

Ecuación de Schrödinger molecular, Born-Oppenheimer

Empezamos con un Hamiltoniano referido al centro de masas y sin considerar el movimiento de traslación molecular y no relativista (en u.a.):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{T} = - \sum_{\mu}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2$$

$$\hat{V} = \sum_j^{n_n} \sum_{k < j}^{n_n} \frac{Z_k Z_j}{r_{kj}} - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\nu}^{n_e} \sum_{\mu < \nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

donde los índices μ, ν se refieren a los electrones y k, j a los núcleos. La ecuación de Schrödinger molecular será:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{q}_{\mu}, \mathbf{q}_k) = E\psi(\mathbf{q}_{\mu}, \mathbf{q}_k)$$

donde \mathbf{q}_{μ} y \mathbf{q}_k simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. Para los átomos suponíamos el centro de masas del sistema en el núcleo como origen de coordenadas.

Para las moléculas hacemos una aproximación similar llamada **Born Oppenheimer**. Aquí los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones y podemos suponer que los electrones se mueven en un campo estático debido a los núcleos. Ahora que consideramos los núcleos fijos podemos simplificar el Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{\mu}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\nu}^{n_e} \sum_{\mu < \nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

$$\psi(\mathbf{q}_{\mu}, \mathbf{q}_k) \approx \psi_{el}(\mathbf{q}_{\mu}; \mathbf{q}_k) \cdot \psi_{nuc}(\mathbf{q}_k)$$

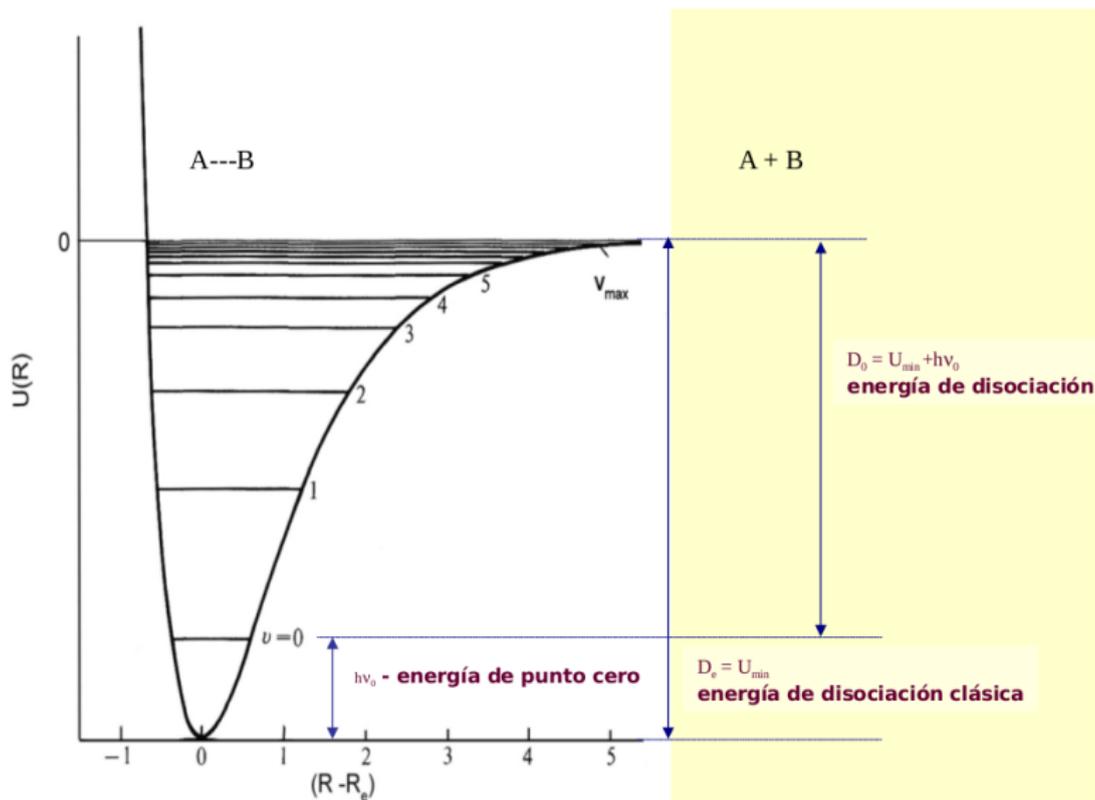
$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\mathbf{q}_{\mu}; \mathbf{q}_k) = E_{el}(\mathbf{q}_k)\psi_{el}(\mathbf{q}_{\mu}; \mathbf{q}_k)$$

$$U(\mathbf{q}_k) = E_{el}(\mathbf{q}_k) + \sum_j^{n_n} \sum_{k < j}^{n_n} \frac{Z_k Z_j}{r_{kj}}$$

