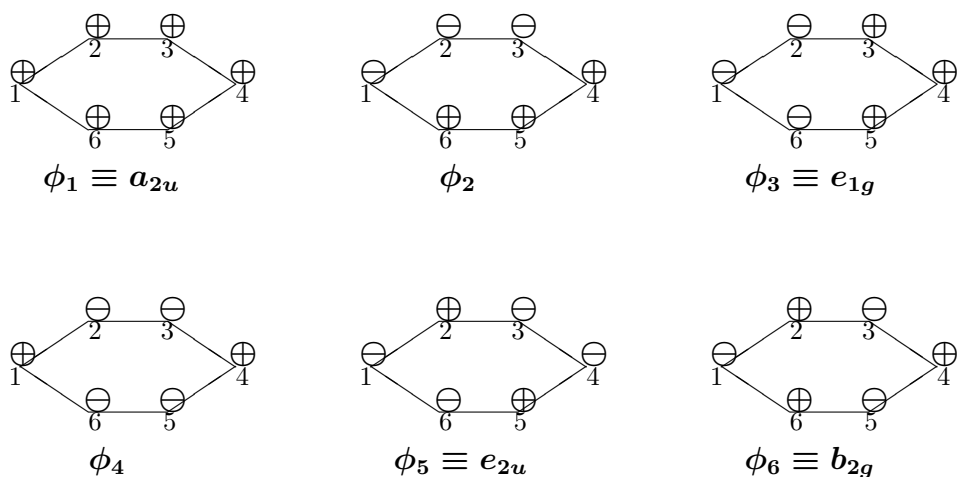
y las soluciones del determinante son (ver el Levine) :

$$x = \pm 2, \pm 1, \pm 1$$

y por lo tanto tendremos seis O.M.s  $\pi$  con las energías siguientes:

$$\begin{array}{l} \phi_1 = 0.40825 \chi_1 + 0.40825 \chi_2 + 0.40825 \chi_3 + 0.40825 \chi_4 + 0.40825 \chi_5 + 0.40825 \chi_6 \\ \phi_2 = -0.26376 \chi_1 - 0.57665 \chi_2 - 0.31289 \chi_3 + 0.26376 \chi_4 + 0.57665 \chi_5 + 0.31289 \chi_6 \\ \phi_3 = -0.51358 \chi_1 - 0.02836 \chi_2 + 0.48521 \chi_3 + 0.51358 \chi_4 + 0.02836 \chi_5 - 0.48521 \chi_6 \\ \phi_4 = 0.50261 \chi_1 - 0.00526 \chi_2 - 0.49735 \chi_3 + 0.50261 \chi_4 - 0.00526 \chi_5 - 0.49735 \chi_6 \\ \phi_5 = -0.28411 \chi_1 + 0.57733 \chi_2 - 0.29322 \chi_3 - 0.28411 \chi_4 + 0.57733 \chi_5 - 0.29322 \chi_6 \\ \phi_6 = -0.40825 \chi_1 + 0.40825 \chi_2 - 0.40825 \chi_3 + 0.40825 \chi_4 - 0.40825 \chi_5 + 0.40825 \chi_6 \end{array} \left| \begin{array}{l} \epsilon_1 = \alpha + 2\beta \\ \epsilon_2 = \alpha + \beta \\ \epsilon_3 = \alpha + \beta \\ \epsilon_4 = \alpha - \beta \\ \epsilon_5 = \alpha - \beta \\ \epsilon_6 = \alpha - 2\beta \end{array} \right.$$

Para ver su estabilidad, podemos ver sus energías, sabiendo que  $\beta$  es menor que cero, o el solapamiento de los O.A.s que forman cada O.M.:



Lógicamente estarán doblemente ocupados los tres O.M.s de menor energía, y la energía total será:

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) + 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Y su función de onda será:

$$\Psi_{\pi} = \frac{1}{\sqrt{6!}} | \phi_1(1)\overline{\phi_1(2)}\phi_2(3)\overline{\phi_2(4)}\phi_3(5)\overline{\phi_3(6)} |$$

Y para finalizar, vamos a exponer el concepto de algunas propiedades interesantes de los hidrocarburos conjugados:

#### 6.4.1. Energía de deslocalización:

Para el benceno vimos que la energía  $\pi$ -electrónica era  $6\alpha + 8\beta$ . Si suponemos que en el benceno tenemos tres dobles enlaces aislados, la energía sería tres veces la del etileno, que sólo tiene un doble enlace, por lo que sería

$$3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta$$

Por lo tanto el benceno es  $2\beta$  más estable que un sistema similar con sólo tres dobles enlaces. A esta mayor energía de estabilización de los hidrocarburos conjugados, es a lo que se denomina *energía de deslocalización*.

#### 6.4.2. Densidad $\pi$ -electrónica

La densidad electrónica asociada a un electrón descrito por un OM., en la aproximación Hückel, será:



$$|\phi_i|^2 = \sum_k \sum_l^{n_c} C_{ki}^* C_{li} \langle \chi_k | \chi_l \rangle = \sum_k^{n_c} |C_{ki}|^2$$

Y como están normalizados, y las funciones de base son ortonormales, pues

$$|\phi_i|^2 = 1$$

A partir de esto se puede decir que un electrón definido por un O.M.  $i$ -ésimo tiene la probabilidad  $|C_{ki}|^2$  de encontrarse próximo al núcleo  $k$ -ésimo. Si tenemos  $n_i$  electrones en dicho orbital molecular, pues la densidad electrónica próxima al núcleo  $k$ -ésimo será  $q_k$ :

$$q_k = \sum_i^{n_c} n_i |C_{ki}|^2$$

Para el benceno, su valor es 1 para todos los átomos.

### 6.4.3. Orden de enlace $\pi$ -electrónico:

Está muy relacionado con lo anterior:

Si tenemos dos átomos  $k$  y  $l$  enlazados, la cantidad

$$C_{ki}^* C_{li}$$

nos dará una medida de la densidad electrónica en la región del enlace entre los átomos  $k$  y  $l$ , de nuevo sumando sobre todos los orbitales moleculares, y considerando la posibilidad de que los coeficientes sean complejos, se define el orden de enlace  $\pi$ -electrónico como:

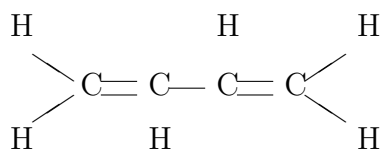
$$p_{kl} = \sum_i n_i \left[ \frac{1}{2} (C_{ki}^* C_{li} + C_{li}^* C_{ki}) \right] \stackrel{Reales}{=} \sum_i n_i C_{ki} C_{li}$$

(Para el benceno vale 0.6667)

y el orden de enlace total como la suma de  $p_{kl}$  más 1, debido al enlace  $\sigma$

$$P_{kl} = 1 + p_{kl}$$

Un ejemplo de todos los textos es el del 1,3-butadieno:



