

Estructura electrónica de átomos y moléculas

Rubicelia Vargas y Jorge Garza

Departamento de Química
Área de Fisicoquímica Teórica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Agosto de 2014



1 La mecánica clásica y la mecánica cuántica

- 1 La mecánica clásica y la mecánica cuántica
- 2 La ecuación de Schrödinger
 - La partícula en una caja

- 1 La mecánica clásica y la mecánica cuántica
- 2 La ecuación de Schrödinger
 - La partícula en una caja
- 3 El átomo de hidrógeno

- 1 La mecánica clásica y la mecánica cuántica
- 2 La ecuación de Schrödinger
 - La partícula en una caja
- 3 El átomo de hidrógeno
- 4 Átomos multielectrónicos
 - Densidad electrónica, estructura de capas y radio atómico
 - Propiedades atómicas: Energía de ionización y la energía orbital. Problemas con la afinidad electrónica

- 1 La mecánica clásica y la mecánica cuántica
- 2 La ecuación de Schrödinger
 - La partícula en una caja
- 3 El átomo de hidrógeno
- 4 Átomos multielectrónicos
 - Densidad electrónica, estructura de capas y radio atómico
 - Propiedades atómicas: Energía de ionización y la energía orbital. Problemas con la afinidad electrónica
- 5 Enlace químico
 - Curva de energía potencial en la molécula H_2
 - Densidad electrónica y el enlace químico. Átomos en moléculas

- 1 La mecánica clásica y la mecánica cuántica
- 2 La ecuación de Schrödinger
 - La partícula en una caja
- 3 El átomo de hidrógeno
- 4 Átomos multielectrónicos
 - Densidad electrónica, estructura de capas y radio atómico
 - Propiedades atómicas: Energía de ionización y la energía orbital. Problemas con la afinidad electrónica
- 5 Enlace químico
 - Curva de energía potencial en la molécula H_2
 - Densidad electrónica y el enlace químico. Átomos en moléculas
- 6 Geometrías moleculares
 - Uso de Avogadro
 - Potencial electrostático

El mundo macroscópico y el mundo microscópico

Las ecuaciones de Newton describen la dinámica de los cuerpos macroscópicos.

$$\vec{F} = m\vec{a} = m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \quad (1)$$

¿Qué significa resolver esta ecuación?

El mundo macroscópico y el mundo microscópico

Las ecuaciones de Newton describen la dinámica de los cuerpos macroscópicos.

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \quad (1)$$

¿Qué significa resolver esta ecuación?

Dada una fuerza, las ecuaciones de Newton deben de ser resueltas

- $F_y = -mg$ (fuerza gravitacional)
- $F_x = -kx$ (Ley de Hook)

A cada fuerza conservativa se le puede asociar un potencial a través de la relación

$$F_x = -\frac{\partial V_x}{\partial x} \quad (2)$$

¿Pueden encontrar el potencial asociado a las fuerzas presentadas anteriormente?

El mundo macroscópico y el mundo microscópico

Existen varios hechos experimentales que no fueron descritos correctamente por la mecánica clásica

- Radiación del cuerpo negro
- Efecto fotoeléctrico
- Espectros atómicos

El mundo macroscópico y el mundo microscópico

Existen varios hechos experimentales que no fueron descritos correctamente por la mecánica clásica

- Radiación del cuerpo negro
- Efecto fotoeléctrico
- Espectros atómicos

Estos experimentos mostraron hechos importantes:

- La energía está cuantizada
- La luz se comporta como partícula (concepto de fotón)
- Las partículas muestran un comportamiento ondulatorio como la luz

$$h = 6.62606896 \times 10^{-34} \text{ J s. Constante de Plack}$$
$$E = h\nu$$

- Define orbitas circulares PERMITIDAS alrededor del núcleo
- Estados estacionarios con energía definida
- Absorción y emisión de fotones
- Trabaja correctamente para sistemas de un electrón
 $E = -\frac{Z^2}{2n^2}$, donde $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

Nacimiento de la mecánica cuántica

Postulación de:

- Comportamiento dual de la materia $\lambda = \frac{h}{p}$ (Louis-Victor de Broglie)
- Ecuación que describa la dinámica del mundo microscópico (Erwin Schrödinger)
 - Toda la información de nuestro sistema microscópico se encuentra en Ψ
 - El cuadrado de la función de onda representa una densidad de probabilidad de encontrar un electrón en cierta región (Niels Bohr)

Nacimiento de la mecánica cuántica

En 1927 Erwin Schrödinger postula que la dinámica del mundo microscópico está descrita por la ecuación

