

TEMA 10

Estructura molecular



Sumari

- ☐ Introducció
 - ☐ Naturalesa general de l'estructura molecular
- ☐ L'aproximació de Born-Oppenheimer a molècules diatòmiques
 - ☐ Rotació i vibració
 - ☐ Estructura electrònica
 - ☐ La regla de von Neumann-Wigner
- ☐ L'ió molecular H_2^+
- ☐ L'hidrogen molecular H_2
 - ☐ Teoria d'orbital moleculars
 - ☐ Teoria d'enllaç de Heitler-London
- ☐ Enllaç a dímers de valència sp
 - ☐ Dímers sp
 - ☐ Hibridació
 - ☐ Diagrames de nivells

Bibliografia

- ☐ Bransden-Joachain, cap. X
- ☐ Pettifor, cap. 3

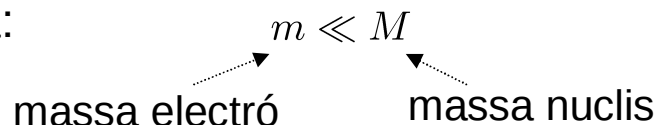
□ Introducció

Les molècules són sistemes lligats d'electrons i més d'un nucli.
Ens centrarem en les molècules mes senzilles: les diatòmiques.
Veurem les idees bàsiques d'estructura molecular.
Moviments nuclears i formació d'enllaços que donen la cohesió.

Naturalesa general de l'estructura molecular

És molt més complicada que l'atòmica.

Idea bàsica:

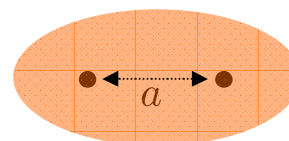


*Els nuclis fan moviments lents i els electrons ràpids.
Els electrons 'veuen' els nuclis en posicions fixes.
Cada estat electrònic correspon a unes posicions nuclears fixes.*

Ex.: separacions a l'estat fonamental

molècula H_2 $a = 0.74 \text{ \AA}$

molècula O_2 $a = 1.21 \text{ \AA}$





L'estat dels electrons de capes atòmiques profundes no es modifica, queden localitzats a l'àtom respectiu.

Els electrons de valència es deslocalitzen i formen l'estat molecular.

Com sempre, la simetria juga un paper clau per als estats electrònics.

Energia electrònica E_e

$$\Delta p \approx \frac{\hbar}{a} \Rightarrow E_e \approx \frac{\hbar^2}{ma^2}$$
$$a = 1 \text{ \AA} \Rightarrow E_e \approx 10 \text{ eV}$$

Moviments nuclears: vibracions i rotacions. Traslacions irrelevantes.

Energia de vibració E_v

Compensació de forces. Força harmònica de constant K per a electrons i ions

$$\left. \begin{array}{l} \text{(freq. elect.) } \omega_e = \sqrt{\frac{K}{m}} \\ \text{(freq. ions) } \omega_N = \sqrt{\frac{K}{M}} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\hbar\omega_N}{\hbar\omega_e} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} \Rightarrow E_v \approx \sqrt{\frac{m}{M}} E_e$$

Típicament $\frac{m}{M} \approx 10^{-2} - 10^{-5} \Rightarrow E_v \approx 10^{-2} E_e$

Molècula HCl (vibració fonamental) $\hbar\omega_N \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$

Les vibracions fan el desdoblament a primer ordre dels nivells moleculars

Energia de rotació E_r

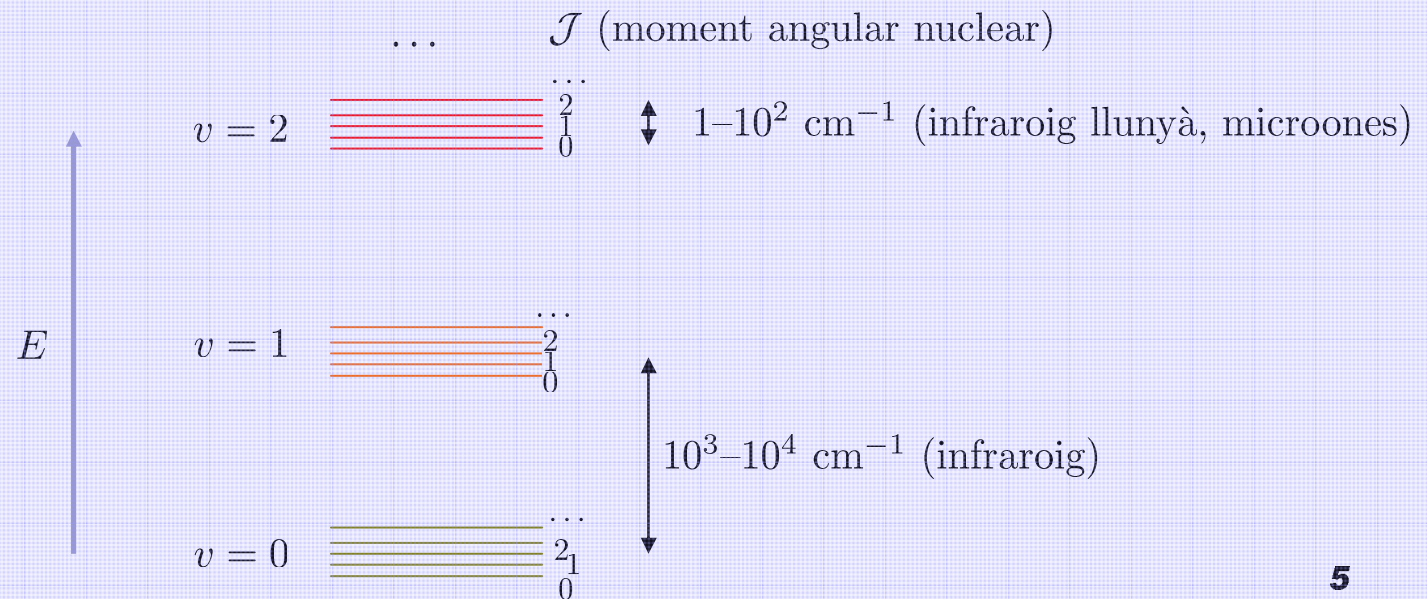
Moment d'inèrcia $\mathcal{I} = \frac{1}{2}Ma^2 \Rightarrow E_r \approx \frac{\hbar^2}{Ma^2} \approx \frac{m}{M}E_e$

Les rotacions fan el desdoblament a segon ordre dels nivells moleculars

Separació d'escalaes $E_e \gg \left(E_v = \sqrt{\frac{m}{M}}E_e\right) \gg \left(E_r = \sqrt{\frac{m}{M}}E_v = \frac{m}{M}E_e\right)$

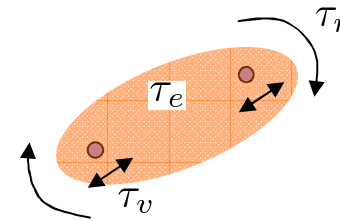
Valors típics $\begin{matrix} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 10 \text{ eV} & 0.1 \text{ eV} & 0.001 \text{ eV} \end{matrix}$

Nivells moleculars corresponents al desdoblament d'un estat electrònic



Separació en escales de temps $\tau \approx \frac{\hbar}{E}$

$$\tau_e \ll \tau_v \ll \tau_r$$



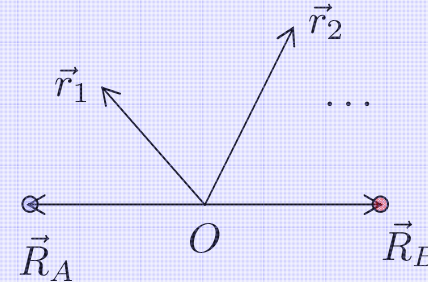
L'escenari de Born-Oppenheimer

- La distribució d'electrons de valència es funció de les posicions nuclears
- Els moviments nuclears venen determinats per l'estat electrònic
- Es poden desacoblar el problema electrònic i el nuclear

□ L'aproximació de Born-Oppenheimer a molècules diatòmiques

Notació:

nuclis A, B a $\vec{R}_A, \vec{R}_B$
 N electrons a $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$
 centre de masses $\vec{R}_O = \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M_A + M_B}$
 separació entre nuclis $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$
 massa nuclear reduïda $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$



Equació de Schrödinger global

$$[T_N + T_e + V] \Psi(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Energia cinètica relativa dels nuclis $T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2$

Energia cinètica electrònica $T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right)$

Energia potencial $V = -\sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R}$

El problema electrònic: posicions nuclears fixes ($\vec{R}$ paràmetre fixat)

$$[T_e + V] \Phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_q(\vec{R}) \Phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Φ_q : funció d'ona electrònica

q : conjunt de nombres quàntics electrònics

Amb $\vec{R}$ fitxe, el conjunt $\{\Phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\}$ per a tots els valors de q és un conjunt ortonormal i complet,

$$\int d^3r_1 \dots d^3r_N \Phi_q^*(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Phi_p(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \delta_{qp}.$$

Expansió de la funció d'ona global

$$\Psi(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_q F_q(\vec{R}) \Phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

‘coeficients’ que es poden interpretar com la *funció d'ona del moviment nuclear a l'estat electrònic q*

Equacions per a $F_q(\vec{R})$

$$[T_N + T_e + V] \Psi = E \Psi \quad \Rightarrow \quad \sum_q \int d^3r_1 \dots d^3r_N \Phi_s^* [T_N + T_e + V - E] F_q(\vec{R}) \Phi_q = 0 \quad \text{tot } s$$

$$[T_N + T_e + V] \Psi = E \Psi \quad \Rightarrow \quad \sum_q \int d^3r_1 \dots d^3r_N \Phi_s^* [T_N + T_e + V - E] F_q(\vec{R}) \Phi_q = 0 \quad \text{tot } s$$

$$\sum_q \int d^3r_1 \dots d^3r_N \Phi_s^* T_N F_q(\vec{R}) \Phi_q + (E_s(\vec{R}) - E) F_s(\vec{R}) = 0 \quad \text{tot } s$$

$$T_N (F_q \Phi_q) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} [F_q(\nabla_R^2 \Phi_q) + 2(\nabla_R F_q) \cdot (\nabla_R \Phi_q) + \Phi_q(\nabla_R^2 F_q)]$$

Aproximació de Born-Oppenheimer:

$|\nabla_R \Phi_q| \ll |\nabla_R F_q|$ per a $\vec{R}$'s pròxims al valor d'equilibri $\vec{R}_0$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_s(\vec{R}) - E \right] F_s(\vec{R}) = 0 \quad \text{tot } s$$

- Es desacobla el problema nuclear de l'electrònic
- $F_s(\vec{R})$ obeeix una equació de Schrödinger amb un *potencial* donat per l'autovalor del problema electrònic a l'estat Φ_s , $E_s(\vec{R})$
- $F_s(\vec{R})$ es la funció d'ona nuclear per a l'estat electrònic Φ_s
- $E_s(\vec{R})$ és el pou de potencial que veuen els nuclis per a l'estat electrònic Φ_s