4 electrones  $\pi$       4 átomos de carbono  $\Rightarrow \{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4\}$

$$(x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta})$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 \xrightarrow{x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta}} \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1) = 0 \quad x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$y = x^2 \quad y^2 - 3y + 1 = 0 \Rightarrow y = \frac{3 \pm \sqrt{9 - 4}}{2} = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$y_1 = 2.6180 \quad y_2 = 0.3820$$

$$x = \pm\sqrt{y} \quad x = \{-1.618, -0.618, 0.618, 1.618\}$$

$$\begin{array}{l} \epsilon_1 = \alpha + 1.618\beta \\ \epsilon_2 = \alpha + 0.618\beta \\ \epsilon_3 = \alpha - 0.618\beta \\ \epsilon_4 = \alpha - 1.618\beta \end{array} \quad \text{y de} \quad \begin{cases} C_{1i}x_i + C_{2i} & = 0 \\ C_{1i} + C_{2i}x_i + C_{3i} & = 0 \\ C_{2i} + C_{3i}x_i + C_{4i} & = 0 \\ C_{3i} + C_{4i}x_i & = 0 \end{cases}$$

y considerando que  $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$ , se llega a

$$\begin{aligned} \phi_1 &= a(\chi_1 + \chi_4) + b(\chi_2 + \chi_3) \\ \phi_2 &= b(\chi_1 - \chi_4) + a(\chi_2 - \chi_3) \\ \phi_3 &= b(\chi_1 + \chi_4) - a(\chi_2 + \chi_3) \\ \phi_4 &= a(\chi_1 - \chi_4) - b(\chi_2 - \chi_3) \end{aligned} \quad \text{siendo } a = 0.372 \text{ y } b = 0.602$$



$$E_\pi = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

$$E_{\text{Resonancia o Deslocalización}} = 0.472\beta$$

Densidad  $\pi$ -electrónica sobre cada átomo :

$$\begin{aligned} q_1 &= 2 | C_{11} | + 2 | C_{12} | = 2a^2 + 2b^2 = 1 \\ q_2 &= 2 | C_{21} | + 2 | C_{22} | = 2a^2 + 2b^2 = 1 \\ q_3 &= q_4 = 1 \end{aligned}$$

Orden de enlace :

$$\begin{aligned} p_{12} &= 2C_{11}C_{21} + 2C_{12}C_{22} = 0.8958 \\ p_{23} &= 2C_{21}C_{31} + 2C_{22}C_{32} = 0.4480 \\ P_{12} &= 1.8958 = P_{34} \\ P_{23} &= 1.4480 \end{aligned}$$

# Apéndice P

## Problemas

### P.1. Problema.

A partir de los siguientes resultados Hartree-Fock con base mínima:

- Molécula  $NH_2$  : Carga = 0 Multiplicidad = 2

Geometría :	Coordenadas en Å			
	Número atómico	X	Y	Z
	7	0.000000	0.000000	-0.100566
	1	-1.745500	0.000000	0.698655
	1	1.745500	0.000000	0.698655

$E(\text{HF}) = -54.80469$  u.a.

Componentes de la energía, en u.a.:

Energía potencial núcleos-electrones	-144.48546
Energía potencial bi-electrónica	27.46072
Energía potencial total	-109.44575

Energías de los orbitales moleculares (en u.a.):

-15.2577 -0.9026 -0.5847 -0.2899 -0.0424 0.5175 0.7890

Orbitales moleculares :

		1	2	3	4	5	6	7
N	1S	0.9943	-0.2160	0.0000	0.1037	0.0000	-0.1582	0.0000
	2S	0.0267	0.7402	0.0000	-0.5138	0.0000	1.0542	0.0000
	2P <sub>X</sub>	0.0000	0.0000	0.5611	0.0000	0.0000	0.0000	1.1334
	2P <sub>Y</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
	2P <sub>Z</sub>	0.0044	0.1727	0.0000	0.8558	0.0000	0.5914	0.0000
H	1S	-0.0070	0.2206	-0.4244	0.1966	0.0000	-0.8688	0.8737
H	1S	-0.0070	0.2206	0.4244	0.1966	0.0000	-0.8688	-0.8737

- Átomo N: Carga = 0 Multiplicidad = 4

$E(\text{HF}) = -53.719010$  u.a.

Energías más bajas de los orbitales moleculares (en u.a.):

-15.29991 -0.78752 -0.03590 -0.03590 -0.03590

- Átomo H: Carga = 0 Multiplicidad = 2  
E(HF) = -0.466582 u.a.
- Átomo N<sup>+</sup>: Carga = 1 Multiplicidad = 3  
E(HF) = -53.242639 u.a.

Responder a las siguientes cuestiones:

1. Sabiendo que los orbitales del radical  $NH_2$  son: 4 de simetría  $a_1$ , 2 del tipo  $b_1$  y 1 con simetría  $b_2$ , identificarlos a partir del análisis de su transformación de acuerdo con las operaciones de simetría.
2. Escribir la configuración electrónica y la función de onda del sistema  $NH_2$ .
3. Calcular el potencial de ionización según el teorema de Koopmans para los sistemas  $NH_2$  y  $N$ , indicando sus fuentes de error. Con la información que se suministra, ¿se pueden calcular de otra forma estos potenciales de ionización?.
4. Escribir el hamiltoniano electrostático completo para el radical  $NH_2$ , e indicar los valores de los términos que se puedan conocer a partir de los datos.
5. Calcular la energía de formación del radical  $NH_2$ .

1. Dado que las operaciones de simetría son  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v$  y  $\sigma'_v$ , podemos analizar como se transforman con estas operaciones los orbitales moleculares:

El primero permanece invariante para cualquier operación de simetría.

El segundo igual que el primero.

El tercero cambia de signo con las operaciones  $C_2$  y un  $\sigma_v$ .

El cuarto igual que primero

El quinto cambia con el  $C_2$  y el otro plano  $\sigma'_v$ .

El sexto como el primero

El séptimo se transforma como el tercero.

Por lo tanto el primero, segundo cuarto y sexto son del mismo tipo, y como hay cuatro pues serán  $a_1$ . El tercero y séptimo son iguales y serán los dos  $b_1$  y por último el quinto será el  $b_2$ .

$$1a_1 2a_1 1b_1 3a_1 1b_2 4a_1 2b_1$$

2. Configuración:  $1a_1^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1^2 1b_2^1$

Función de onda:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{9!}} |\phi_{1a_1}(1) \overline{\phi_{1a_1}(2)} \phi_{2a_1}(3) \overline{\phi_{2a_1}(4)} \phi_{1b_1}(5) \overline{\phi_{1b_1}(6)} \phi_{3a_1}(7) \overline{\phi_{3a_1}(8)} \phi_{1b_2}(9)|$$

3.  $PI = -\varepsilon_i$ 

$$PI(N) = -(-0.03590) = 0.03590 \text{ u.a.}$$

$$PI(NH_2) = -(-0.0424) = 0.0424 \text{ u.a}$$

El  $PI(A) = E(A^+) - E(A)$ , por lo que para el  $N$  se puede calcular:

$$PI(N) = -53.242639 - (-53.719010) = 0.476371 \text{ u.a.}$$

Se debe indicar que hay una gran reestructuración en los electrones cuando se quita un electrón del átomo de nitrógeno

## 4.

$$\begin{aligned} H = T^n + T^e + V^{en} + V^{ee} + V^{nn} = \\ -\frac{1}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{1}{2m_{H_1}} \nabla_{H_1}^2 - \frac{1}{2m_{H_2}} \nabla_{H_2}^2 + \sum_{\mu}^9 \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 \right) \\ - \sum_{\mu}^9 \frac{Z_N}{r_{\mu N}} - \sum_{\mu}^9 \frac{Z_{H_1}}{r_{\mu H_1}} - \sum_{\mu}^9 \frac{Z_{H_2}}{r_{\mu H_2}} \\ + \sum_{\mu}^8 \sum_{\nu > \mu}^9 \frac{1}{r_{\mu\nu}} \\ + \frac{Z_N Z_{H_1}}{r_{NH_1}} + \frac{Z_N Z_{H_2}}{r_{NH_2}} + \frac{Z_{H_1} Z_{H_2}}{r_{H_1 H_2}} \end{aligned}$$

$$V^{ne} = -144.48546 \text{ u.a.} \quad V^{ee} = 27.46072 \text{ u.a.}$$

$$V^{nn} = V^{total} - V^{ne} - V^{ee} = 7.57899 \text{ u.a.}$$

$$E^e = T^e + V^{total} = -54.80469 \text{ u.a.} \Rightarrow T^e = 54.64106 \text{ u.a}$$

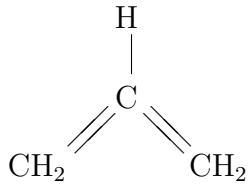
Luego, el único término cuyo valor no conocemos de los datos previos es el de la energía cinética de los núcleos, que en la aproximación B-O, que estamos utilizando, valdrá cero.