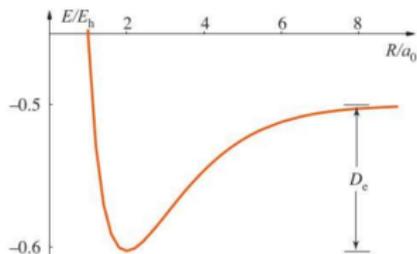
siendo $U(\mathbf{q}_k)$ la curva de energía potencial en diatómicas o superficie de energía potencial en poliatómicas

Teoría de Orbitales Moleculares I

Curva de energía potencial, Born-Oppenheimer



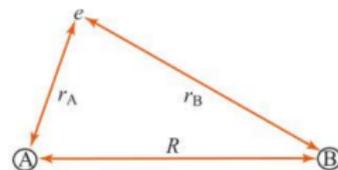
la molécula más simple: H_2^+



La curva de la figura se obtiene representando $U(R)$ frente a la distancia internuclear R . El mínimo de esta curva se denomina distancia internuclear de equilibrio R_e , mientras que la diferencia entre el límite de $U(R)$ y su valor para R_e se denomina energía de disociación de equilibrio o D_e : $D_e = U(\infty) - U(R_e)$

Experimentalmente se obtiene la energía de disociación desde el nivel vibracional $v = 0$ llamada D_0 , que es menor que el valor de D_e , como la energía del punto cero está $\frac{1}{2}h\nu$ por encima del mínimo de la curva:

$$D_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu$$



$$\hat{H} = -\frac{\nabla_r^2}{2} - \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \frac{\nabla_B^2}{2M_B} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$$

Aquí aplicamos la aproximación Born-Oppenheimer y simplificamos el Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\nabla_r^2}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \cancel{\frac{1}{R}}$$

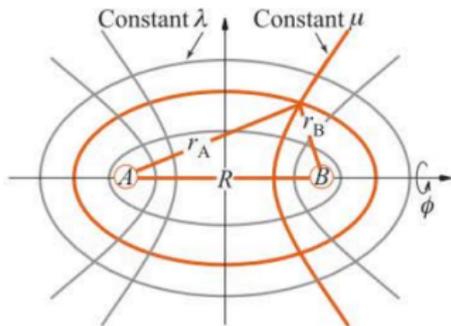
Aquí la ecuación de Schrödinger electrónica puede resolverse para cada valor de R y a la correspondiente energía electrónica se le suma la repulsión nuclear (que es **constante** dado que hemos fijado el valor de R) y a esto se le llama curva de energía potencial $U(R) = E_{el} + \frac{1}{R}$. De esta forma:

Teoría de Orbitales Moleculares I

la molécula más simple: H_2^+

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = U(R)\psi_{el}$$

Esta ecuación no es separable en coordenadas esféricas pero es posible la separación de variables en coordenadas confocales elípticas,



$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \mu = \frac{r_A - r_B}{R}$$

La coordenada ϕ es el ángulo de rotación del electrón en torno al eje internuclear (z). Los rangos de estas coordenadas son:

$$0 \leq \phi \leq 2\pi, \quad 1 \leq \lambda \leq \infty, \quad -1 \leq \mu \leq 1$$

Para obtener la ecuación de Schrödinger en estas coordenadas es necesario expresar ∇^2 en estas coordenadas (que no nos molestamos en incluir aquí), con esto se pueden separar las variables de la ecuación de Schrödinger y la solución para la función de onda electrónica es:

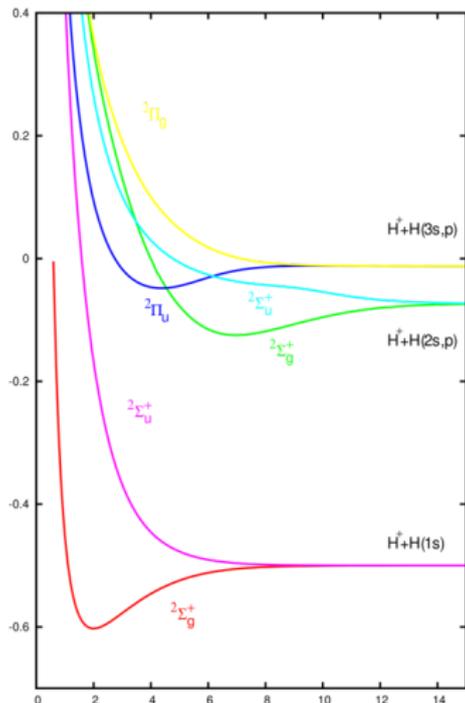
$$\psi_{el} = L(\lambda)M(\mu)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Se obtienen dos ecuaciones diferenciales una para $L(\lambda)$ cuya solución es una serie infinita y otra para $M(\mu)$ que finalmente hay que calcular numéricamente para cada valor de R para cada estado electrónico. Además del número cuántico m , las funciones de onda del H_2^+ tienen otros números cuánticos n_λ y n_μ que dan el número de nodos de las funciones $L(\lambda)$ y $M(\mu)$.

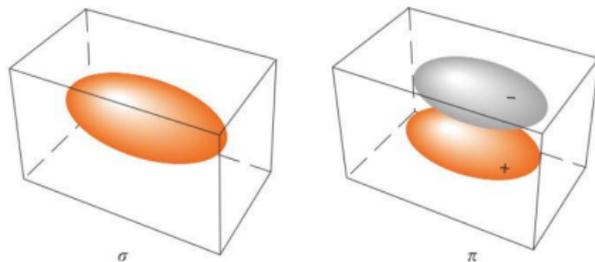
orbitales moleculares H_2^+

$\lambda = m $	0	1	2	3	4
Símbolo	σ	π	δ	ϕ	γ

la molécula más simple: H_2^+



Como puede verse en la figura, además podemos clasificar los estados electrónicos del H_2^+ mediante su paridad g (par) o u (impar) con respecto a la inversión en el origen. En la siguiente figura se pueden ver los orbitales sigma y pi del H_2^+ :



Hemos podido apreciar que, incluso para la molécula más simple H_2^+ las soluciones de la ecuación de Schrödinger son extremadamente complicadas (ni siquiera hemos puesto aquí la solución completa por ser muy complicada). Si queremos intentar moléculas más complicadas debemos volver a hacer **aproximaciones**.

Combinación lineal de orbitales atómicos: LCAO

Lo primero que se nos viene a la cabeza es que la forma de los orbitales anteriores σ y π se parecen a la suma de orbitales atómicos de los dos Hidrógenos. Por tanto podemos usar una función de onda electrónica de prueba que sea:

$$\psi_{el}(r) = c_1 \cdot 1s_A(r) + c_2 \cdot 1s_B(r)$$

donde c_1 y c_2 son constantes, podemos decir que $\psi_{el}(r)$ es un orbital molecular (MO) mientras que las funciones $1s_A(r)$ y $1s_B(r)$ son orbitales atómicos (AO) de los átomos de Hidrógeno individuales. Este procedimiento se denomina *combinación lineal de orbitales atómicos o aproximación LCAO*.

LCAO

$$\psi_j = \sum_i^{nfb} c_{ij} \varphi_i$$

En general, todo consiste en obtener los mejores valores de c_1 y c_2 y que además lo podamos lograr para moléculas más complicadas. Para lograrlo usaremos el método variacional. Con este método podemos comparar dos funciones de onda diferentes y sabremos cuál es más próxima al estado fundamental (la que tenga menor energía será la mejor ya que ambas son un límite superior a la energía exacta). En segundo lugar sabemos que los mejores parámetros serán los que minimicen la energía. Por tanto:

$$\langle E(\mathbf{c}) \rangle = \frac{\int \psi[\mathbf{c}]^* \hat{H} \psi[\mathbf{c}] d\tau}{\int \psi[\mathbf{c}]^* \psi[\mathbf{c}] d\tau}$$