Rotació i vibració de molècules diatòmiques

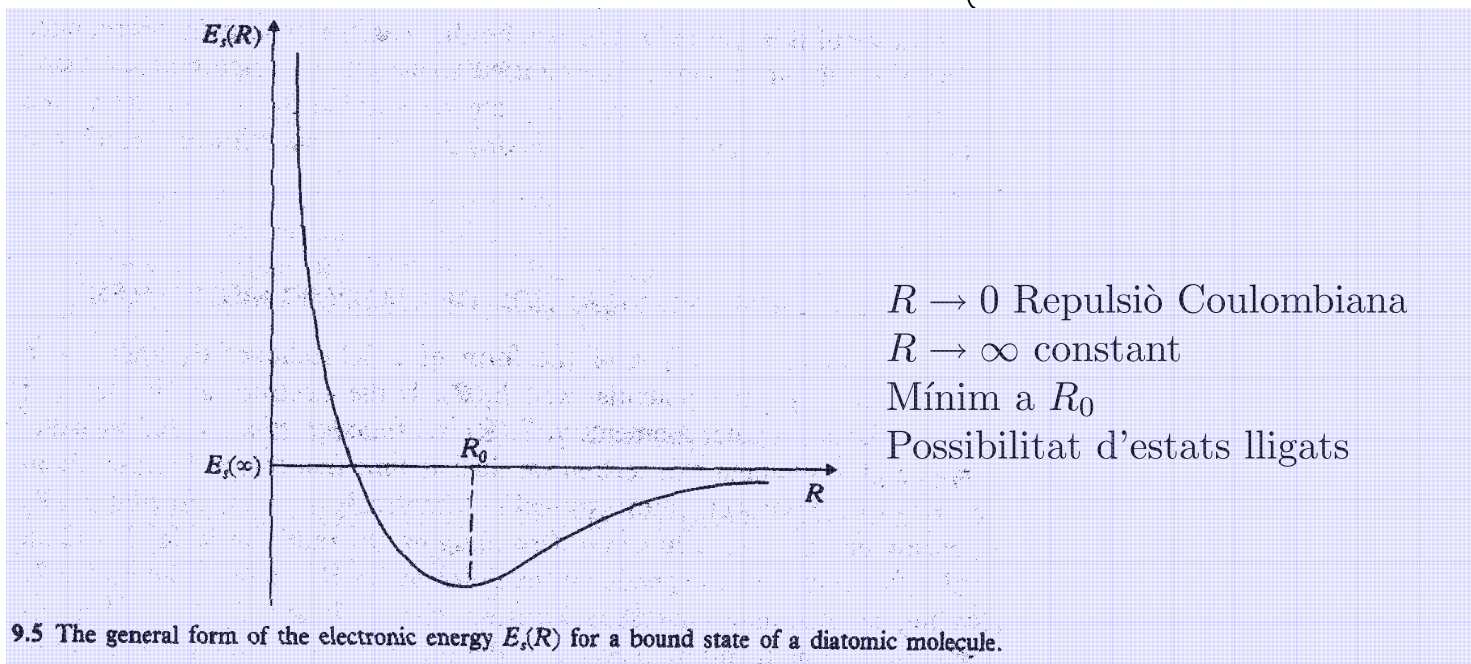
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + E_s(\vec{R}) - E \right] F_s(\vec{R}) = 0 \quad \text{tot } s$$

Per a nul moment angular orbital dels electrons $E_s(\vec{R}) \equiv E_s(R)$

Potencial central $F_s(\vec{R}) \equiv \frac{1}{R} \mathcal{F}_{v\mathcal{J}}^s(R) Y_{\mathcal{J}M_{\mathcal{J}}}(\theta, \phi)$

Equació radial

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{\mathcal{J}(\mathcal{J}+1)}{R^2} \right) + E_s(R) - E_{sv\mathcal{J}} \right] \mathcal{F}_{v\mathcal{J}}^s(R) = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Moviment orbital nuclear } \vec{R} \equiv (R, \theta, \phi) \\ \vec{J}^2 \longrightarrow \hbar^2 \mathcal{J}(\mathcal{J}+1) \\ J_z \longrightarrow \hbar M_{\mathcal{J}} \\ \text{degeneració } 2\mathcal{J}+1 \\ v \text{ nombre quàntic principal} \end{array} \right.$$



Desenvolupament harmònic al voltant del mínim

$$E_s(R) \approx E_s(R_0) + (R-R_0) \cancel{\left. \frac{dE_s}{dR} \right|_{R_0}} + \frac{1}{2} (R-R_0)^2 \left. \frac{d^2 E_s}{dR^2} \right|_{R_0} \equiv E_s(R_0) + \frac{1}{2} k (R-R_0)^2$$

Aproximació de la barrera centrífuga

$$\frac{\hbar^2 \mathcal{J}(\mathcal{J}+1)}{2\mu R_0^2} \approx \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \mathcal{J}(\mathcal{J}+1) \equiv \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}_0} \mathcal{J}(\mathcal{J}+1) \equiv B \mathcal{J}(\mathcal{J}+1) \equiv E_r \quad \text{energia de rotor rígid}$$

$\mathcal{J} = 0, 1, 2, \dots$
 $\uparrow$ moment d'inèrcia

Queda el problema de vibració

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 - E_v \right] \psi_v(R) = 0$$

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\omega_0 \equiv 2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Separació explícita

$$E_{sv\mathcal{J}} = E_s(R_0) + E_v + E_r$$

A la pràctica vàlid només per a $R \approx R_0$

El potencial de Morse Més enllà de l'aproximació harmònica

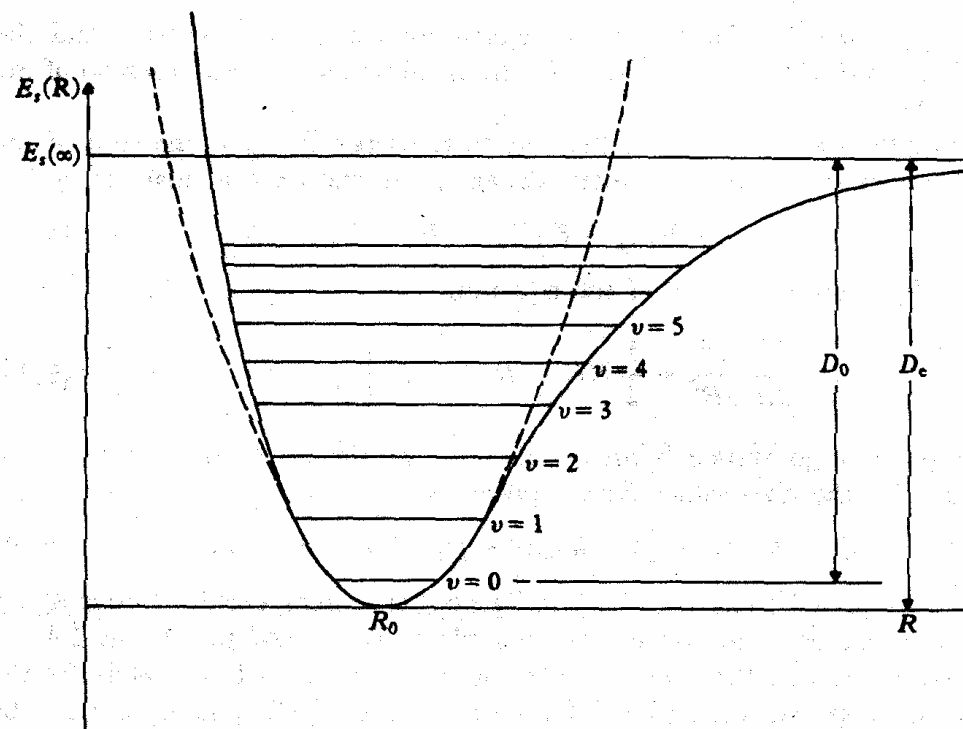
$$E_s(R) = E_s(\infty) + V(R)$$

$$V(R) = D_e \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right]$$

Aproximació harmònica

$$V(R) \approx D_e [-1 + \alpha^2(R - R_0)^2 + \dots]$$

$$D_e \alpha^2 = \frac{1}{2}k$$



9.6 Vibrational energy levels of a diatomic molecule. The dashed line shows the parabolic approximation to the potential well, which is accurate in the region close to R_0 , the equilibrium separation.

Nivells de Morse
$$E_v \approx \hbar\omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\beta = \frac{\hbar\omega_0}{4D_e} \ll 1 \text{ constant d'anharmonicitat}$$

Energia de dissociació molecular
$$D_o = D_e - \frac{1}{2}\hbar\omega_0$$

Table 9.1 Values of the constants R_0 , D_e and α for a few typical molecules

<i>Molecule</i>	$R_0(\text{\AA})$	$D_e(\text{eV})$	αR_0
H ₂	0.742	4.75	1.44
I ₂	2.66	1.56	4.95
HCl	1.27	4.62	2.38

La distorsió centrífuga

Sense aproximar la barrera centrífuga el problema radial és

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\mathcal{J}(\mathcal{J}+1)}{R^2} + V(R)}_{V_{\text{ef}}(R)} - \tilde{E}_{sv\mathcal{J}} \right] \mathcal{F}_{v\mathcal{J}}^s(R) = 0$$

$\downarrow$
 $E_{sv\mathcal{J}} - E_s(\infty)$

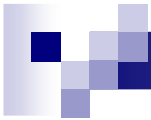
$$V_{\text{ef}}(R) \approx V_0 + \frac{1}{2} \tilde{k} (R - R_1)^2 + C_1 (R - R_1)^3 + C_2 (R - R_1)^4$$

Nou mínim

$$C_1 \approx 0, C_2 \approx 0, \tilde{k} \approx k$$

$$R_1 \approx R_0 + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\mathcal{J}(\mathcal{J}+1)}{\alpha^2 R_0^3 D_e}$$

allargament degut a la rotació



En general, una fórmula aproximada per als nivells

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{sv\mathcal{J}} \approx & -D_e + \hbar\omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - \beta \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right] + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \mathcal{J}(\mathcal{J} + 1) \\ & - \underbrace{a \left(v + \frac{1}{2}\right) \mathcal{J}(\mathcal{J} + 1)}_{\text{acoblament roto-vibracional}} - \underbrace{b \mathcal{J}^2(\mathcal{J} + 1)^2}_{\text{correcció al rotor rígid}} \end{aligned}$$

acoblament roto-vibracional
(distorsió centrífuga)

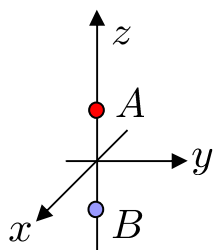
correcció al rotor rígid

Estructura electrònica de molècules diatòmiques

Equació electrònica (nuclis fixes)

$$[T_e + V] \Phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_q(\vec{R}) \Phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Simetries: moment angular



$$[T_e + V, L_x] \neq 0, \quad [T_e + V, L_y] \neq 0, \quad [T_e + V, L_z] = 0$$

$$[T_e + V, \vec{L}^2] \neq 0$$

Invariança per rotacions **només** per l'eix z

$$\begin{aligned} L_z \Phi_s &= \hbar M_L \Phi_s, \quad M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ &= \pm \Lambda \hbar \Phi_s, \quad \Lambda \equiv |M_L| \end{aligned}$$

Notació:

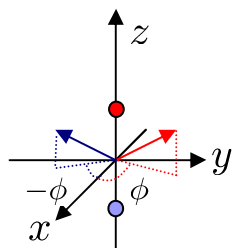
estat multieletrònic

Valor de Λ	0	1	2	3
símbol	Σ	Π	Δ	Φ

estat monoeletrònic

Valor de λ	0	1	2	3
símbol	σ	π	δ	ϕ

Reflexió pla xz



$$\begin{aligned} \text{Operador } A_y: y_i &\longrightarrow -y_i \\ (r, \theta, \phi)_i &\longrightarrow (r, \theta, -\phi)_i \end{aligned} \quad [A_y, T_e + V] = 0$$

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \Rightarrow A_y L_z = -L_z A_y$$

L'operador A_y transforma l'estat $+\Lambda$ en el $-\Lambda$ i tots dos ($\Lambda \neq 0$) són degenerats
Estats Π , Δ , etc, doblement degenerats

Les rotacions poden trencar aquesta degeneració (desdoblament Λ)

Estats Σ propis simultàniament de $\{\mathcal{H}, L_z, A_y\}$

Dues classes d'estats Σ diferents: $\begin{cases} \Sigma^+ \text{ invariants per } A_y \\ \Sigma^- \text{ canvien de signe per } A_y \end{cases}$