## 5. Energía de formación será la diferencia entre la energía de la molécula a su geometría de equilibrio y la energía de los átomos aislados.

$$E = E_{NH_2} - (2E_H + E_N) = -0.152516 \text{ u.a.}$$

## P.2. Problema.

Aplicar el método de Hückel a los electrones  $\pi$  en el radical alilo ( $C_3H_5$ ), para obtener los O.M.s normalizados y sus energías en función de las integrales de Coulomb y de resonancia.



Tenemos 3 electrones  $\pi$   $\{\chi_1, \chi_2, \chi_3\}$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$x^3 - 2x = 0 \Rightarrow \begin{array}{l} x = 0 \\ x = \pm\sqrt{2} \end{array}$$

$$\epsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \quad \epsilon_2 = \alpha \quad \epsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$\epsilon_1 \rightarrow$

$$x = -\sqrt{2} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} -\sqrt{2}C_{11} + C_{21} = 0 \\ C_{11} - \sqrt{2}C_{21} + C_{31} = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_{21} = \sqrt{2}C_{11} \\ C_{11} - 2C_{11} + C_{31} = 0 \Rightarrow C_{11} = C_{31} \end{array}$$

$$\phi_1 = C_{11}(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)$$

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1 \Rightarrow C_{11} = \frac{1}{2} \Rightarrow \phi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)$$

$\epsilon_2 \rightarrow$

$$x = 0 \Rightarrow \left. \begin{array}{l} C_{22} = 0 \\ C_{12} + C_{32} = 0 \end{array} \right| C_{12} = -C_{32}$$

$$\phi_2 = C_{12}(\chi_1 - \chi_3) \rightarrow \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3)$$

$\epsilon_3 \rightarrow$

$$x = \sqrt{2} \Rightarrow \phi_3 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)$$

$$q_1 = 2|C_{11}|^2 + |C_{12}|^2 = 2\frac{1}{4} + \frac{1}{2} = 1 = q_3$$

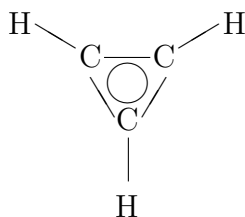
$$q_2 = 2|C_{11}|^2 + |C_{22}|^2 = 2\frac{1}{2} = 1$$

$$p_{12} = 2C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} = 2\frac{\sqrt{2}}{4} = 0.7071 \quad P_{12} = P_{23} = 1.7071$$

$$p_{23} = p_{12}$$

### P.3. Problema.

El radical ciclopropenil tiene tres átomos de carbono formando un triángulo equilátero. Determinar los valores y funciones propias de este radical en la aproximación  $\pi$ -electrónica de Hückel, y calcular la energía  $\pi$ -electrónica del estado fundamental.



—  
 $\{\chi_1, \chi_2, \chi_3\}$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} \Rightarrow \begin{cases} x^3 - 3x + 2 = 0 \\ -2) \frac{1 \quad 0 \quad -3 \quad 2}{1 \quad -2 \quad 1 \quad 0} (x+2) \\ 1) \frac{1 \quad -1}{1 \quad -1} (x-1) \end{cases} \left| \begin{array}{l} \\ \\ (x-1) \end{array} \right. x = -2, 1, 1$$

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \alpha + 2\beta & E_\pi &= 2(\alpha + 2\beta) + (\alpha - \beta) = 3\alpha + 3\beta \\ \epsilon_2 &= \epsilon_3 = \alpha - \beta \end{aligned}$$

$$x = -2$$

$$\left. \begin{aligned} -2C_{11} + C_{21} + C_{31} &= 0 \\ C_{11} - 2C_{21} + C_{31} &= 0 \\ C_{11} + C_{21} - 2C_{31} &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} C_{11} &= C_{21} \\ C_{21} &= C_{31} \end{aligned} \Rightarrow \phi_1 = C_{11}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$$



$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1 \Rightarrow \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$$

$$x = 1$$

$$C_{12} + C_{22} + C_{32} = 0 \Rightarrow \text{Diversas soluciones posibles}$$

Consideremos  $C_{12} = 0$

$$C_{22} = -C_{32} \Rightarrow \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 - \chi_3)$$

Para  $\phi_3$  elijamos una función ortonormal al resto:

$$\phi_3 = C_{13}\chi_1 + C_{23}\chi_2 + C_{33}\chi_3$$

$$\langle \phi_2 | \phi_3 \rangle = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \langle (\chi_2 - \chi_3)(C_{13}\chi_1 + C_{23}\chi_2 + C_{33}\chi_3) \rangle = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(C_{23} - C_{33}) = 0 \Rightarrow C_{23} = C_{33}$$

$$\langle \phi_1 | \phi_3 \rangle = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} \langle (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)(C_{13}\chi_1 + C_{23}\chi_2 + C_{33}\chi_3) \rangle = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}}(C_{13} + C_{23} + C_{33}) = 0 \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}}(C_{23} + 2) = 0$$

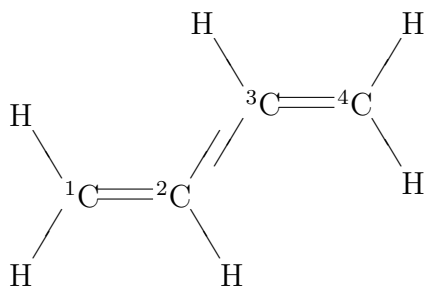
$$\phi_3 = C_{23}(-2\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$$

$$\langle \phi_3 | \phi_3 \rangle = 1 \Rightarrow C_{23}^2(4 + 1 + 1) = 1 \Rightarrow C_{23} = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-2\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$$

## P.4. Problema.

Utilizando el método de Hückel, obtener la función de onda  $\pi$ -electrónica, la energía de sus orbitales, la densidad de carga y el orden de enlace y representar sus orbitales moleculares, para la molécula 1,3-butadieno



4 electrones  $\pi$       4 átomos de carbono  $\Rightarrow \{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4\}$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{matrix} x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta} \\ \Rightarrow \end{matrix} \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1) = 0 \quad x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$y = x^2 \quad y^2 - 3y + 1 = 0 \Rightarrow y = \frac{3 \pm \sqrt{9 - 4}}{2} = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$x = \pm \sqrt{y}$$

$$x = \{-1.618, -0.618, 0.618, 1.618\}$$

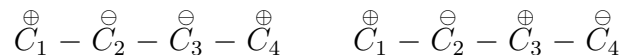
$$\begin{matrix} \epsilon_1 = \alpha + 1.618\beta \\ \epsilon_2 = \alpha + 0.618\beta \\ \epsilon_3 = \alpha - 0.618\beta \\ \epsilon_4 = \alpha - 1.618\beta \end{matrix} \quad \text{y de} \quad \begin{cases} C_{1i}x_i + C_{2i} & = 0 \\ C_{1i} + C_{2i}x_i + C_{3i} & = 0 \\ C_{2i} + C_{3i}x_i + C_{4i} & = 0 \\ C_{3i} + C_{4i}x_i & = 0 \end{cases}$$

Se llega a

$$\begin{aligned} \phi_1 &= a(\chi_1 + \chi_4) + b(\chi_2 + \chi_3) \\ \phi_2 &= b(\chi_1 - \chi_4) + a(\chi_2 - \chi_3) \\ \phi_3 &= b(\chi_1 + \chi_4) - a(\chi_2 + \chi_3) \\ \phi_4 &= a(\chi_1 - \chi_4) - b(\chi_2 - \chi_3) \end{aligned} \quad \text{siendo } a = 0.372 \text{ y } b = 0.602$$