Minimizando la energía respecto de los parámetros:

$$\frac{\partial \langle E(\mathbf{c}) \rangle}{\partial c_i} = \frac{\partial}{\partial c_i} \frac{\int \psi[\mathbf{c}]^* \hat{H} \psi[\mathbf{c}] d\tau}{\int \psi[\mathbf{c}]^* \psi[\mathbf{c}] d\tau} = 0$$

Teoría de Orbitales Moleculares I

LCAO para el H_2^+

Vamos a aplicar el método variacional a la función LCAO del H_2^+ :

$$\begin{aligned}\int \psi[\mathbf{c}]^* \hat{H} \psi[\mathbf{c}] d\tau &= \int (c_1 1s_A + c_2 1s_B)^* \hat{H} (c_1 1s_A + c_2 1s_B) d\tau \\ &= c_1^* c_1 \underbrace{\int 1s_A \hat{H} 1s_A d\tau}_{=H_{11}} + c_1^* c_2 \underbrace{\int 1s_A \hat{H} 1s_B d\tau}_{=H_{12}} + \\ &\quad + c_2^* c_1 \underbrace{\int 1s_B \hat{H} 1s_A d\tau}_{=H_{21}} + c_2^* c_2 \underbrace{\int 1s_B \hat{H} 1s_B d\tau}_{=H_{22}} \\ &= c_1^* H_{11} c_1 + c_1^* H_{12} c_2 + c_2^* H_{21} c_1 + c_2^* H_{22} c_2\end{aligned}$$

mientras que la integral de norma da:

$$\begin{aligned}\int \psi[\mathbf{c}]^* \psi[\mathbf{c}] d\tau &= \int (c_1 1s_A + c_2 1s_B)^* (c_1 1s_A + c_2 1s_B) d\tau \\ &= c_1^* c_1 \underbrace{\int 1s_A 1s_A d\tau}_{=S_{11}} + c_1^* c_2 \underbrace{\int 1s_A 1s_B d\tau}_{=S_{12}} + \\ &\quad + c_2^* c_1 \underbrace{\int 1s_B 1s_A d\tau}_{=S_{21}} + c_2^* c_2 \underbrace{\int 1s_B 1s_B d\tau}_{=S_{22}}\end{aligned}$$

$$+ c_2^* c_1 \underbrace{\int 1s_B 1s_A d\tau}_{=S_{21}} + c_2^* c_2 \underbrace{\int 1s_B 1s_B d\tau}_{=S_{22}}$$

$$= c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2$$

entonces el valor medio de la energía será:

$$\langle E(\mathbf{c}) \rangle = \frac{c_1^* H_{11} c_1 + c_1^* H_{12} c_2 + c_2^* H_{21} c_1 + c_2^* H_{22} c_2}{c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2}$$

para obtener una expresión más general no vamos a simplificar esta última ecuación ($S_{11} = S_{22} = 1$). Ahora minimizamos respecto a c_1 y c_2 o respecto a c_1^* y c_2^* ya que tratamos los conjugados complejos como variables independientes:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \langle E(\mathbf{c}) \rangle}{\partial c_1^*} = 0 &= \frac{H_{11} c_1 + H_{12} c_2}{c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2} - \\ &\quad - \frac{c_1^* H_{11} c_1 + c_1^* H_{12} c_2 + c_2^* H_{21} c_1 + c_2^* H_{22} c_2}{(c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2)^2} \cdot \\ &\quad \cdot (S_{11} c_1 + S_{12} c_2)\end{aligned}$$

LCAO para el H_2^+

lo que implica que:

$$0 = (H_{11}c_1 + H_{12}c_2) -$$

$$\frac{c_1^* H_{11} c_1 + c_1^* H_{12} c_2 + c_2^* H_{21} c_1 + c_2^* H_{22} c_2}{c_1^* S_{11} c_1 + c_1^* S_{12} c_2 + c_2^* S_{21} c_1 + c_2^* S_{22} c_2} \cdot (S_{11}c_1 + S_{12}c_2)$$

o finalmente:

$$(H_{11}c_1 + H_{12}c_2) - \langle E \rangle \cdot (S_{11}c_1 + S_{12}c_2) = 0$$