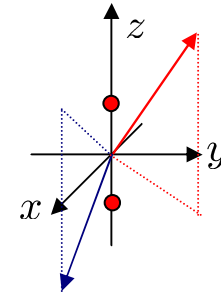
Simetria de paritat

Només si la molècula és homonuclear ($\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \dots$)

Operador π : $\vec{r}_i \longrightarrow -\vec{r}_i$

$$(r, \theta, \phi)_i \longrightarrow (r, \pi - \theta, \phi + \pi)_i$$

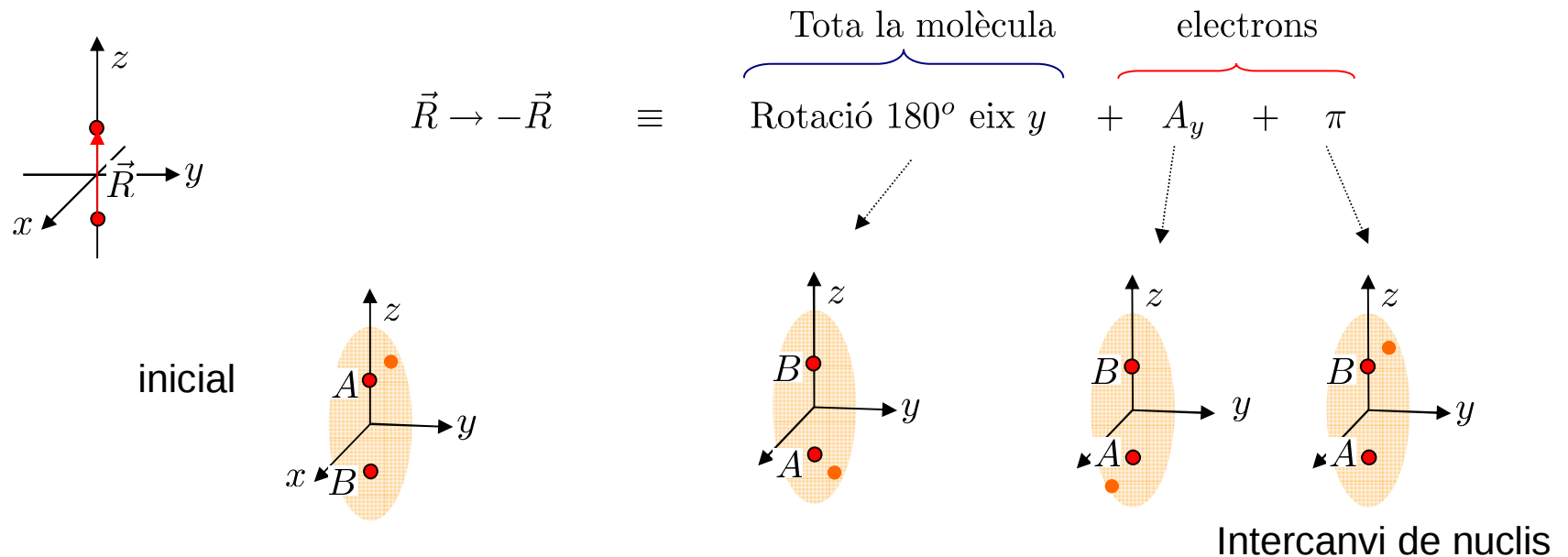
$$[\pi, T_e + V] = 0$$



Notació: gerade (parells per paritat) Λ_g
ungerade (imparells) Λ_u

Quatre classes d'estats Σ : $\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^+, \Sigma_u^-$

L'operació de simetria de intercanvi de nuclis a una molècula homonuclear és una combinació de les ja vistes.



$$\vec{R} \rightarrow -\vec{R} \equiv \begin{cases} \Sigma_g^+ \text{ i } \Sigma_u^- & \text{no canvien} \\ \Sigma_u^+ \text{ i } \Sigma_g^- & \text{canvien de signe} \end{cases}$$

Espí

S'etiqueta igual que en física atòmica $^{2S+1}\Lambda$

Estat fonamental (X) sol ser de màxima simetria $X^1\Sigma^+$
 $X^1\Sigma_g^+$ (homonuclear)

L'espí nuclear no dona contribució energètica rellevant, però pot donar restriccions d'estats permesos per simetria.

La regla de von Neumann-Wigner

Al diagrama de nivells en funció de la separació internuclear $E_s(R)$ no hi ha creuaments de nivells amb la mateixa simetria.

$$E_1(R_C) \neq E_2(R_C) \longrightarrow E_1(R_C + \Delta R) = E_2(R_C + \Delta R) \text{ ?}$$

$$\mathcal{H}(R_C + \Delta R) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

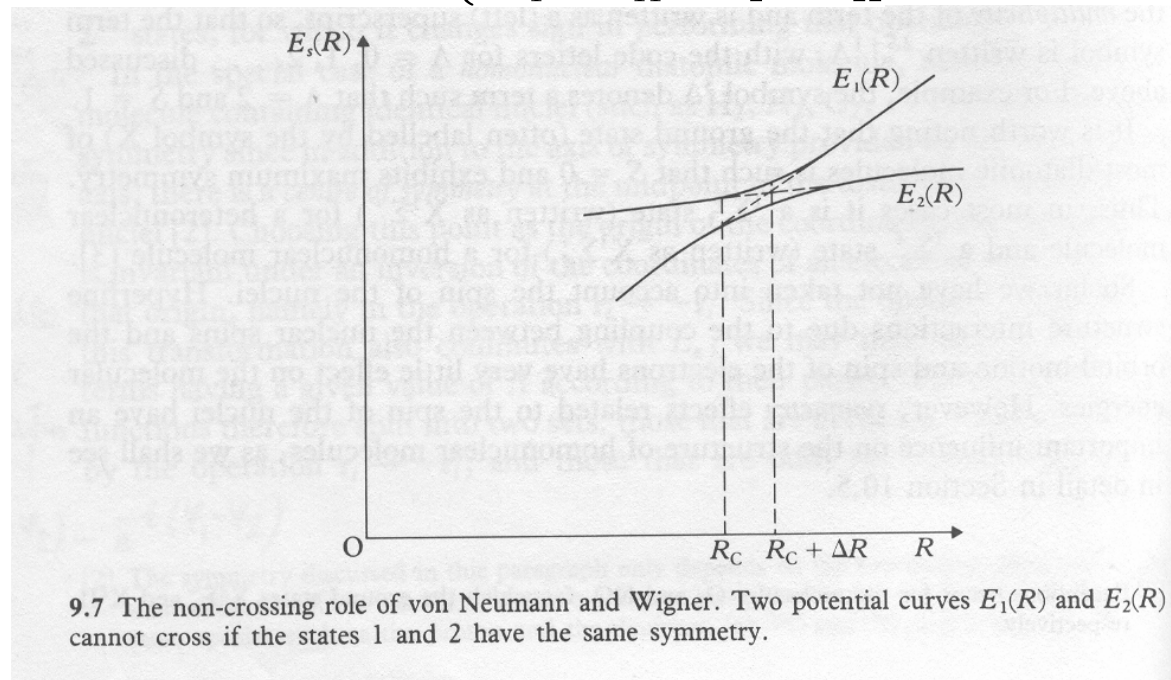
$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}(R_C)$$

$$E_1^0 = E_1(R_C)$$

$$E_2^0 = E_2(R_C)$$

$$\begin{vmatrix} E_1^0 + \mathcal{H}'_{11} - \lambda & \mathcal{H}'_{12} \\ \mathcal{H}'_{21} & E_1^0 + \mathcal{H}'_{11} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

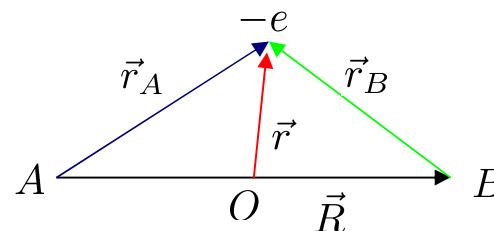
$$E_1(R_C + \Delta R) = E_2(R_C + \Delta R) \Rightarrow \begin{cases} \mathcal{H}'_{12} = 0 \\ E_1^0 + \mathcal{H}'_{11} = E_2^0 + \mathcal{H}'_{22} \end{cases} \xrightarrow{\text{red arrow}} \text{Si } \mathcal{H}'_{12} \neq 0 \text{ no es tallaran}$$



□ L'ió molecular hidrogen H_2^+

Es la molècula més senzilla

$$\begin{aligned}\vec{r}_A &= \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \\ \vec{r}_B &= \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}\end{aligned}$$



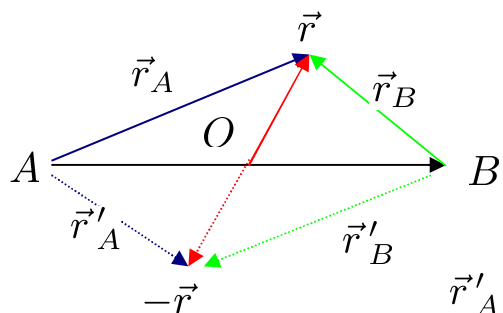
Equació electrònica en u.a. $\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] \Phi_s = E_s \Phi_s$

Veurem la solució exacte després

La solució aproximada LCAO (combinació lineal d'orbitals atòmics)

$$\Phi_{g_u}(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r_A) \pm \psi_{1s}(r_B)]$$

Funcions monoelectròniques
amb simetria σ_{g_u}



$$\begin{aligned}\vec{r}'_A &= -\vec{r}_B \\ \vec{r}'_B &= -\vec{r}_A\end{aligned}$$

$$\Phi_{g_u}(\vec{R}, -\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r_B) \pm \psi_{1s}(r_A)] = \pm \Phi_{g_u}(\vec{R}, \vec{r})$$

Energia variacional

$$E_{g,u} = \frac{\int \Phi_{g,u}^* \mathcal{H} \Phi_{g,u} d^3r}{\int |\Phi_{g,u}|^2 d^3r} \equiv \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{D}}$$

$$\mathcal{D} = \frac{1}{2} \int [|\psi_{1s}(r_A)|^2 + |\psi_{1s}(r_B)|^2 \pm 2\psi_{1s}(r_A)\psi_{1s}(r_B)] d^3r = 1 \pm I(R)$$

Integrals de dos centros $I(R) = \int \psi_{1s}(r_A)\psi_{1s}(r_B) d^3r = \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right) e^{-R^2}$
 App.9 Bransden-Joachain