$\phi_1 :$

$\phi_2 :$


 $\phi_3 :$ 
 $\phi_4 :$ 


$$E_\pi = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

$$E_{\text{deslocalización}} = E_\pi(\text{Butadieno}) - 2E_\pi(\text{Eteno}) = 0.472\beta$$

Densidad  $\pi$ -electrónica sobre cada átomo :

$$q_1 = 2 | C_{11} | + 2 | C_{12} | = 2a^2 + 2b^2 = 1$$

$$q_2 = 2 | C_{21} | + 2 | C_{22} | = 2a^2 + 2b^2 = 1$$

$$q_3 = q_4 = 1$$

Orden de enlace :

$$p_{12} = 2C_{11}C_{21} + 2C_{12}C_{22} = 0.8958 = p_{34}$$

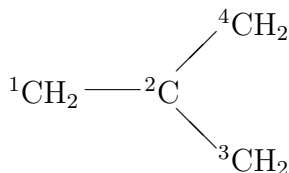
$$p_{23} = 2C_{21}C_{31} + 2C_{22}C_{32} = 0.4480$$

$$P_{12} = 1.8958 = P_{34}$$

$$P_{23} = 1.4480$$

## P.5. Problema.

En un cálculo Hückel realizado para la molécula  $C_4H_4$ :



Tenemos 4 electrones  $\pi$

Se obtienen las siguientes energías para los orbitales moleculares :  $\alpha + 1.73205\beta$ ,  $\alpha + 0.0\beta$ ,  $\alpha + 0.0\beta$ , y  $\alpha - 1.73205\beta$ .

Calcular:

- Los coeficientes de los orbitales moleculares.
- La energía  $\pi$ -electrónica y la de *deslocalización* del sistema.
- Del análisis de su densidad electrónica, indicar a qué átomo de la molécula atacaría un compuesto electrófilo.
- A partir del orden de enlace, indicar cual sería el más corto y el más largo.

```
ENERGY LEVEL 1: 1.73205 BETA, OCCUPANCY: 2 ELECTRONS
      ATOM      MO COEFFICIENT
      1          0.40825
      2          0.70711
      3          0.40825
      4          0.40825
```

```
ENERGY LEVEL 2: 0.00000 BETA, OCCUPANCY: 1 ELECTRONS
      ATOM      MO COEFFICIENT
      1         -0.57735
      2          0.00000
      3         -0.21132
      4          0.78868
```

```
ENERGY LEVEL 3: -0.00000 BETA, OCCUPANCY: 1 ELECTRONS
      ATOM      MO COEFFICIENT
      1         -0.57735
      2         -0.00000
      3          0.78868
      4         -0.21132
```

```
ENERGY LEVEL 4: -1.73205 BETA, OCCUPANCY: 0 ELECTRONS
      ATOM      MO COEFFICIENT
      1         -0.40825
      2          0.70711
      3         -0.40825
      4         -0.40825
```

```
-----
TOTAL OVERLAP ENERGY: 3.4641 BETA
-----
```

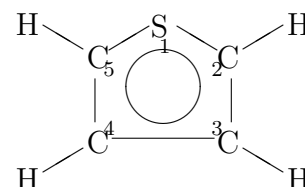
ATOM	ELECTRON DENSITY	CHARGE DENSITY	FREE VALENCE
1	1.00000	0.00000	1.15470
2	1.00000	-0.00000	-0.00000
3	1.00000	0.00000	1.15470
4	1.00000	0.00000	1.15470

```
-----
      BOND      ORDER      LENGTH
      1 - 2      0.5774      1.412
      2 - 3      0.5774      1.412
      2 - 4      0.5774      1.412
-----
```

## P.6. Problema.

Para la molécula de Tiofeno, se obtiene el siguiente resultado de un cálculo de Hückel, donde faltan dos coeficientes de los O.M.s:

Átomo	Orbitales moleculares				
	1	2	3	4	5
1	0.60744	0.69411	0.00000	?	-0.00000
2	0.40152	-0.02781	0.60150	0.58139	-0.37175
3	0.39280	-0.50826	0.37175	-0.29559	0.60150
4	0.39280	-0.50826	-0.37175	-0.29559	-0.60150
5	0.40152	-0.02781	-0.60150	0.58139	?



y las energías de solapamiento de los orbitales moleculares son  $2.02218\beta$ ,  $1.05471\beta$ ,  $0.61803\beta$ ,  $-0.96689\beta$  y  $-1.61803\beta$  respectivamente.

- Calcular los coeficientes que faltan.
- Calcular la energía  $\pi$ -electrónica y la de *deslocalización* del sistema.
- Del análisis de su densidad  $\pi$ -electrónica, indicar a qué átomo de la molécula atacaría un compuesto nucleófilo.
- A partir del orden de enlace, indicar cuales son los dos con mayor carácter de doble enlace.

```

ENERGY LEVEL 1: 2.02218 BETA, OCCUPANCY: 2 ELECTRONS
  ATOM      MO COEFFICIENT
    1         0.60744
    2         0.40152
    3         0.39280
    4         0.39280
    5         0.40152

ENERGY LEVEL 2: 1.05471 BETA, OCCUPANCY: 2 ELECTRONS
  ATOM      MO COEFFICIENT
    1         0.69411
    2        -0.02781
    3        -0.50826
    4        -0.50826
    5        -0.02781

ENERGY LEVEL 3: 0.61803 BETA, OCCUPANCY: 2 ELECTRONS
  ATOM      MO COEFFICIENT
    1         0.00000
    2         0.60150
  
```

3	0.37175
4	-0.37175
5	-0.60150

ENERGY LEVEL 4: -0.96689 BETA, OCCUPANCY: 0 ELECTRONS

ATOM	MO COEFFICIENT
1	-0.38631
2	0.58139
3	-0.29559
4	-0.29559
5	0.58139

ENERGY LEVEL 5: -1.61803 BETA, OCCUPANCY: 0 ELECTRONS

ATOM	MO COEFFICIENT
1	-0.00000
2	-0.37175
3	0.60150
4	-0.60150
5	0.37175

TOTAL OVERLAP ENERGY: 7.3898 BETA

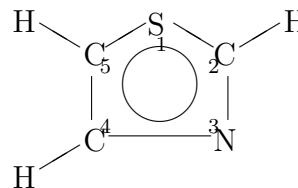
ATOM	ELECTRON DENSITY	CHARGE DENSITY
1	1.70154	0.29846
2	1.04758	-0.04758
3	1.10165	-0.10165
4	1.10165	-0.10165
5	1.04758	-0.04758

BOND	ORDER
1 - 2	0.4492
1 - 5	0.4492
2 - 3	0.7909
3 - 4	0.5489
4 - 5	0.7909

## P.7. Problema.

Para la molécula de Tiazol, se obtiene el siguiente resultado de un cálculo de Hückel, donde faltan dos coeficientes de los O.M.s:

Átomo	Orbitales moleculares				
	1	2	3	4	5
1	0.51527	0.74906	-0.11835	?	-0.03335
2	0.41151	-0.03447	-0.53832	0.65591	-0.33084
3	0.51548	-0.54765	-0.27510	-0.32386	0.50379
4	0.41308	-0.34202	0.49437	-0.20119	-0.65384
5	0.35889	0.14434	0.61329	0.51587	?



y las energías de solapamiento de los orbitales moleculares son  $2.1416\beta$ ,  $1.2112\beta$ ,  $0.6729\beta$ ,  $-0.9222\beta$  y  $-1.4836\beta$  respectivamente.

- Calcular los coeficientes que faltan.
- Calcular la energía  $\pi$ -electrónica y la de *deslocalización* del sistema.
- Del análisis de su densidad  $\pi$ -electrónica, indicar a qué átomo de la molécula atacaría un compuesto nucleófilo.
- A partir del orden de enlace, indicar cuales son los dos con mayor carácter de doble enlace.