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (3)$$

con

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (4)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (5)$$

Cuando $V \neq V(t)$ entonces se tiene

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (6)$$

Cada observable tiene asociado un operador $x \rightarrow \hat{x}$, $p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

Nacimiento de la mecánica cuántica

Con esta información ya podemos construir al operador hamiltoniano. Para una partícula que se mueve en una dimensión y está ligada a un resorte:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (7)$$

con

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (8)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} kx^2 \quad (9)$$

La partícula en una caja

En este ejemplo de la solución de la ecuación de Schrödinger se tiene un potencial de la forma

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x > 0 \text{ y } x < L \\ \infty & \text{si } x \leq 0 \text{ o } x \geq L \end{cases} \quad (10)$$

Para este caso no existe posibilidad alguna de encontrar a la partícula en la región $x \leq 0$ o $x \geq L$. Con lo que

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0 \quad (11)$$

Con esta información tratemos de resolver la ecuación

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi \quad (12)$$

Después de resolverla, hagamos algunas gráficas en Mathematica.

Átomo de hidrógeno

Este sistema está compuesto por dos partículas; el núcleo con masa m_n , carga Ze que se encuentra en la posición \vec{R} y el electrón con masa m_e , carga $-e$ y que se encuentra en \vec{r}_e . Para este sistema el hamiltoniano que está involucrado tiene la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_e}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)(-e)}{|\vec{R} - \vec{r}_e|} \right) \Psi(\vec{R}, \vec{r}_e) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}_e) \quad (13)$$

Por fortuna, aún cuando el sistema es de dos partículas éste se puede reducir al definir las variables

$$\vec{s} = \vec{R} - \vec{r}_e, \quad (14)$$

y

$$\vec{R}_{cm} = \frac{m_n \vec{R} + m_e \vec{r}_e}{m_n + m_e}, \quad (15)$$

Átomo de hidrógeno

Haciendo uso de estas nuevas variables la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno toma la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_{cm}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{s}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{s}|} \right) \Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{s}) = E\Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{s}) \quad (16)$$

con $M = m_n + m_e$ y $\mu = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e} \approx m_e$.

Átomo de hidrógeno

Haciendo uso de estas nuevas variables la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno toma la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_{cm}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{s}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{s}|} \right) \Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{s}) = E\Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{s}) \quad (16)$$

con $M = m_n + m_e$ y $\mu = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e} \approx m_e$. Así, es natural ver al hamiltoniano como dos contribuciones

$$\left(\hat{H}_{\vec{R}_{cm}} + \hat{H}_{\vec{s}} \right) \Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{s}) = E\Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{s}), \quad (17)$$

con

$$\hat{H}_{\vec{R}_{cm}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_{cm}}^2 \quad (18)$$

y

$$\hat{H}_{\vec{s}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{s}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{s}|}. \quad (19)$$

Átomo de hidrógeno

Esto permite desacoplar la ecuación de Schrödinger al proponer a la función de onda como

$$\Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{s}) = \Phi(\vec{R}_{cm})\psi(\vec{s}). \quad (20)$$

Teniendo que resolver ahora dos ecuaciones diferenciales

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_{cm}}^2 \Phi(\vec{R}_{cm}) = E_{cm} \Phi(\vec{R}_{cm}) \quad (21)$$

y

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{s}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{s}|} \right) \psi(\vec{s}) = E_s \psi(\vec{s}), \quad (22)$$

E_{cm} y E_s son tales que

$$E = E_{cm} + E_s \quad (23)$$

Átomo de hidrógeno

Es conveniente hacer un escalamiento de la variable \vec{s} , así se propone $\vec{s} = \alpha\vec{r}$ para obtener la ecuación diferencial

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu\alpha^2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\alpha|\vec{r}|} \right) \psi(\vec{r}) = E_s \psi(\vec{r}). \quad (24)$$

La α es elegida de tal forma que

$$\frac{\hbar^2}{\mu\alpha^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\alpha} = E_a, \quad (25)$$

con lo que la ecuación diferencial queda de la forma

$$\left(-\frac{E_a}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{E_a}{|\vec{r}|} \right) \psi(\vec{r}) = E_s \psi(\vec{r}), \quad (26)$$

o también

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{|\vec{r}|} \right) \psi(\vec{r}) = (E_s/E_a) \psi(\vec{r}), \quad (27)$$

Átomo de hidrógeno

Definiendo

$$E = E_s/E_a \quad (28)$$

se obtiene

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{|\vec{r}|} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (29)$$