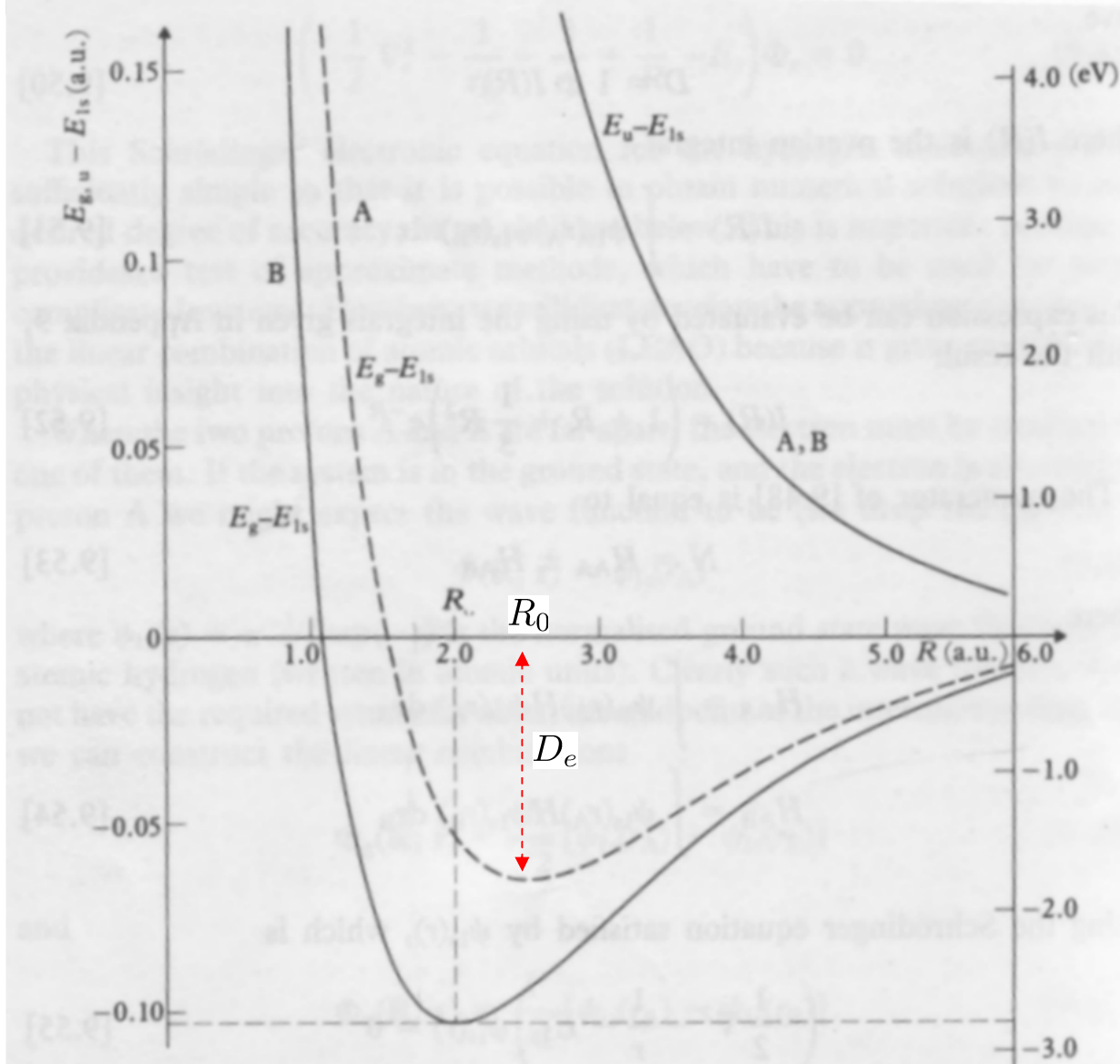
$$\mathcal{N} = \mathcal{H}_{AA} \pm \mathcal{H}_{AB} = \int \psi_{1s}(r_A) \mathcal{H} \psi_{1s}(r_A) d^3r_A \pm \int \psi_{1s}(r_A) \mathcal{H} \psi_{1s}(r_B) d^3r_B$$

$$\mathcal{H}_{AA} = E_{1s} + \frac{1}{R}(1 + R)e^{-2R}$$

$$\mathcal{H}_{AB} = \left(E_{1s} + \frac{1}{R}\right) I(R) - (1 + R)e^{-R}$$

finalment

$$E_{g,u}(R) = E_{1s} + \frac{1}{R} \frac{(1 + R)e^{-2R} \pm (1 - \frac{2}{3}R^2)e^{-R}}{1 \pm (1 + R + \frac{1}{3}R^2)e^{-R}}$$



9.9 The lowest electronic potential energy curves of H_2^+ . The dashed lines labelled A, show $(E_g(R) - E_{1s})$ and $(E_u(R) - E_{1s})$ calculated using the simple LCAO wave functions of [9.47], while the solid curves labelled B show the exact values of the same quantities calculated from equations [9.61] to [9.64].

$$E_g(R) \text{ mínim a}$$

$$R_0 = 2.49 \text{ au} = 1.32 \text{ \AA}$$

$$D_e = E_{1s} - E_g(R_0) = 0.065 \text{ au}$$

$$= 1.77 \text{ eV}$$

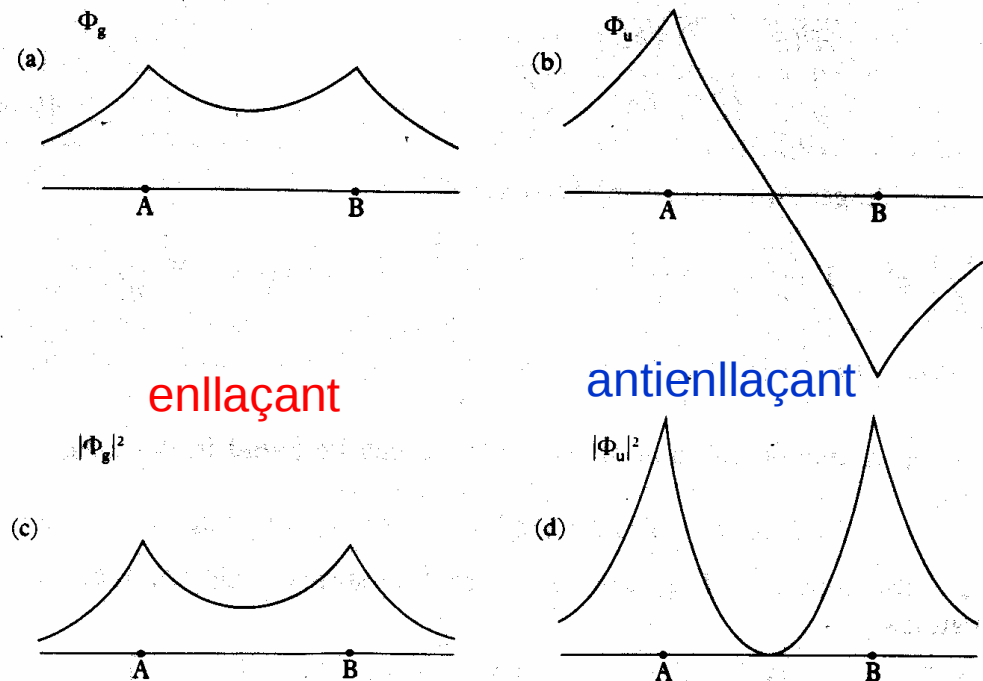
Φ_g orbital enllaçant
(estat fonam.)

Φ_u orbital antienllaçant

Les densitats LCAO

$$\rho_{g,u} = |\Phi_{g,u}|^2 = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(r_A)^2 + \psi_{1s}(r_B)^2 \pm \psi_{1s}(r_A)\psi_{1s}(r_B)]$$

al llarg de la interlínia nuclear



9.10 Wave functions Φ_g and Φ_u and charge densities $|\Phi_g|^2$, $|\Phi_u|^2$ for the hydrogen molecular ion H_2^+ , plotted along the internuclear line to an arbitrary scale. The points A and B represent the positions of the two protons.

Defecte LCAO

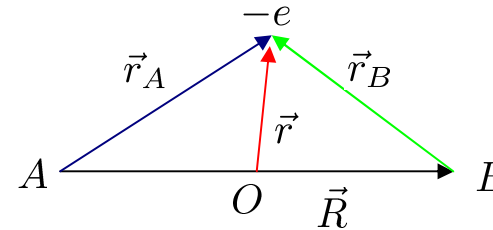
$$\Phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)] \xrightarrow{R \rightarrow 0} \frac{2}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(r)$$

quan hauria de ser $\psi_{\text{He}^+}(r)$ **22**

La solució exacte

Coordenades confocals elíptiques

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{r_A + r_B}{R} & 1 \leq \xi \leq \infty \\ \eta &= \frac{r_A - r_B}{R} & -1 \leq \eta \leq 1 \\ \phi && \text{(azimuthal angle)}\end{aligned}$$



Separació de la f.o. $\Phi_s(\xi, \eta, \phi) = F(\xi)G(\eta)e^{im\phi}$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{dF}{d\xi} \right] + \left[\frac{R^2}{2} \left(E_s - \frac{1}{R} \right) \xi^2 + 2R\xi - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + \mu \right] F &= 0 \\ \frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{dG}{d\eta} \right] - \left[\frac{R^2}{2} \left(E_s - \frac{1}{R} \right) \eta^2 + \frac{m^2}{1 - \eta^2} + \mu \right] G &= 0\end{aligned}$$

solució exacte numèrica

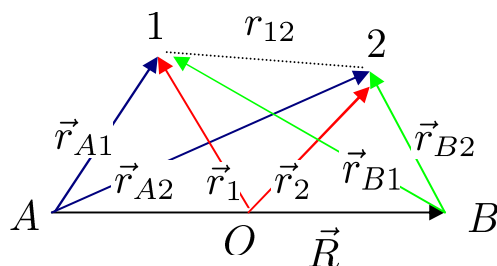
$$E_g(R) \text{ mínim a } \begin{cases} R_0 = 1.06 \text{ \AA} \\ D_e = 2.79 \text{ eV} \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{LCAO} \\ (1.32 \text{ \AA}) \\ (1.77 \text{ eV}) \end{matrix}$$

❑ L'hidrogen molecular H₂

Molècula multieletrònica (2e) més senzilla.

Il·lustra les diferents teories d'estructura molecular: la teoria d'orbitals moleculars (o de Hund-Mulliken) i la d'enllaços moleculars de Heitler-London.

Tractament a la teoria d'orbitals moleculars MO de Hund-Mulliken



$$\text{Espí: } \begin{cases} S = 0 \longrightarrow \chi_{00}(1, 2) & \text{Antisimètric 1-2} \\ S = 1 \longrightarrow \chi_{1,0\pm 1}(1, 2) & \text{Simètric 1-2} \end{cases}$$

Els estats moleculars es construeixen a partir d'orbitals moleculars monoeletrònics

Estats de dos electrons antisimètrics a partir dels OM de H₂⁺

		Simetries	
$\tilde{\Phi}_A(1, 2)$	$= \Phi_g(1)\Phi_g(2)\chi_{00}(1, 2)$	$\longrightarrow$	$^1\Sigma_g^+$
$\tilde{\Phi}_B(1, 2)$	$= \Phi_u(1)\Phi_u(2)\chi_{00}(1, 2)$	$\longrightarrow$	$^1\Sigma_g^+$
$\tilde{\Phi}_C(1, 2)$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_g(1)\Phi_u(2) + \Phi_u(1)\Phi_g(2)] \chi_{00}(1, 2)$	$\longrightarrow$	$^1\Sigma_u^+$
$\tilde{\Phi}_D(1, 2)$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_g(1)\Phi_u(2) - \Phi_u(1)\Phi_g(2)] \chi_{1M_S}(1, 2)$	$\longrightarrow$	$^3\Sigma_u^+$

**estat fonamental
2e en orbitals
enllaçants**

Energies

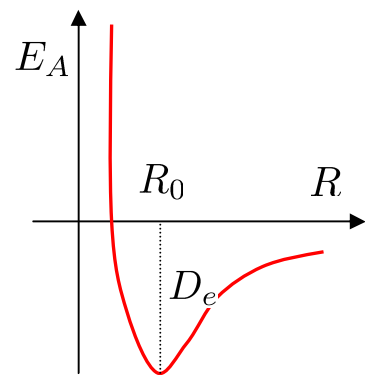
$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0(1) + \mathcal{H}_0(2) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

$$\mathcal{H}_0(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{1}{r_{Ai}} - \frac{1}{r_{Bi}} \longleftrightarrow \mathcal{H}_0(i)\Phi_{g,u}(i) = \left(E_{g,u}(R) - \frac{1}{R}\right)\Phi_{g,u}(i)$$

$$E_A(R) = \int \tilde{\phi}_A^*(1,2) \mathcal{H} \tilde{\phi}_A(1,2) d^3r_1 d^3r_2 = 2E_g(R) - \frac{1}{R} + \int \frac{|\Phi_g(1)|^2 |\Phi_g(2)|^2}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2$$

Es poden utilitzar els OM's exactes

Amb els orbitals LCAO:



$$E_A(R) \text{ mínim a } \begin{cases} R_0 = 1.5 \text{ au} = 0.79 \text{ \AA} \\ D_e = 2E_{1s} - E_A(R_0) = 0.98 \text{ au} = 2.68 \text{ eV} \end{cases}$$