- Los coeficientes se calculan considerando la normalización o la ortogonalización de los orbitales moleculares. Mejor por esta última condición, ya que la primera no me indica el signo.
- La energía  $\pi$ -electrónica es la suma de las energías de los orbitales por el número de ocupación, que es 2 para los tres primeros O.M.s y 0 para los dos últimos, ya que hay 6 electrones  $\pi$ . La de *deslocalización* es la anterior menos  $3 \cdot (2 \cdot \beta)$ , es decir  $2.0516\beta$
- Un compuesto nucleófilo atacaría al átomo con mas defecto de carga, que es el primero  $S_1$ , el cual aporta dos electrones y sólo tiene una densidad de carga asociada de 1.68118.

Si tenemos en el sistema  $n$  electrones, pues la densidad  $\pi$ -electrónica próxima al núcleo  $k$ -esimo será  $q_k$ :

$$q_k = \sum_i^{n_c} n_i |C_{ki}|^2$$

Siendo  $n_i$  el número de electrones del orbital  $i$ esimo

- Si el carácter de doble enlace está más reforzado cuanto mayor sea el orden de enlace, entonces los dos enlaces con mayor carácter de doble enlace serán el 4-5 y el 2-3.

Se define el orden de enlace  $\pi$ -electrónico como:

$$p_{kl} = \sum_i n_i \left[ \frac{1}{2} (C_{ki}^* C_{li} + C_{li}^* C_{ki}) \right] \stackrel{\text{Reales}}{=} \sum_i n_i C_{ki} C_{li}$$

Los resultados son:

ATOM	MO COEFFICIENT 4	MO COEFFICIENT 5
1	-0.39787	-0.03335
2	0.65591	-0.33084
3	-0.32386	0.50379
4	-0.20119	-0.65384
5	0.51587	0.45621

TOTAL OVERLAP ENERGY: 8.0516 BETA

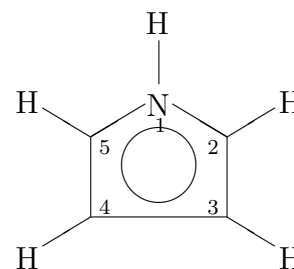
ATOM	ELECTRON DENSITY	CHARGE DENSITY
1	1.68118	0.31882
2	0.92064	0.07936
3	1.28263	-0.28263
4	1.06403	-0.06403
5	1.05151	-0.05151

BOND	ORDER
1 - 2	0.4999
1 - 5	0.4409
2 - 3	0.7582
3 - 4	0.5285
4 - 5	0.8041

## P.8. Problema.

Para la molécula de pirrol, se obtiene el siguiente resultado de un cálculo de Hückel, donde faltan dos coeficientes de los O.M.s:

Orbitales moleculares:					
	1	2	3	4	5
Energías:	2.352 $\beta$	1.129 $\beta$	0.618 $\beta$	-1.112 $\beta$	-1.618 $\beta$
$N_1$	0.717	0.558	0.000	0.417	0.000
$C_2$	0.396	-0.075	0.601	?	-0.372
$C_3$	0.293	-0.582	0.372	0.275	0.601
$C_4$	0.293	-0.582	-0.372	0.275	-0.601
$C_5$	0.396	-0.075	-0.601	0.581	?





Calcular:

- Los coeficientes que faltan.
- La energía  $\pi$ -electrónica y la de *deslocalización* del sistema.
- Del análisis de su densidad electrónica, indicar a qué átomo de la molécula atacaría un compuesto nucleófilo.
- A partir del orden de enlace, indicar cuales son los dos con mayor carácter de doble enlace.

```
ENERGY LEVEL 1: 2.35228 BETA, OCCUPANCY: 2 ELECTRONS
  ATOM    MO COEFFICIENT
    1         0.71757
    2         0.39598
    3         0.29283
    4         0.29283
    5         0.39598
```

```
ENERGY LEVEL 2: 1.12956 BETA, OCCUPANCY: 2 ELECTRONS
  ATOM    MO COEFFICIENT
    1         0.55811
    2        -0.07539
    3        -0.58187
    4        -0.58187
    5        -0.07539
```

```
ENERGY LEVEL 3: 0.61803 BETA, OCCUPANCY: 2 ELECTRONS
  ATOM    MO COEFFICIENT
    1        -0.00000
    2         0.60150
    3         0.37175
    4        -0.37175
    5        -0.60150
```

```
ENERGY LEVEL 4: -1.11184 BETA, OCCUPANCY: 0 ELECTRONS
  ATOM    MO COEFFICIENT
    1         0.41667
    2        -0.58096
    3         0.27510
    4         0.27510
    5        -0.58096
```

```
ENERGY LEVEL 5: -1.61803 BETA, OCCUPANCY: 0 ELECTRONS
  ATOM    MO COEFFICIENT
    1        -0.00000
    2        -0.37175
    3         0.60150
    4        -0.60150
    5         0.37175
```

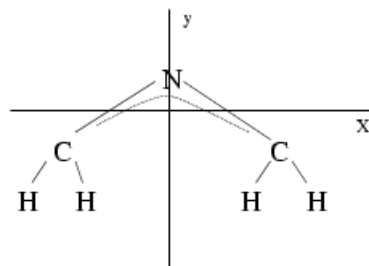
TOTAL OVERLAP ENERGY: 8.1997 BETA

ATOM	ELECTRON DENSITY	CHARGE DENSITY
1	1.65277	0.34723
2	1.04858	-0.04858
3	1.12504	-0.12504
4	1.12504	-0.12504
5	1.04858	-0.04858

BOND	ORDER
1 - 2	0.4841
1 - 5	0.4841
2 - 3	0.7669
3 - 4	0.5723
4 - 5	0.7669

## P.9. Problema.

Sabiendo que el radical  $CH_2NCH_2\cdot$  tiene simetría  $C_{2v}$ :



1. Considerando los orbitales atómicos  $p_z$ , de la base mínima, obtener los orbitales moleculares de simetría.

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

El número de orbitales de cada representación irreducible  $\Gamma_j$  es:

$$a_{\Gamma_j} = n_{\Gamma_j} = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$$

Los proyectores para obtener los orbitales moleculares de simetría son:

$$P_{\Gamma_j} = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi_j(R) \Theta_R$$

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$
$p_{z1}$	$p_{z1}$	$-p_{z2}$	$-p_{z1}$	$p_{z2}$
$p_{zN}$	$p_{zN}$	$-p_{zN}$	$-p_{zN}$	$p_{zN}$
$p_{z2}$	$p_{z2}$	$-p_{z1}$	$-p_{z2}$	$p_{z1}$
$\chi :$	$3$	$-1$	$-3$	$1$

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}(3 - 1 - 3 + 1) = 0$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4}(3 - 1 + 3 - 1) = 1$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4}(3 + 1 - 3 - 1) = 0$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4}(3 + 1 + 3 + 1) = 2$$

$$P_{A_2} = \frac{1}{4}(E + C_2 - \sigma_v - \sigma'_v) \quad P_{B_2} = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v + \sigma'_v)$$

$$P_{A_2}p_{z1} = \frac{1}{4}(p_{z1} - p_{z2} + p_{z1} - p_{z2}) = \frac{1}{2}(p_{z1} - p_{z2})$$

$$P_{B_2}p_{z1} = \frac{1}{4}(p_{z1} + p_{z2} + p_{z1} + p_{z2}) = \frac{1}{2}(p_{z1} + p_{z2})$$

$$P_{B_2}p_N = \frac{1}{4}(p_N + p_N + p_N + p_N) = p_N$$

$$1a_2 = \frac{1}{2}(p_{z1} - p_{z2})$$

$$1b_2 = \frac{1}{2}(p_{z1} + p_{z2})$$

$$2b_2 = p_N$$

2. Aplicando el método de Hückel, obtener los orbitales moleculares  $\pi$ -electrónicos, y denominarlos de acuerdo con su simetría. Calcular su energía  $\pi$ -electrónica.