Por conveniencia el laplaciano no se etiqueta que depende de \vec{r}

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{|\vec{r}|} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (30)$$

El valor de α se obtiene de la ecuación 25

$$\alpha = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad (31)$$

Átomo de hidrógeno

Los valores de las constantes físicas involucradas para obtener el valor de α se encuentran en la siguiente tabla

Cantidad física	Valor
ϵ_0	$8.8542 \times 10^{12} \text{ C}^2/(\text{N m}^2)$
m_e	$9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
e	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
\hbar	$1.0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Al sustituir estos valores en la expresión de α se encuentra que

$$\alpha = 5.2918 \times 10^{-11} m \quad (32)$$

Naturalmente, con el valor de α se puede encontrar el valor de E_a ,

$$E_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\alpha} = 4.3598 \times 10^{-18} J. \quad (33)$$

Uso de Unidades Atómicas!!



Átomo de hidrógeno

La solución del átomo de hidrógeno se escribe como un producto de una función que dependa de la parte angular (ϕ, θ) y de la parte radial r ($r = |\vec{r}|$).

Así, la solución de este problema tiene la forma

$$\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (34)$$

$Y_{l,m}(\theta, \phi) \rightarrow$ Armónico esférico.

Con $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$, $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$,
 $m = -l, -l + 1, \dots, 0, 1, 2, \dots, l - 1, l$ y

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \quad (35)$$

Átomo de hidrógeno

La solución del átomo de hidrógeno se escribe como un producto de una función que dependa de la parte angular (ϕ, θ) y de la parte radial r ($r = |\vec{r}|$).

Así, la solución de este problema tiene la forma

$$\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (34)$$

$Y_{l,m}(\theta, \phi) \rightarrow$ Armónico esférico.

Con $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$, $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$,

$m = -l, -l + 1, \dots, 0, 1, 2, \dots, l - 1, l$ y

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \quad (35)$$

Trabajar con Mathematica la solución de la parte angular y radial

Átomos multielectrónicos

Para el caso de un sistema con más de un electrón ya no se tiene una solución analítica y por lo tanto es necesario recurrir a aproximaciones.

Para el caso de un sistema con más de un electrón ya no se tiene una solución analítica y por lo tanto es necesario recurrir a aproximaciones.

Aproximación de Hartree-Fock

Determinante para representar a la función de onda para cumplir con el principio de antisimetría. Para dos electrones:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \omega_1, x_2, y_2, z_2, \omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)\phi(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2) \right) \quad (36)$$

La energía queda en términos de orbitales y la configuración electrónica entre ellos.

Para una configuración electrónica se tiene un valor de la energía del sistema. ¿Cuál elegir?

Átomos multielectrónicos

Para el caso de un sistema con más de un electrón ya no se tiene una solución analítica y por lo tanto es necesario recurrir a aproximaciones.

Aproximación de Hartree-Fock

Determinante para representar a la función de onda para cumplir con el principio de antisimetría. Para dos electrones:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \omega_1, x_2, y_2, z_2, \omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)\phi(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2) \right) \quad (36)$$

La energía queda en términos de orbitales y la configuración electrónica entre ellos.

Para una configuración electrónica se tiene un valor de la energía del sistema. ¿Cuál elegir? La que genere la menor energía.

Átomo de Carbono

Energías orbitales para el átomo de carbono

Energías Orbitales				
	Alfa	Beta	Alfa	Beta
1s	-11.351502	-11.351502	-11.346110	-11.301202
2s	-0.718673	-0.718673	-0.827300	-0.582364
2p	-0.381338	-0.381338	-0.435556	0.049264
2p			-0.435556	0.077652