Experimentals
(0.74 Å)
(4.75 eV)

Separació parts covalent-iònica

$$\tilde{\Phi}_A^{\text{cov}} = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(r_{A1})\psi_{1s}(r_{B2}) + \psi_{1s}(r_{A2})\psi_{1s}(r_{B1})] \chi_{00}(1, 2) \quad \text{un e a cada nucli}$$

$$\tilde{\Phi}_A^{\text{ion}} = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(r_{A1})\psi_{1s}(r_{A2}) + \psi_{1s}(r_{B1})\psi_{1s}(r_{B2})] \chi_{00}(1, 2) \quad \text{els dos e's al mateix nucli}$$

$$\text{Límit } R \rightarrow \infty \quad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{\Phi}_A^{\text{cov}} \approx \text{H}(1s) + \text{H}(1s) \\ \tilde{\Phi}_A^{\text{ion}} \approx (2e + p) + p \end{array} \right. \quad \rightarrow \text{pobre representació de l'He}$$

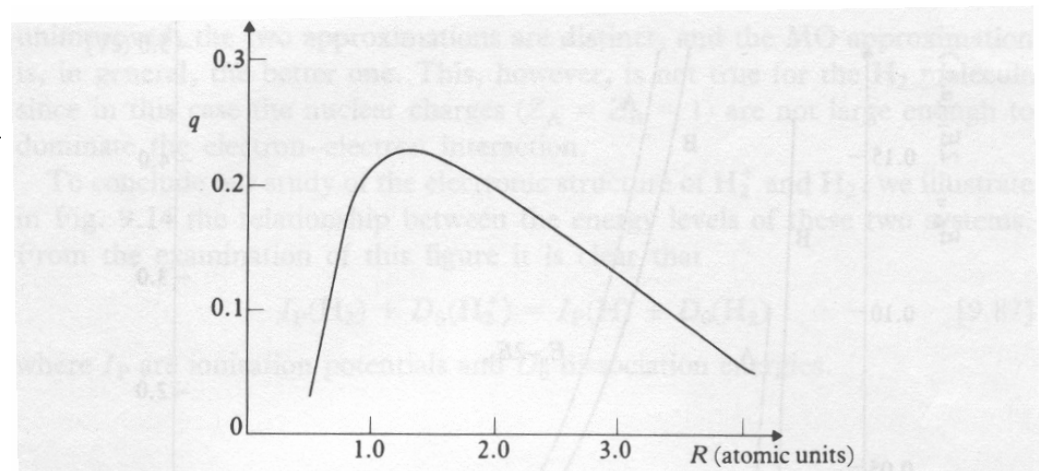
Càlcul variacional mescla $\tilde{\Phi}_T = \tilde{\Phi}_A + \lambda \tilde{\Phi}_B = (1 - \lambda) \tilde{\Phi}_A^{\text{cov}} + (1 + \lambda) \tilde{\Phi}_A^{\text{ion}}$

$$R_0 = 1.42 \text{ au} = 0.749 \text{ \AA} \quad (0.74 \text{ \AA})$$

$$D_e = 2E_{1s} - E_A(R_0) = 0.147 \text{ au} = 4.00 \text{ eV} \quad (4.75 \text{ eV})$$

Quocient iònic/covalent $q = \frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}$

$$\left\{ \begin{array}{l} q(R_0) \approx 0.2 \\ \lim_{R \rightarrow \infty} q(R) = 0 \end{array} \right.$$



Tractament a la teoria d'enllaços de Heitler-London

L'estat molecular s'expressa directament en termes d'orbitals atòmics sense fer intervenir orbitals moleculars

Caràcter covalent o iònic

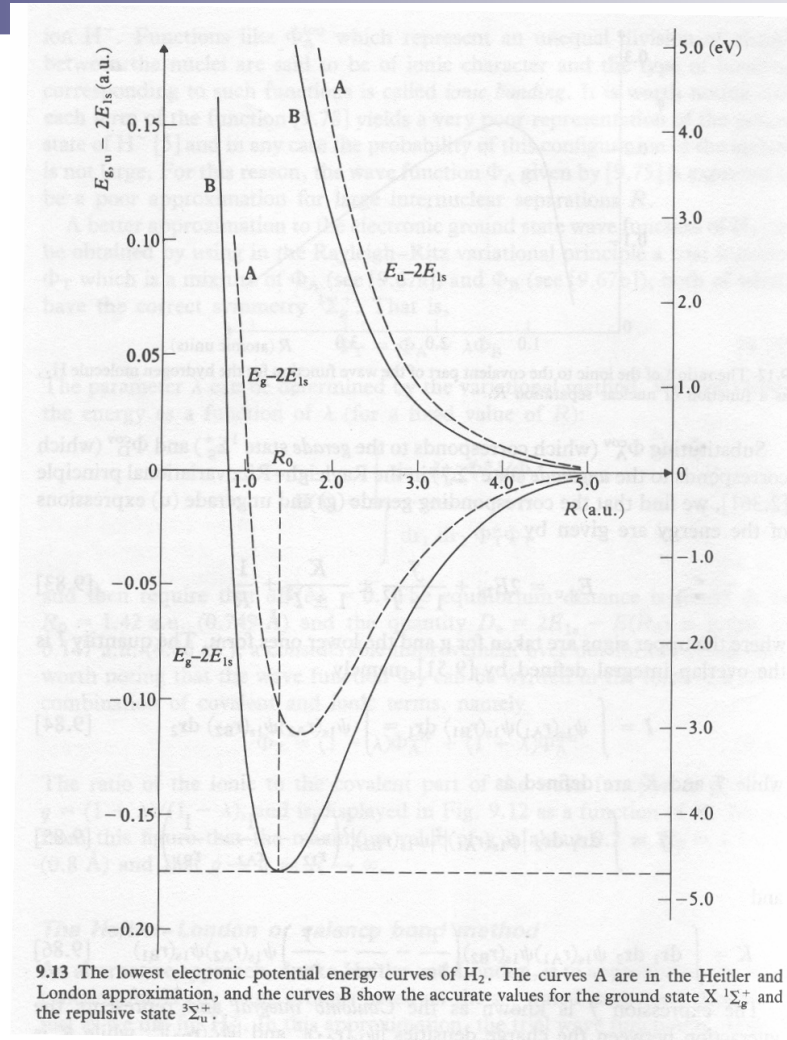
$$\begin{aligned}\tilde{\Phi}_A^{\text{cov}} &= \frac{1}{2} [\psi_{1s}(r_{A1})\psi_{1s}(r_{B2}) + \psi_{1s}(r_{A2})\psi_{1s}(r_{B1})] \chi_{00}(1,2) \longrightarrow {}^1\Sigma_g^+ \\ \tilde{\Phi}_D^{\text{cov}} &= \frac{1}{2} [\psi_{1s}(r_{A1})\psi_{1s}(r_{B2}) - \psi_{1s}(r_{A2})\psi_{1s}(r_{B1})] \chi_{1M_S}(1,2) \longrightarrow {}^3\Sigma_u^+\end{aligned}$$

Energies variacionals

$$E_{g,u} = 2E_{1s} + \frac{\tilde{J}}{1 \pm I^2} \pm \frac{\tilde{K}}{1 \pm I^2} + \frac{1}{R} \quad \left\{ \begin{array}{l} I = \int \psi_{1s}(r_{A1})\psi_{1s}(r_{B1}) d^3r_1 \\ \tilde{J} = \int |\psi_{1s}(r_{A1})|^2 |\psi_{1s}(r_{B1})|^2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) d^3r_1 d^3r_2 \\ \tilde{K} = \int \psi_{1s}(r_{A1}) \psi_{1s}(r_{B2}) \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) \psi_{1s}(r_{A2}) \psi_{1s}(r_{B1}) d^3r_1 d^3r_2 \end{array} \right.$$

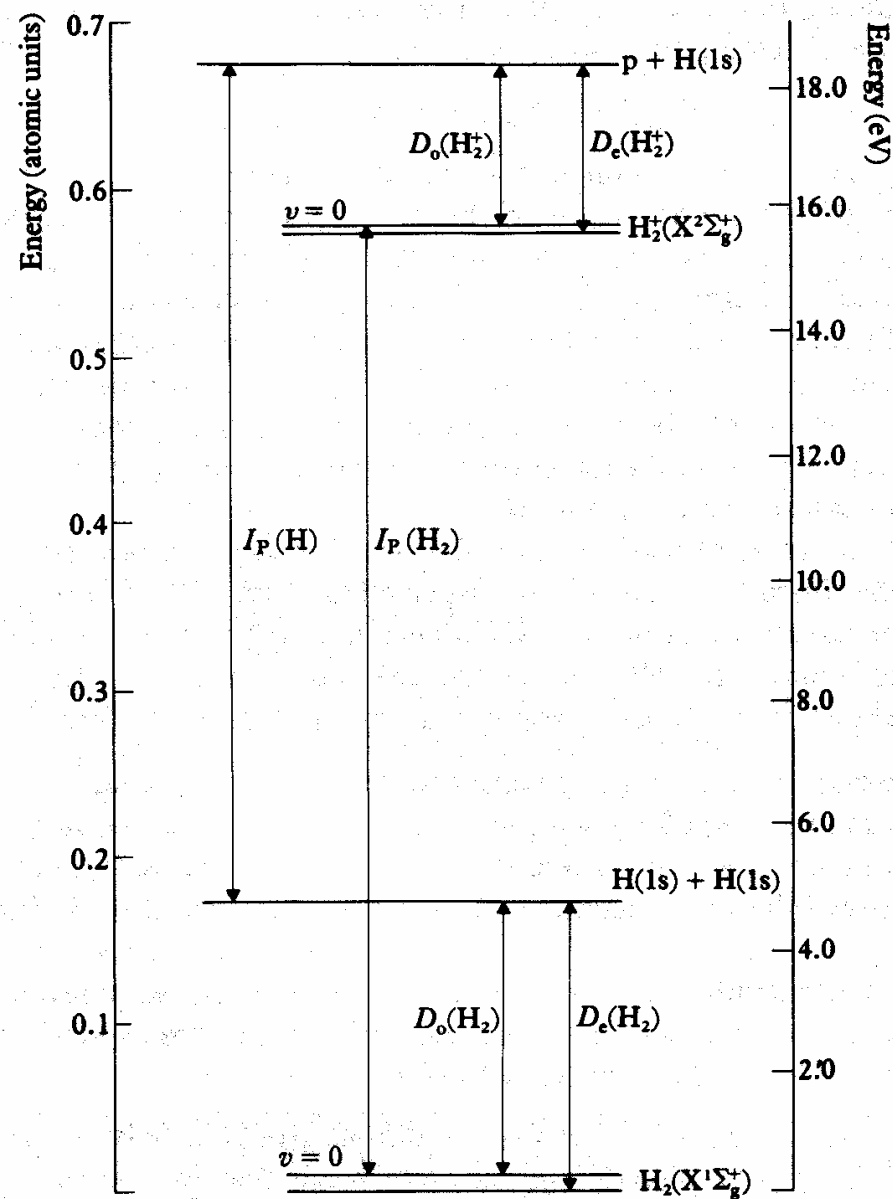
$$\tilde{K} < 0 \quad \Rightarrow \quad E({}^1\Sigma_g^+) < E({}^3\Sigma_u^+)$$

		MO	expt
$\tilde{\Phi}_A^{\text{cov}} \quad \left\{ \begin{array}{l} R_0 = 1.6 \text{ au} = 0.87 \text{ \AA} \\ D_e = 0.115 \text{ au} = 3.14 \text{ eV} \end{array} \right.$		(0.79 Å)	(0.74 Å)
		(2.68 eV)	(4.75 eV)



- ☐ Per a H_2 és millor Heitler-London que MO
 - ☐ la repulsió e-e és molt gran respecte de l'atracció per els nuclis
- ☐ Amb funcions mescles són equivalents.
- ☐ En general MO sol ésser la teoria millor.