$$\beta_{NC} = 1.02\beta \quad \alpha_N = \alpha + 0.51\beta$$

Funciones de base, los tres orbitales atómicos  $p_z$ :

$$\{\chi_1, \chi_2, \chi_3\}$$

**Determinante secular :**

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i & \beta_{CN} & 0 \\ \beta_{CN} & \alpha_N - \epsilon_i & \beta_{CN} \\ 0 & \beta_{CN} & \alpha - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i & 1.02\beta & 0 \\ 1.02\beta & \alpha - \epsilon_i + 0.51\beta & 1.02\beta \\ 0 & 1.02\beta & \alpha - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1.02 & 0 \\ 1.02 & x + 0.51 & 1.02 \\ 0 & 1.02 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x(x(x + 0.51)) - x(2 \cdot 1.02^2) = 0 \Rightarrow x = 0 \quad x^2 + 0.51x - 2.0808 = 0$$

$$x = 0, 1.20986, -1.71986 \Rightarrow \epsilon_i = 0, -1.20986\beta, 1.71986\beta$$

**Para  $x = -1.71986$ , ó  $\epsilon_1 = 1.71986\beta$ , que es el más bajo energéticamente,:**

$$xC_1 + 1.02C_2 + 0.C_3 = 0 \Rightarrow C_2 = -\frac{x}{1.02}C_1 = 1.6861C_1$$

$$1.02C_2 + xC_3 = 0 \Rightarrow C_3 = -\frac{1.02}{x}C_2 = C_1$$

$$\phi_1 = C_1(\chi_1 + 1.6861\chi_2 + \chi_3) \quad \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1 \Rightarrow C_1 = C_3 = 0.4544$$

$$\phi_1 = 0.4544\chi_1 + 0.76617\chi_2 + 0.4544\chi_3 \Rightarrow 1b_2$$

**Porque tiene la contribución combinación de los dos orbitales  $1b_2$  que obtuvimos en el apartado anterior.**

**Para  $x = 0$  o  $\epsilon_2 = 0$ :**

$$xC_1 + 1.02C_2 + 0.C_3 = 0 \Rightarrow C_2 = 0$$

$$1.02C_1 + (x + 0.51)C_2 + 1.02C_3 = 0 \Rightarrow C_3 = -C_1$$

$$\phi_2 = C_1(\chi_1 - \chi_3) \quad \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1 \Rightarrow C_1 = -C_3 = 0.70711$$

$$\phi_2 = 0.70711\chi_1 - 0.70711\chi_3 \Rightarrow 1a_2$$

**Lógicamente, el otro será un  $2b_2$**

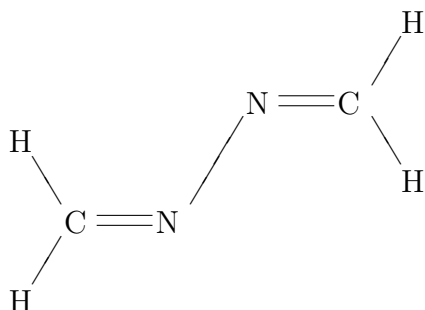
$$\phi_3 = 0.54177\chi_1 - 0.64262\chi_2 + 0.54177\chi_3 \Rightarrow 2b_2$$

**Finalmente, la energía  $\pi$ -electrónica:**

$$E_\pi = 2 \cdot \epsilon_1 + \epsilon_2 = 3 \cdot \alpha + 3.4397\beta$$

## P.10. Problema

Para el siguiente sistema:



Los resultados Hartree-Fock con base mínima son:

$$\text{Carga} = 0 \quad \text{Multiplicidad} = 1 \quad E(\text{HF}) = -184.51196 \text{ u.a.}$$

Componentes de la energía en u.a.:

Energía mono-electrónica	-461.07626
Energía de repulsión nuclear	106.13234
Energía potencial total	-367.36467

1. Escribir el hamiltoniano completo, y, con los datos anteriores, calcular el valor de todas las componentes de la energía que podemos conocer. ¿Cuántas funciones de base se han utilizado en el cálculo y cuántos orbitales moleculares virtuales se obtienen?
2. Considerando la base de orbitales atómicos  $p_z$ , obtener los orbitales moleculares de simetría.

$C_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$i$	$\sigma_h$
$A_g$	1	1	1	1
$B_g$	1	-1	1	-1
$A_u$	1	1	-1	-1
$B_u$	1	-1	-1	1

El número de orbitales de cada representación irreducible  $\Gamma_j$  es:  $a_{\Gamma_j} = n_{\Gamma_j} = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$   
 Los proyectores para obtener los orbitales moleculares de simetría son:  $P_{\Gamma_j} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_j(R) \Theta_R$

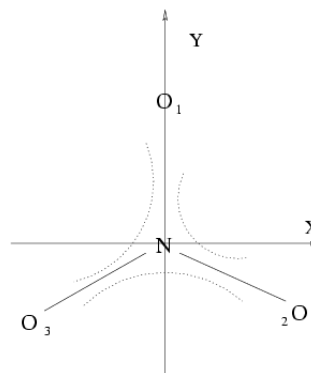
3. Cuando se utiliza el método de Hückel, se obtienen los siguientes resultados:

Átomo	$2.09630 \beta$ Coef.	$0.77042 \beta$ Coef.	$-0.49630 \beta$ Coef.	$-1.35042 \beta$ Coef.
1	0.30938	0.56424	0.63583	0.42618
2	0.63583	0.42618	-0.30938	-0.56424
3	0.63583	-0.42618	—	—
4	0.30938	-0.56424	0.63583	-0.42618

- a) Utilizando únicamente criterios de simetría, indicar el valor de los coeficientes que faltan y denominar los orbitales moleculares, i de acuerdo con su simetría.
- b) Sabiendo que :  $\alpha_N = \alpha + 0.51\beta$      $\beta_{CN} = 1.02\beta$      $\beta_{NN} = 1.09\beta$  Escribir su determinante secular y calcular la energía  $\pi$ -electrónica.
- c) Calcular la carga  $\pi$ -electrónica centrada en cada uno de los átomos y el orden de enlace  $\pi$ -electrónico entre ellos.

## P.11. Problema.

El radical  $NO_3$  presenta una simetría  $D_{3h}$ :



1. Utilizando la base de orbitales atómicos  $p_z$ , obtener los orbitales moleculares de simetría.

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$A'_1$	1	1	1	1	1	1
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1
$E'$	2	-1	0	2	-1	0
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1
$E''$	2	-1	0	-2	1	0

El número de orbitales de cada representación irreducible  $\Gamma_j$  es:

$$n_{\Gamma_j} = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$$

Los proyectores para obtener los orbitales moleculares de simetría son:

$$P_{\Gamma_j} = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi_j(R) \Theta_R$$

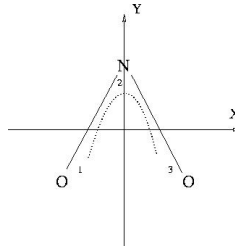
2. Cuando se utiliza el método de Hückel, se obtienen los siguientes resultados:

	$3.13741 \beta$	$0.97000 \beta$	$-0.79741 \beta$
Átomo	Coef.	Coef.	Coef.
N	0.74218		0.00000
O <sub>1</sub>	0.38694	-0.40825	-0.70711
O <sub>2</sub>	0.38694	-0.40825	0.70711
O <sub>3</sub>	0.38694	0.81650	0.42850

- Denominar los orbitales moleculares de acuerdo con su simetría, obtener los datos que faltan y escribir su función de onda  $\pi$ -electrónica.
- Escribir la forma de su determinante secular, considerando que  $\beta_{NO} = k_1\beta$ ,  $\alpha_N = \alpha + l_1\beta$ ,  $\alpha_O = \alpha + l_2\beta$  y calcular su energía  $\pi$ -electrónica.
- Calcular la carga centrada en los núcleos, y el orden de enlace entre ellos.