Aplicando el mismo procedimiento para c_2^* se obtiene también:

$$(H_{21}c_1 + H_{22}c_2) - \langle E \rangle \cdot (S_{21}c_1 + S_{22}c_2) = 0$$

Las expresiones anteriores se pueden escribir como operaciones de vectores y matrices:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \langle E \rangle \cdot \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Que se denomina **ecuación generalizada de autovalores**

Esta ecuación sería más reconocible si pensamos en el límite en que los orbitales $1s_A$ y $1s_B$ son ortogonales (cuando los átomos están muy lejos) entonces:

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

entonces la ecuación generalizada de autovalores es:

$$H \cdot c = \langle E \rangle \cdot c$$

ahora tiene la forma de ecuación de autovalores. Vemos que el teorema variacional nos permite pasar del álgebra de operadores al álgebra de matrices. La búsqueda de la energía más baja (estado fundamental) pasa a ser la búsqueda del autovalor más bajo del Hamiltoniano y la búsqueda de los mejores valores de c_1 y c_2 es equivalente a buscar el autovector correspondiente al autovalor más bajo. Es el momento de hacer simplificaciones, como el Hamiltoniano es hermítico y los autovalores son reales, la matriz es simétrica y sus elementos de la diagonal son iguales, también para la matriz de solapamiento, es decir:

Teoría de Orbitales Moleculares I

LCAO para el H_2^+

$$\begin{pmatrix} \epsilon & V_{12} \\ V_{12} & \epsilon \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \langle E \rangle \cdot \begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Esta ecuación puede resolverse con programas como **SAGE**, Mathematica, Maple, Matlab, ... y es conveniente usarlos para los casos más complicados. Este caso es simple y basta algo de intuición para darse cuenta que $c_1 = c_2$:

$$\begin{pmatrix} (\epsilon + V_{12})c_1 \\ (\epsilon + V_{12})c_1 \end{pmatrix} = \langle E \rangle \cdot \begin{pmatrix} (1 + S_{12})c_1 \\ (1 + S_{12})c_1 \end{pmatrix}$$

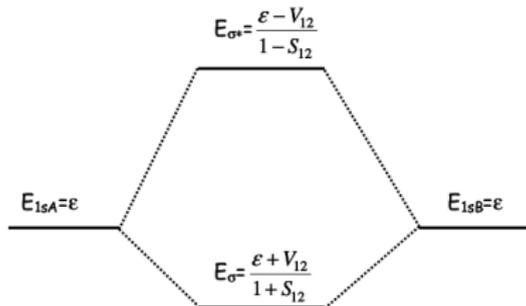
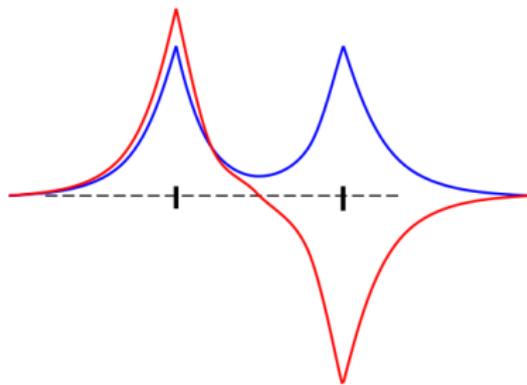
$$\langle E \rangle = \frac{\epsilon + V_{12}}{1 + S_{12}} = E_{\sigma}$$

$$\psi_{\sigma} = c_1 1s_A + c_1 1s_B = c_1 (1s_A + 1s_B)$$

Como el sistema es 2×2 hay dos autovalores posibles, la otra solución es $c_1 = -c_2$, de forma que la solución ahora es:

$$\langle E \rangle = \frac{\epsilon - V_{12}}{1 - S_{12}} = E_{\sigma^*}$$

$$\psi_{\sigma^*} = c_1 1s_A - c_1 1s_B = c_1 (1s_A - 1s_B)$$

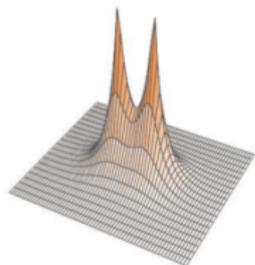


Teoría de Orbitales Moleculares I

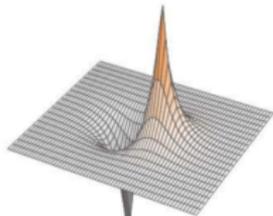
LCAO para el H_2^+

diferencias de densidad electrónica con respecto a las densidades atómicas

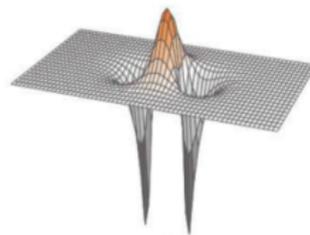
orbitales



ψ_+

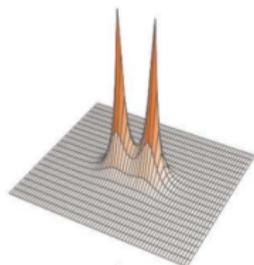


ψ_-

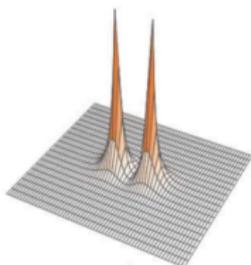


δ_+

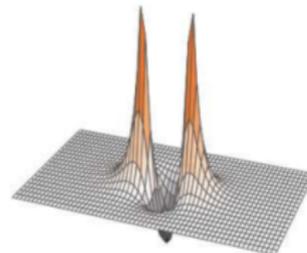
densidad electrónica



ψ_+^2



ψ_-^2



δ_-

Resumen LCAO

Para el caso más simple del H_2^+ hemos visto que usando la aproximación LCAO junto con el método variacional podemos calcular orbitales aproximados. Para generalizar esto a más electrones partimos del modelo de partícula independiente aplicado a átomos y construimos funciones de onda antisimétricas y calculamos la energía aproximada. Los pasos son los siguientes:

- 1 **Definimos una base de orbitales atómicos.** En el caso del H_2^+ hemos usado los orbitales 1s de ambos Hidrógenos. El número de orbitales atómicos de partida determina la dimensión de nuestro vector **orbital molecular**. En general:

$$\psi_j = \sum_i^{nfb} c_{ij} \varphi_i$$

El orbital molecular es un vector columna j de los coeficientes

- 2 **Calculamos las representaciones matriciales relevantes.** Las matrices del Hamiltoniano (**H**) y Solapamiento (**S**) serán matrices $N \times N$:

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1N} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{N1} & S_{N2} & \cdots & S_{NN} \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix}$$

- 3 **Resolvemos la ecuación generalizada de autovalores.**

$$H \cdot c = \langle E \rangle \cdot S \cdot c$$

En general, se obtendrán N orbitales moleculares (vectores columna) a partir de una base de N orbitales atómicos

Resumen LCAO

- 4 **Ocupamos los orbitales usando un diagrama de barras.** Para moléculas se construye un determinante ($N \times N$) de orbitales moleculares de la forma:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(1) & \psi_{1\beta}(1) & \cdots & \psi_{N\beta}(1) \\ \psi_{1\alpha}(2) & \psi_{1\beta}(2) & \cdots & \psi_{N\beta}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{1\alpha}(N) & \psi_{1\beta}(N) & \cdots & \psi_{N\beta}(N) \end{vmatrix}$$

por ejemplo, para un diagrama de barras:



le corresponde el determinante:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \sigma_{1s\alpha}(1) & \sigma_{1s\beta}(1) & \cdots & \sigma_{2s\alpha}(1) \\ \sigma_{1s\alpha}(2) & \sigma_{1s\beta}(2) & \cdots & \sigma_{2s\alpha}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{1s\alpha}(N) & \sigma_{1s\beta}(N) & \cdots & \sigma_{2s\alpha}(N) \end{vmatrix}$$

donde toda la información que necesitamos para construir el determinante está en el diagrama de barras

- 5 **Calculamos la Energía.** Usando el modelo de partícula independiente:

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_i^N E_i^{(0)} + \sum_{i < j}^N \tilde{J}_{ij} - \tilde{K}_{ij}$$

donde las integrales de Coulomb e Intercambio se calculan entre orbitales moleculares en lugar de orbitales atómicos.

Más tarde veremos que hay métodos de cálculo de orbitales moleculares más elaborados que la aproximación de partícula independiente, para obtener la energía.