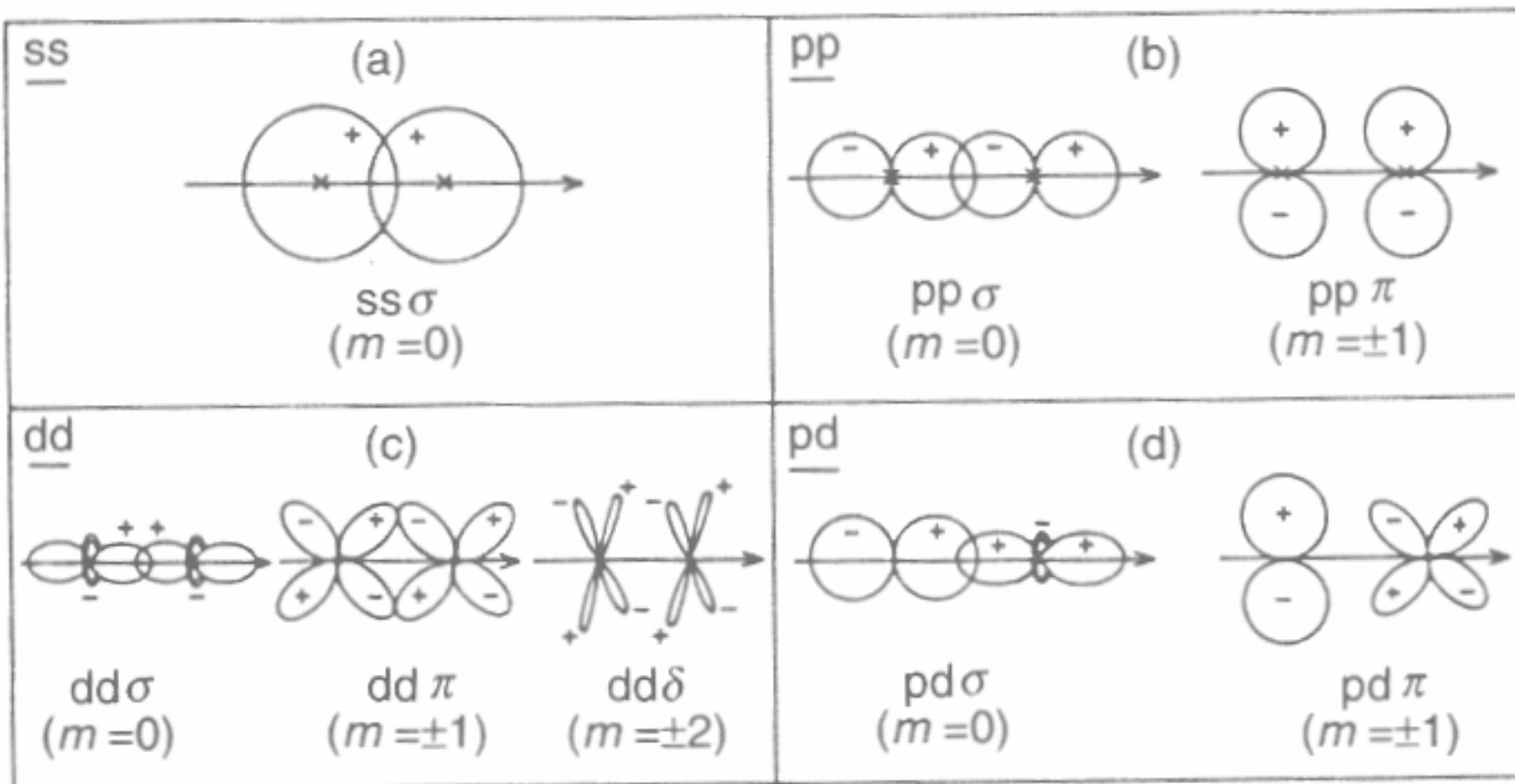
Relacions entre nivells de H_2 , H_2^+ i H



9.14 Relationships between the ground state energies of H_2 , H_2^+ and H . The chemical dissociation energies and spectroscopic dissociation energies denoted by D_0 and D_e , respectively, differ by the zero-point vibrational energy $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$. The ionisation potentials of the hydrogen atom and hydrogen molecule are denoted by $I_P(H)$ and $I_P(H_2)$.

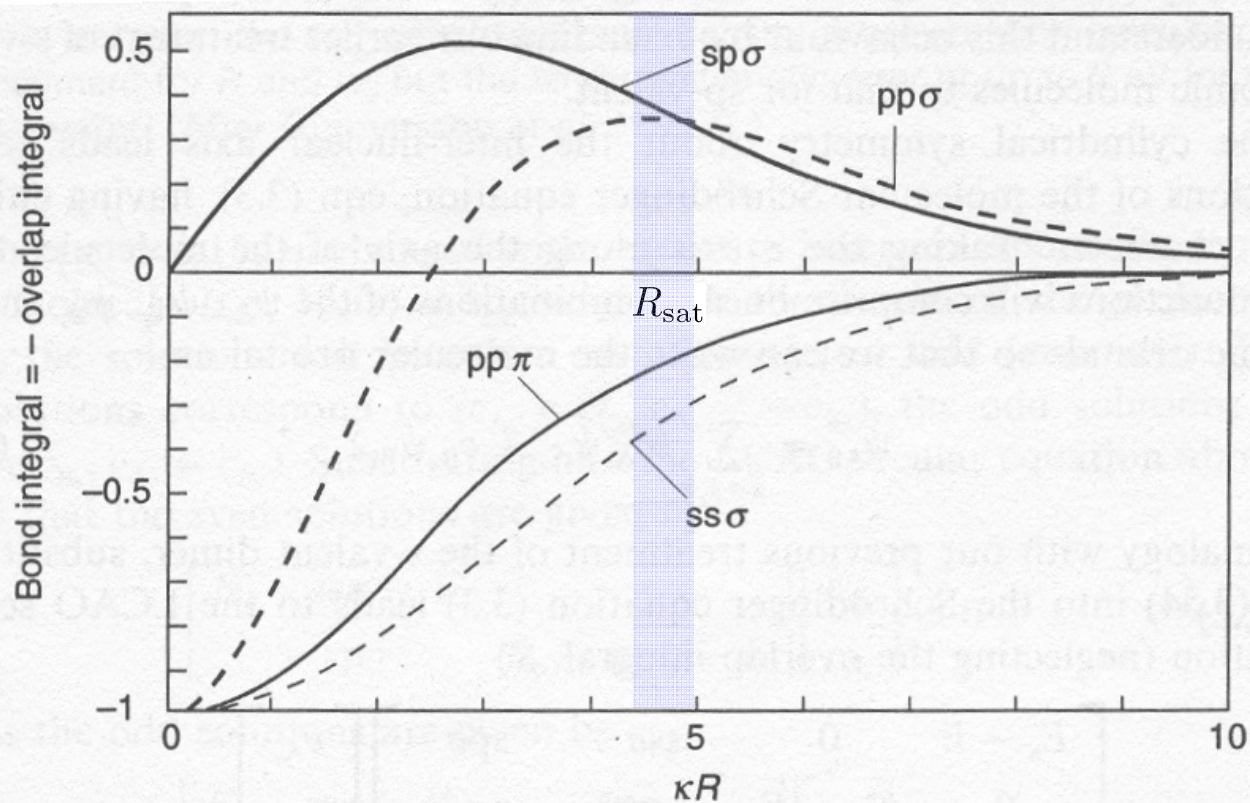
□ Enllaç a dímers de valència sp

Formació d'orbitals moleculars LCAO



Quantificam la força d'enllaç

Integral d'enllaç $h \equiv \int \psi_A V \psi_B d^3r \approx - \int \psi_A \psi_B d^3r \equiv -I$ **Integral de solapament**



$ss\sigma$ i $pp\pi$ negatius
 $pp\sigma$ canvia de signe
 $pp\sigma$ i $sp\sigma$ saturen

A la R_{sat} :

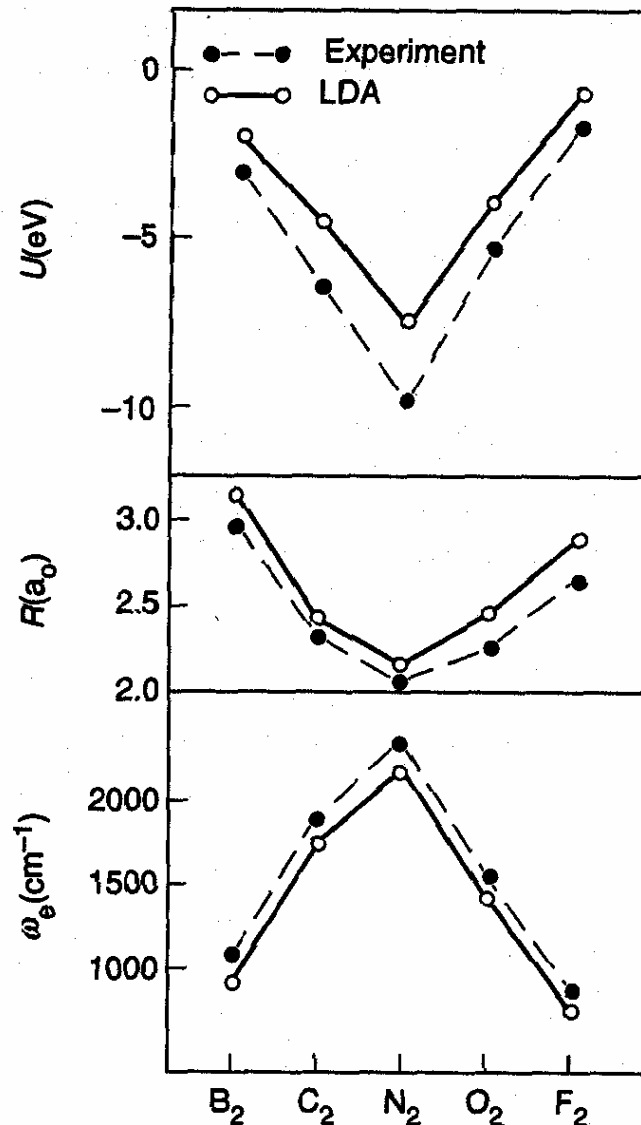
$$pp\sigma \approx sp\sigma \approx |ss\sigma|$$

$$|pp\pi| \approx \frac{1}{2}|ss\sigma|$$

Fig. 3.11 The bond integrals $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$, and $pp\pi$ as a function of κR where κ^2 is the magnitude of the appropriate valence energy level and R is the internuclear separation (see eqs (3.48)–(3.51) and the text for details).