## P.12. Problema.

El radical  $NO_2$  presenta una simetría  $C_{2v}$ :



1. Utilizando la base de orbitales atómicos  $\{2s, 2p_z\}$ , obtener los orbitales moleculares de simetría.

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

El número de orbitales de cada representación irreducible  $\Gamma_j$  es:

$$n_{\Gamma_j} = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)\chi_j(R)$$

Los proyectores para obtener los orbitales moleculares de simetría son:

$$P_{\Gamma_j} = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi_j(R)\Theta_R$$

2. Cuando se utiliza el método de Hückel, se obtienen los siguientes resultados:

	$2.3685 \beta$	$0.9700 \beta$	$-0.8885 \beta$
Átomo	Coef.	Coef.	Coef.
1	0.5341		-0.4633
2	0.6552		0.7553
3	0.5341		-0.4633

- a) Denominar los orbitales moleculares de acuerdo con su simetría, y de acuerdo con ello obtener los coeficientes del orbital molecular que falta, si se puede. Escribir su función de onda  $\pi$ -electrónica.
- b) Calcular la carga centrada en los núcleos, y el orden de enlace entre ellos.

1. Tenemos seis funciones de base, a las que denominaremos:  $\{S_N, Z_N, S_1, Z_1, S_2, Z_2\}$

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$
$S_N$	$S_N$	$S_N$	$S_N$	$S_N$
$Z_N$	$Z_N$	$-Z_N$	$-Z_N$	$Z_N$
$S_1$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$
$Z_1$	$Z_1$	$-Z_2$	$-Z_1$	$Z_2$
$S_2$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$
$Z_2$	$Z_2$	$-Z_1$	$-Z_2$	$Z_1$
$\chi$	6	0	0	2

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}(6+0+0+2) = 2 \quad n_{A_2} = \frac{1}{4}(6+0-0-2) = 1 \quad n_{B_1} = \frac{1}{4}(6-0+0-2) = 1$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4}(6-0-0+2) = 2$$

**Aplicamos los proyectores para obtener los O.M.s de simetría:**

$$P_{A_1} = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))$$

$$P_{A_2} = \frac{1}{4}(E + C_2 - \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))$$

$$P_{B_1} = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))$$

$$P_{B_2} = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))$$

$$P_{A_1}S_N = S_N \rightarrow 1a_1 \quad P_{A_1}Z_N = 0$$

$$P_{A_1}S_1 = \frac{1}{2}(S_1 + S_2) \rightarrow 2a_1$$

$$P_{A_2}Z_N = 0 \dots \quad P_{A_2}Z_1 = \frac{1}{2}(Z_1 - Z_2) \rightarrow 1a_2$$

$$P_{B_1}Z_N = 0 \quad P_{B_1}S_1 = \frac{1}{2}(S_1 - S_2) \rightarrow 1b_1$$

$$P_{B_2}Z_N = Z_N \rightarrow 1b_2$$

$$P_{B_2}Z_1 = \frac{1}{2}(Z_1 + Z_2) \rightarrow 2b_2$$

- 2. En Hückel sólo consideramos las funciones de base  $p_z$ , por lo tanto las tres  $p_z$  anteriores, que nos darán tres orbitales moleculares de simetría:**

$$1b_2, 2b_2 \quad \left\{ Z_N, \frac{1}{2}(Z_1 + Z_2) \right\}$$

$$1a_2 \quad \left\{ \frac{1}{2}(Z_1 - Z_2) \right\}$$

**El primer y el tercer orbital molecular de Hückel son del tipo  $b_2$ , (los orbitales moleculares  $1b_2$  y  $2b_2$ ).**

**El segundo orbital molecular tiene que ser del tipo  $a_2$  (el  $1a_2$ ), y si está normalizado:**

$$\langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1 \rightarrow 2C_1^2 = 1 \rightarrow C_1 = -C_2 = 0.7071$$

**por lo que sus coeficientes serán:**

$$\phi_2 = 0.7071Z_1 + 0.0Z_N - 0.7071Z_2$$

**Su función de onda será, dado que tiene tres electrones  $\pi$ :**

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} |\phi_1(1)\overline{\phi_1(2)}\phi_2(3)|$$

**La carga centrada en los núcleos:**

$$q_1 = q_3 = 2 \cdot 0.5321^2 + 1 \cdot 0.7071^2 = 1.0663 \quad q_N = 2 \cdot 0.6552 + 1 \cdot 0.0^2 = 0.8586$$

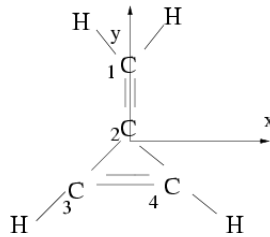
**Y los órdenes de enlace:**

$$p_{1N} = p_{2N} = 2 \cdot 0.5341 \cdot 0.6552 + 1 \cdot 0.7071 \cdot 0.0 = 0.6999$$



### P.13. Problema.

Escribe el hamiltoniano, en la aproximación de Born-Oppenheimer, para el metilenciclopropeno. Empleando una base mínima, ¿cuántos orbitales moleculares virtuales tendríamos?. Obtener sus orbitales moleculares de simetría, utilizando como conjunto de funciones de base, los orbitales atómicos  $\{p_y, p_z\}$  de los carbonos.



$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$	$D_{2d}$	$E$	$2S_4(z)$	$C_2'(z)$	$2C_2$	$2\sigma_d$
$A_1$	1	1	1	1	$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1	$A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1	$B_1$	1	-1	1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1	$B_2$	1	-1	1	-1	1
					$E$	2	0	-2	0	0

$C_{3v}$	$E$	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	$D_{3h}$	$E$	$2C_3(z)$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1	$A_1'$	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1
$E$	2	-1	0	$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1
				$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1
				$E'$	2	-1	0	2	-1	0
				$E''$	2	-1	0	-2	1	0

El número de orbitales de cada representación irreducible  $\Gamma_j$  es:

$$n_{\Gamma_j} = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$$

Los proyectores para obtener los orbitales moleculares de simetría son:

$$P_{\Gamma_j} = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi_j(R) \Theta_R$$

Cuando se efectúa un cálculo Hückel para el metilenciclopropeno, se obtienen los siguientes valores para  $x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$ :

$$-2.170, -0.311, 1.000, 1.481$$

1. Obtener los tres primeros orbitales moleculares, e indicar a que simetría pertenecen los cuatro.
2. Calcular la energía  $\pi$ -electrónica y de deslocalización de este sistema.
3. ¿Tendrá momento dipolar esta molécula?. Si lo tiene, dibujarlo.

Número de núcleos: 8

Número de electrones: 28

$$H = T^e + V^{en} + V^{ee} + V^{nn} =$$

$$\sum_{\mu=1}^{28} \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 \right) + \sum_{k=1}^8 \sum_{\mu=1}^{28} \left( -\frac{Z_k}{r_{k\mu}} \right) + \sum_{\mu=1}^{27} \sum_{\nu>\mu}^{28} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{k=1}^7 \sum_{l>k}^8 \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

El conjunto de funciones de base mínima estaría formado por una función  $1s$  para cada  $H$  y por las  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  para cada  $C$ , en total 24 funciones de base, que nos permitirán obtener el mismo número de orbitales moleculares; como tiene 28 electrones completamente apareados, tendremos 14 orbitales moleculares ocupados y por lo tanto 10 OM virtuales.