Dímers sp

Experiment



Energia de lligam

N₂ és la més

lligada

Separació

compacta

Vibració

rígida

Configuració d'àtom aïllat

s²p s²p² s²p³ s²p⁴ s²p⁵

Orbitals moleculars σ

Combinació lineal dels atòmics

s centrats a A i B : ψ_{As} i ψ_{Bs}

p amb $m = 0$ centrats a A i B : ψ_{Az} i ψ_{Bz}

$$\Phi_{AB} = \sum_{\alpha=s,z} C_{A\alpha} \psi_{A\alpha} + C_{B\alpha} \psi_{B\alpha}$$

Equació de valors propis a la base LCAO

$$[\mathcal{H} - E]\Phi_{AB} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{c} As \\ Az \\ Bs \\ Bz \end{array} \left(\begin{array}{cccc} As & Az & Bs & Bz \\ \hline E_s - E & 0 & ss\sigma & sp\sigma \\ 0 & E_p - E & -sp\sigma & pp\sigma \\ ss\sigma & -sp\sigma & E_s - E & 0 \\ sp\sigma & pp\sigma & 0 & E_p - E \end{array} \right) \begin{pmatrix} C_{As} \\ C_{Az} \\ C_{Bs} \\ C_{Bz} \end{pmatrix} = 0$$

Dues classes de solucions per paritat

gerade $C_{As} = C_{Bs}$ $C_{Az} = -C_{Bz}$

$$\begin{pmatrix} E_s + ss\sigma - E & -sp\sigma \\ -sp\sigma & E_p - pp\sigma - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{As} \\ C_{Az} \end{pmatrix} = 0$$

ungerade $C_{As} = -C_{Bs}$ $C_{Az} = C_{Bz}$

$$\begin{pmatrix} E_s - ss\sigma - E & sp\sigma \\ sp\sigma & E_p + pp\sigma - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{As} \\ C_{Az} \end{pmatrix} = 0$$

Aproximació $pp\sigma \approx sp\sigma \approx -ss\sigma \equiv -h \quad (h < 0)$

$$E_g = \bar{E} - |h| \pm \frac{1}{2} [4h^2 + (\Delta E_{sp})^2]^{1/2}$$

$$E_u = \bar{E} + |h| \pm \frac{1}{2} [4h^2 + (\Delta E_{sp})^2]^{1/2}$$

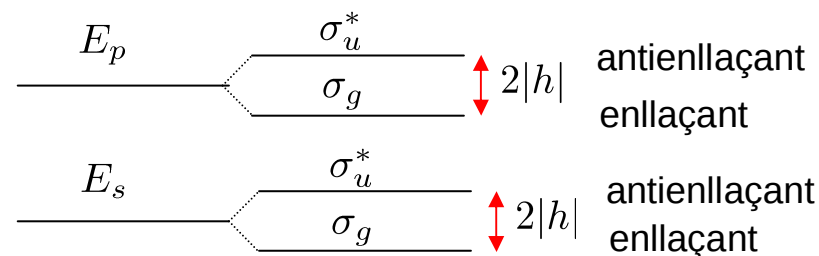
$$\bar{E} = \frac{E_S + E_P}{2}$$

$$\Delta E_{sp} = E_p - E_s$$

(i) Límit de gran separació $\frac{\Delta E_{sp}}{|h|} \rightarrow \infty$

$$E_g = \begin{cases} E_s - |h| \\ E_p - |h| \end{cases}$$

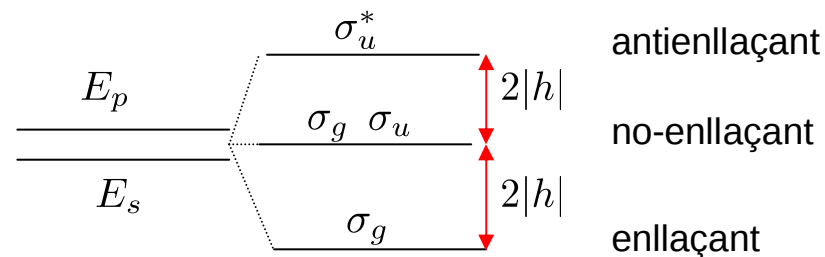
$$E_u = \begin{cases} E_s + |h| \\ E_p + |h| \end{cases}$$



(ii) Límit de petita separació $\frac{\Delta E_{sp}}{|h|} \rightarrow 0$ Hibridació

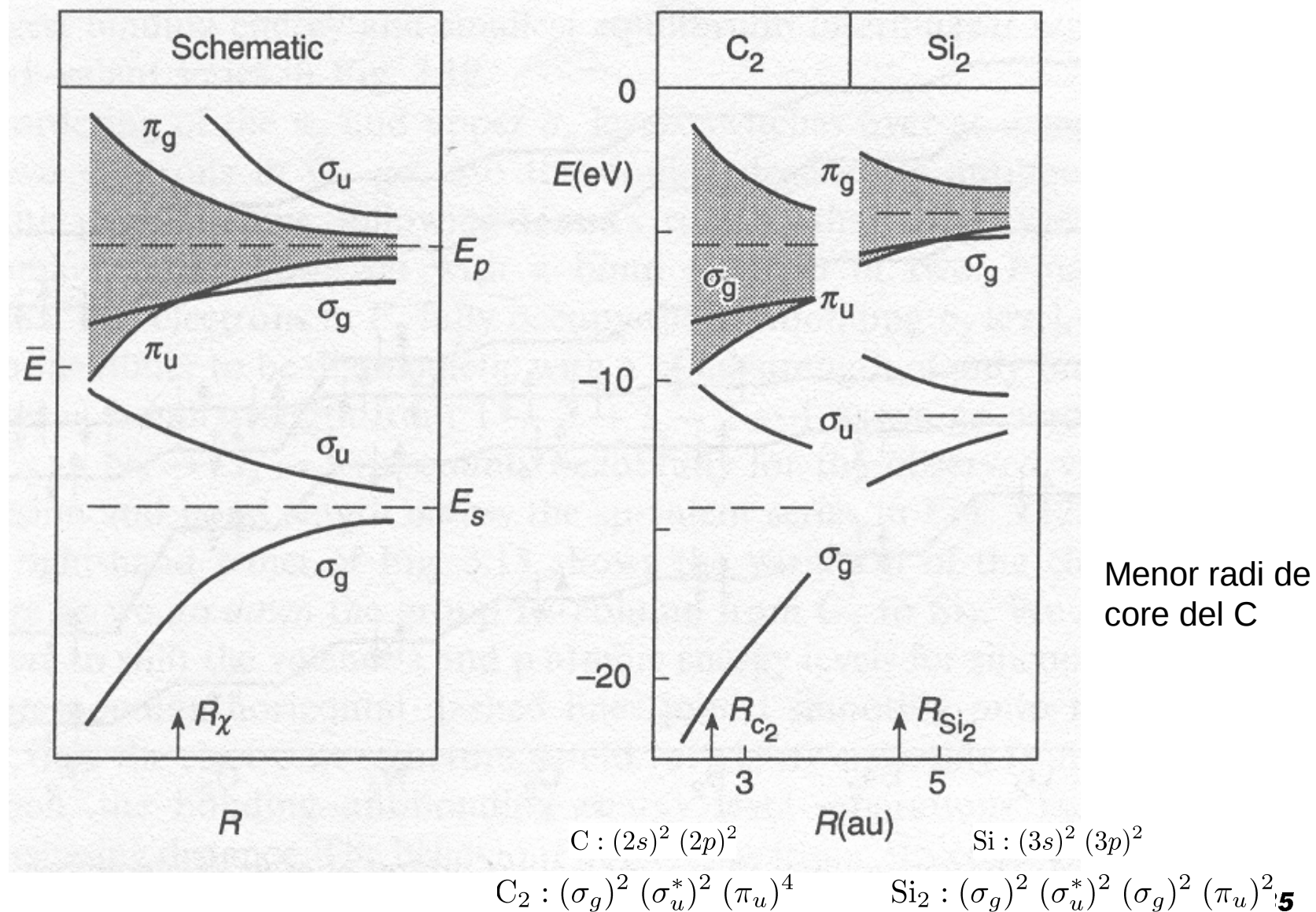
$$E_g = \begin{cases} \bar{E} - 2|h| \\ \bar{E} \end{cases}$$

$$E_u = \begin{cases} \bar{E} \\ \bar{E} + 2|h| \end{cases}$$

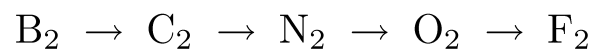


Es pot repetir el tractament per als orbitals π (exercici)

Evolució amb R



Força de lligams: nombre de parelles d'electrons en estats enllaçants menys nombre de parelles en estats antienllaçants



1 2 3 2 1

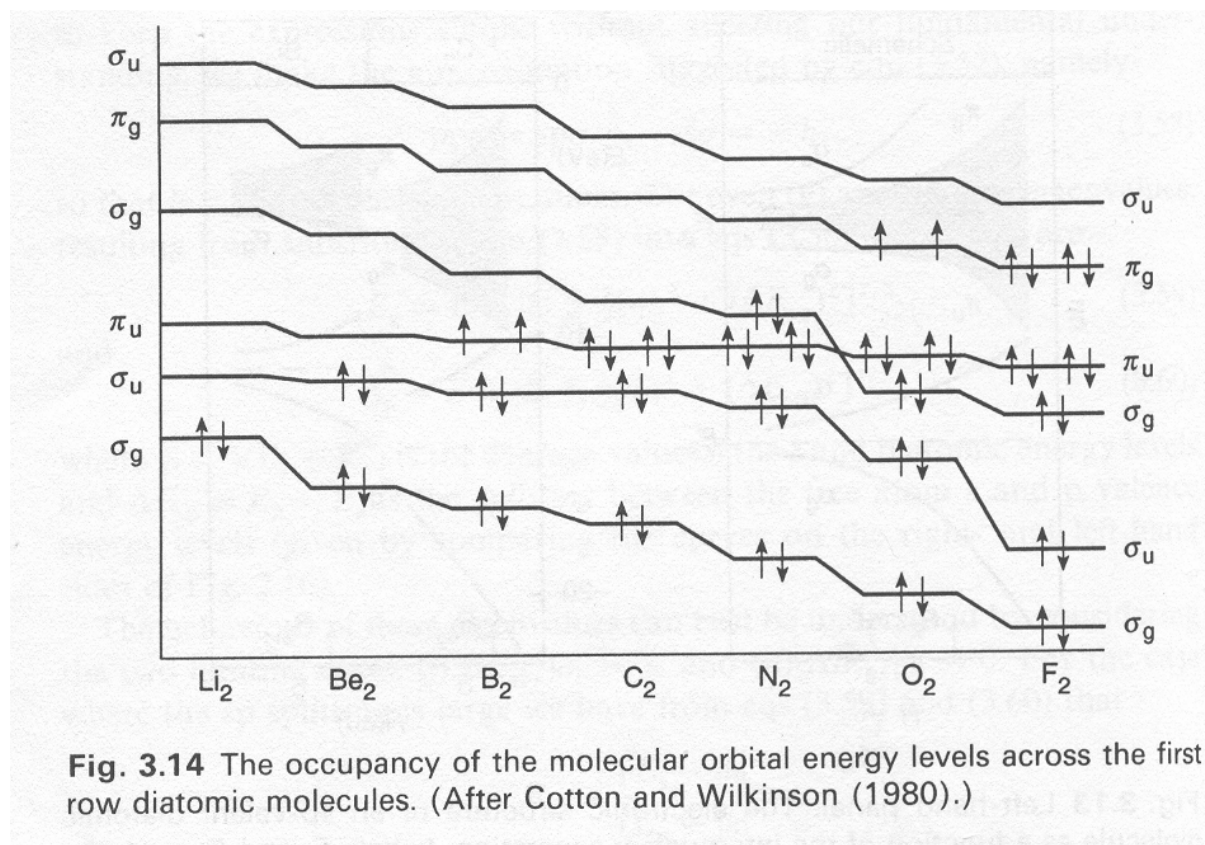


Fig. 3.14 The occupancy of the molecular orbital energy levels across the first row diatomic molecules. (After Cotton and Wilkinson (1980).)

Explica l'observació experimental de la particular estabilitat de N_2

Hibridació dels orbitals atòmics

Els nivells s i p atòmics es mesclen quan acostam els nuclis

Orbital molecular σ_g més lligat: $\Phi_{AB} = \sum_{\alpha=s,z} C_{A\alpha}\psi_{A\alpha} + C_{B\alpha}\psi_{B\alpha}$

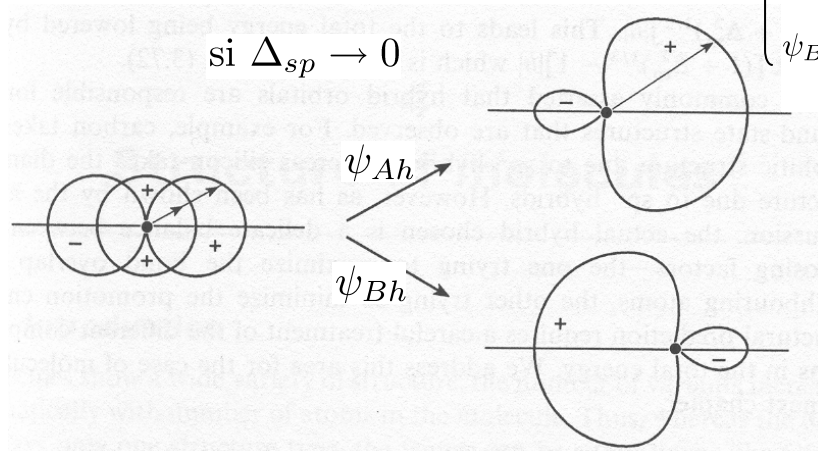
$$C_{As} = C_{Bs} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\Delta_{sp}}{\sqrt{1 + \Delta_{sp}^2}} \right)^{1/2} \quad \Delta_{sp} = \frac{\Delta E_{sp}}{2|h|}$$

$$C_{Az} = -C_{Bz} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\Delta_{sp}}{\sqrt{1 + \Delta_{sp}^2}} \right)^{1/2}$$

Reescrivim

$$\Phi_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{Ah} + \psi_{Bh})$$

Orbitals atòmics híbrids



$$\begin{cases} \psi_{Ah} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\Delta_{sp}}{\sqrt{1 + \Delta_{sp}^2}} \right)^{1/2} \psi_{As} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\Delta_{sp}}{\sqrt{1 + \Delta_{sp}^2}} \right)^{1/2} \psi_{Az} \\ \psi_{Bh} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\Delta_{sp}}{\sqrt{1 + \Delta_{sp}^2}} \right)^{1/2} \psi_{Bs} - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\Delta_{sp}}{\sqrt{1 + \Delta_{sp}^2}} \right)^{1/2} \psi_{Bz} \end{cases}$$

“fracció de caràcter s” $\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta_{sp}}{\sqrt{1 + \Delta_{sp}^2}} \right) = \begin{cases} 0.5 & \text{si } \Delta_{sp} \rightarrow 0 \\ 1 & \text{si } \Delta_{sp} \rightarrow \infty \end{cases}$

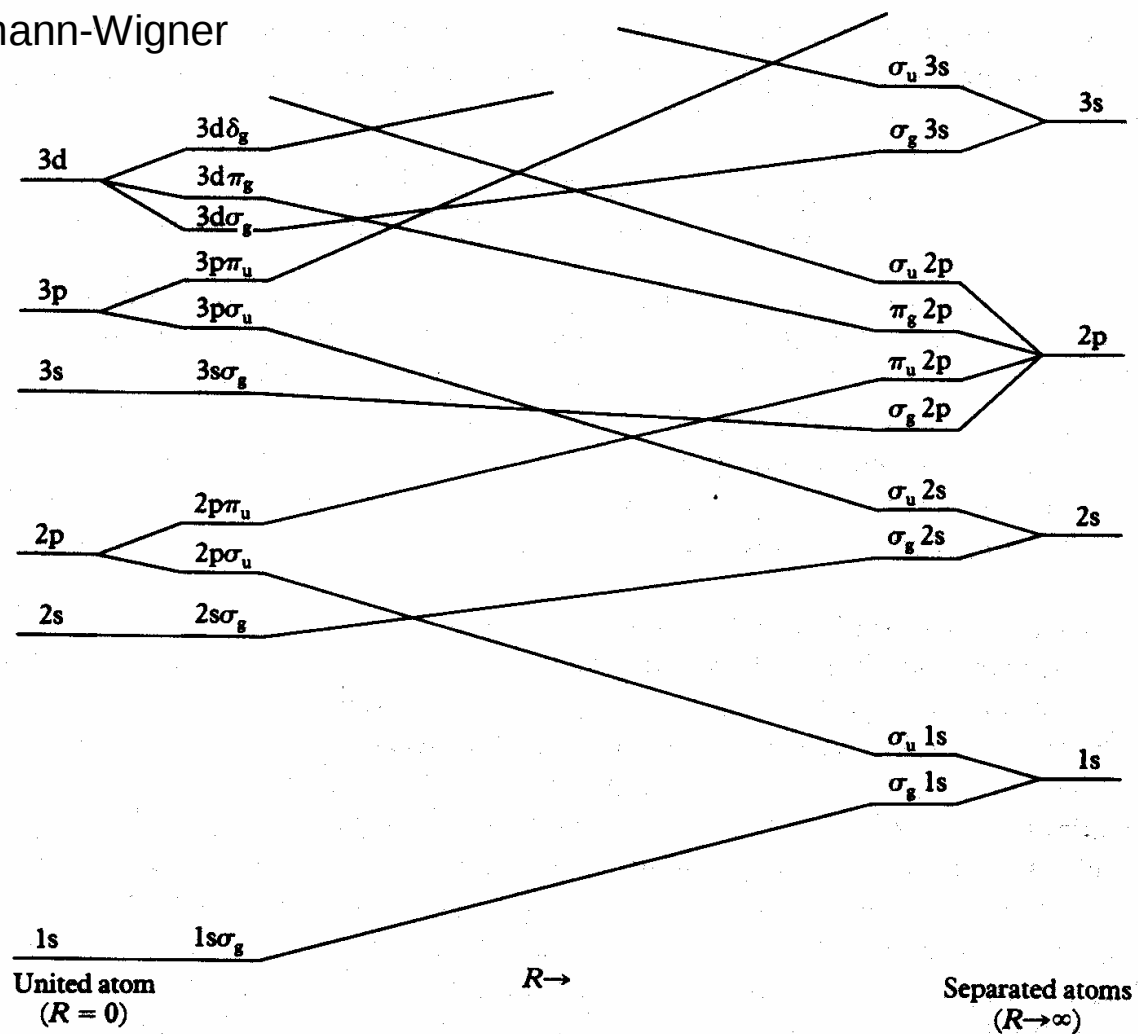
Guany d'energia molecular

VS

Penalització d'energia atòmica

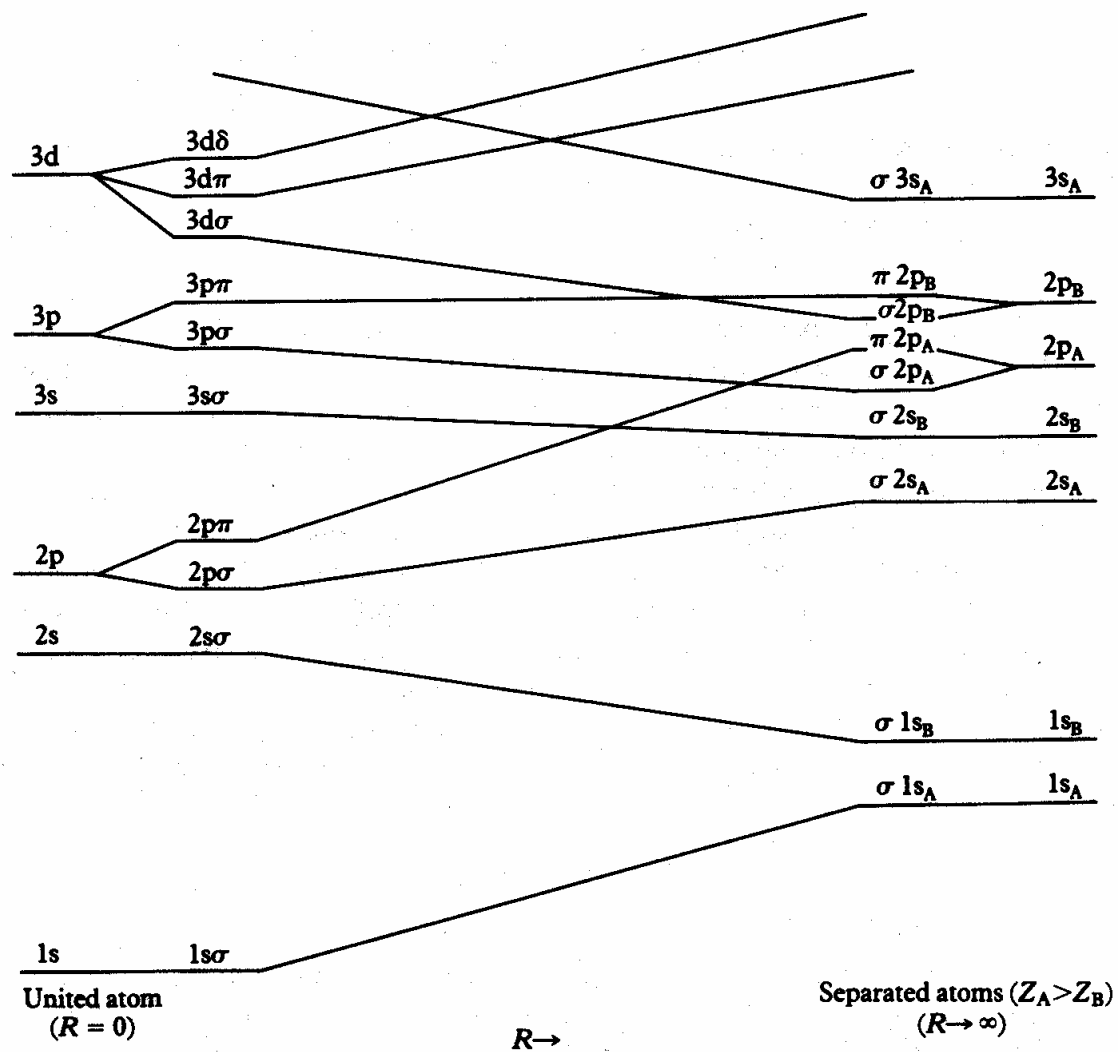
Diagrames de correlació de nivells

Regla de von Neumann-Wigner
homonuclear



9.15 A diagram showing the correlation between united atom and separated atom states for homonuclear diatomic molecules. The diagram is not to scale and the actual energies of the united and separated atoms vary from molecule to molecule.

heteronuclears



9.16 A correlation diagram for heteronuclear diatomic molecules. As in Fig. 9.15, the diagram is not to scale and the actual energies vary from molecule to molecule.

Exercicis

10.1- Suposar una molècula diatòmica homonuclear.

a) Considerar la següent combinació lineal d'orbitals atòmics (LCAO)

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{210}(\mathbf{r}_A) - \psi_{210}(\mathbf{r}_B)] ,$$

on $\mathbf{r}_A$ i $\mathbf{r}_B$ són les distàncies al nuclis A i B , respectivament, i $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r})$ és el corresponent orbital atòmic. Quin orbital molecular (MO) representa?

b) Suposar l'estat de dos electrons a la molècula donat per

$$\Phi(1)\Phi(2)\chi_{00}(1,2) .$$

Quines són les seves simetries i el corresponent símbol espectroscòpic?

10.2- Analitzar els orbitals moleculars π formats a molècules diatòmiques homonuclears d'àtoms de valència $(2s)(2p)$ de manera anàloga a l'anàlisi realitzada a classe per a orbitals σ .

10.3- Obtenir les energies dels orbitals moleculars σ i π per al dímer O_2 . Suposar la distància interatòmica $R = 2.3$ au, els nivells atòmics d'energies $E_s = -29.1$ eV, $E_p = -14.1$ eV i els elements de matriu de Harrison, en unitats atòmiques,

$$(ss\sigma, pp\sigma, sp\sigma, pp\pi) = (-2.80, 6.48, 3.68, -1.62) \frac{1}{2R^2} ,$$

de la matriu LCAO. Mostrar que l'espín electrònic és 1 donat que el nivell superior és un orbital π_g doblement degenerat ocupat per dos electrons amb espins paral·lels (regla de Hund). Utilitzar les aproximacions de classe.