Este sistema tiene simetría  $C_{2v}$ , el conjunto de funciones de base es

$\{p_{y1}, p_{z1}, p_{y2}, p_{z2}, p_{y3}, p_{z3}, p_{y4}, p_{z4}\}$ , por lo tanto:

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$	
$p_{y1}$	$p_{y1}$	$p_{y1}$	$p_{y1}$	$p_{y1}$	$n_{A_1} = \frac{1}{4}(8 + 0 + 0 + 4) = 3$
$p_{z1}$	$p_{z1}$	$-p_{z1}$	$-p_{z1}$	$p_{z1}$	$n_{A_2} = \frac{1}{4}(8 - 0 - 0 - 4) = 1$
$p_{y2}$	$p_{y2}$	$p_{y2}$	$p_{y2}$	$p_{y2}$	$n_{B_1} = \frac{1}{4}(8 + 0 + 0 - 4) = 1$
$p_{z2}$	$p_{z2}$	$-p_{z2}$	$-p_{z2}$	$p_{z2}$	$n_{B_2} = \frac{1}{4}(8 + 0 - 0 + 4) = 3$
$p_{y3}$	$p_{y3}$	$p_{y4}$	$p_{y3}$	$p_{y4}$	$P_{A_1} = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xy) + \sigma_v(yz))$
$p_{z3}$	$p_{z3}$	$-p_{z4}$	$-p_{z3}$	$p_{z4}$	$P_{A_2} = \frac{1}{4}(E + C_2 - \sigma_v(xy) - \sigma_v(yz))$
$p_{y4}$	$p_{y4}$	$p_{y3}$	$p_{y4}$	$p_{y3}$	$P_{B_1} = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xy) - \sigma_v(yz))$
$p_{z4}$	$p_{z4}$	$-p_{z3}$	$-p_{z4}$	$p_{z3}$	$P_{B_2} = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v(xy) + \sigma_v(yz))$
$\chi$	8	0	0	4	

Obtengamos los orbitales de simetría:

$$A_1 : \quad P_{A_1}(p_{y1}) = p_{y1} \quad P_{A_1}(p_{y2}) = p_{y2} \quad P_{A_1}(p_{y3}) = \frac{1}{2}(p_{y3} + p_{y4})$$

$$A_2 : \quad P_{A_2}(p_{z3}) = \frac{1}{2}(p_{z3} - p_{z4})$$

$$B_1 : \quad P_{B_1}(p_{y3}) = \frac{1}{2}(p_{y3} - p_{y4})$$

$$B_2 : \quad P_{B_2}(p_{z1}) = p_{z1} \quad P_{B_2}(p_{z2}) = p_{z2} \quad P_{B_2}(p_{z3}) = \frac{1}{2}(p_{z3} + p_{z4})$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 1 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} xC_1 + 1C_2 + 0C_3 + 0C_4 = 0 \\ 1C_1 + xC_2 + 1C_3 + 1C_4 = 0 \\ 0C_1 + 1C_2 + xC_3 + 1C_4 = 0 \\ 0C_1 + 1C_2 + 1C_3 + xC_4 = 0 \end{cases}$$

**x=-2.170:** Utilizamos las  $x$ , en vez de las  $\varepsilon$  por comodidad.

$$\begin{cases} -2.17C_1 + C_2 + 0C_3 + 0C_4 = 0 \\ C_1 - 2.17C_2 + 1C_3 + C_4 = 0 \\ 0C_1 + C_2 - 2.17C_3 + C_4 = 0 \\ 0C_1 + C_2 + C_3 - 2.17C_4 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} C_2 = 2.17C_1 \\ -C_3(2.17 + 1) + C_4(2.17 + 1) = 0 \rightarrow C_3 = C_4 \end{cases}$$

$$C_2 - 2.17C_3 + C_4 = 0 \rightarrow C_3 = \frac{2.17}{2.17-1}C_1 = C_4$$

$$\phi_1 = C_1(\chi_1 + 2.17\chi_2 + \frac{2.17}{2.17-1}\chi_3 + \frac{2.17}{2.17-1}\chi_4)$$

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1 \Rightarrow C_1^2(1 + 2.17^2 + 2(\frac{2.17}{2.17-1})^2) = 1 \Rightarrow C_1 = 0.2818$$

$$\phi_1 = 0.2818\chi_1 + 0.6116\chi_2 + 0.5277\chi_3 + 0.5227\chi_4$$

**x=-0.311:** De nuevo utilizamos las  $x$ :

$$\begin{cases} -0.311C_1 + C_2 + 0C_3 + 0C_4 = 0 \\ C_1 - 0.311C_2 + 1C_3 + C_4 = 0 \\ 0C_1 + C_2 - 0.311C_3 + C_4 = 0 \\ 0C_1 + C_2 + C_3 - 0.311C_4 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} C_2 = 0.311C_1 \\ -C_3(0.311 + 1) + C_4(0.311 + 1) = 0 \rightarrow C_3 = C_4 \end{cases}$$

$$C_2 - 0.311C_3 + C_4 = 0 \rightarrow C_3 = \frac{0.311}{0.311-1}C_1 = C_4$$

$$\phi_2 = C_2(\chi_1 + 0.311\chi_2 + \frac{0.311}{0.311-1}\chi_3 + \frac{0.311}{0.311-1}\chi_4)$$

$$\langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1 \Rightarrow C_2^2(1 + 0.311^2 + 2(\frac{0.311}{0.311-1})^2) = 1 \Rightarrow C_2 = 0.8154$$

$$\phi_2 = 0.8154\chi_1 + 0.2536\chi_2 - 0.3680\chi_3 - 0.3680\chi_4$$

**x=1 :** Con las  $x$ :

$$\begin{cases} C_1 + C_2 + 0C_3 + 0C_4 = 0 \\ C_1 + C_2 + 1C_3 + C_4 = 0 \\ 0C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = 0 \\ 0C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} C_2 = -C_1 \\ C_1 = 0 \Rightarrow C_2 = 0 \Rightarrow C_3 = -C_4 \end{cases}$$

$$\phi_3 = C_3(\chi_3 - \chi_4)$$

$$\langle \phi_3 | \phi_3 \rangle = 1 \Rightarrow C_3^2(1 + 1) = 1 \Rightarrow C_3 = 0.7071$$

$$\phi_3 = 0.7071\chi_3 - 0.7071\chi_4$$

Si analizamos los coeficientes de estos orbitales nos daremos cuenta de que

$$\phi_1 = 0.8154\chi_1 + 0.2536\chi_2 - 0.3680\chi_3 - 0.3680\chi_4 \Rightarrow 1b_2$$

$$\phi_2 = 0.8154\chi_1 + 0.2536\chi_2 - 0.3680\chi_3 - 0.3680\chi_4 \Rightarrow 2b_2$$

$$\phi_3 = 0.7071\chi_3 - 0.7071\chi_4 \Rightarrow 1a_2$$

Y por consiguiente, dado que sólo nos quedaría un  $b_2$ , este sería el carácter del último OM.

$$\phi_4 \Rightarrow 3b_2$$

Respecto a la energía,  $\varepsilon = \alpha - x\beta$ , y tendremos 4 electrones  $\pi$ , por lo que

$$E_\pi = 2(\alpha + 2.17\beta) + 2(\alpha + 0.311\beta) = 4\alpha + 4.962\beta$$

La energía de deslocalización será la diferencia entre  $E_\pi$  y la energía de dos dobles enlaces localizados ( $2\alpha + 2\beta$ ), por lo tanto  $0.962\beta$

Por último, para ver el momento dipolar, hemos de analizar las cargas:

$$q_1 = 2 \cdot 0.2818^2 + 2 \cdot 0.8154^2 = 1.4886$$

$$q_2 = 2 \cdot 0.6116^2 + 2 \cdot 0.2536^2 = 0.8767$$

$$q_3 = q_4 = 2 \cdot 0.5227^2 + 2 \cdot 0.3680^2 = 0.8173$$

$$\begin{aligned} Q_1 &= 1.4886 - 1. = +0.4886 \\ Q_2 &= 0.8767 - 1. = -0.1233 \Rightarrow \\ Q_3 = Q_4 &= 0.8173 - 1. = -0.1827 \end{aligned}$$