Energía Total	
Singulete	Triplete
-37.6313312	-37.6899931

Principio de máxima multiplicidad

Analizar ρ y $4\pi r^2\rho$ para el Kr

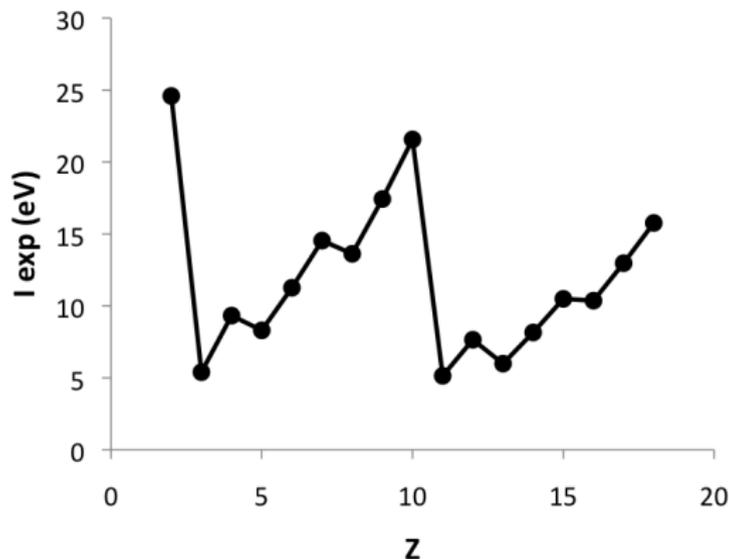
Definición del potencial de ionización

Potencial de ionización

Definición del potencial de ionización
¿Cómo evaluarlo con la mecánica cuántica?

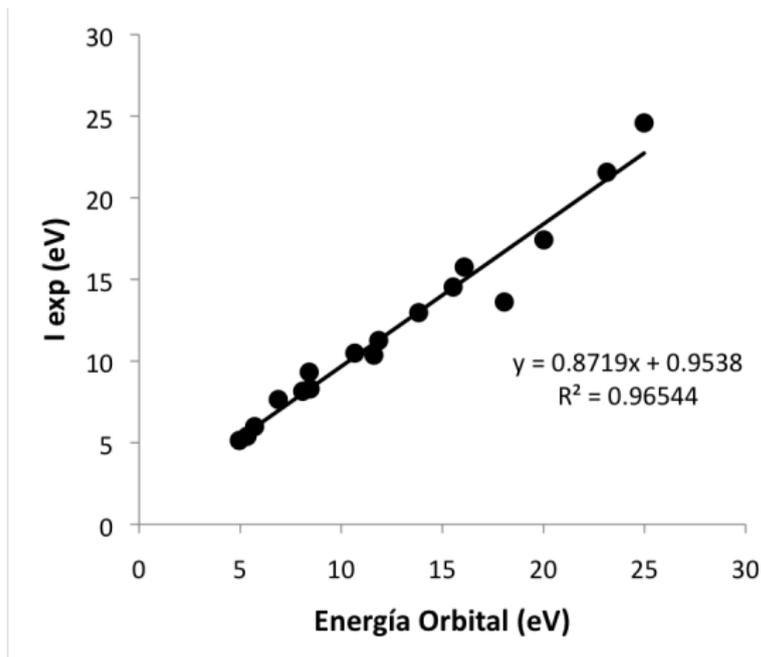
Potencial de ionización

Definición del potencial de ionización
¿Cómo evaluarlo con la mecánica cuántica?



Orbital atómico más alto ocupado

Registrando el valor de la energía del orbital atómico más alto ocupado
Teorema de Koopmans

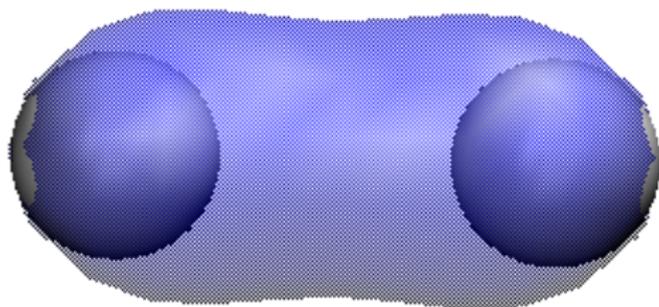


¿Cómo evaluamos la energía de enlace en una molécula?

$$\Delta E = E(\textit{final}) - E(\textit{inicial}) \quad (37)$$

¿Cómo evaluamos la energía de enlace en una molécula?

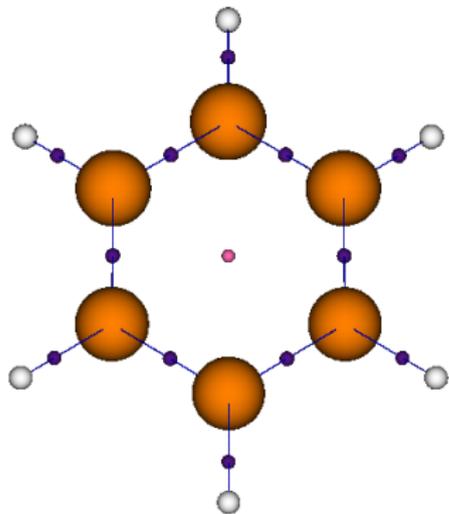
$$\Delta E = E(\textit{final}) - E(\textit{inicial}) \quad (37)$$



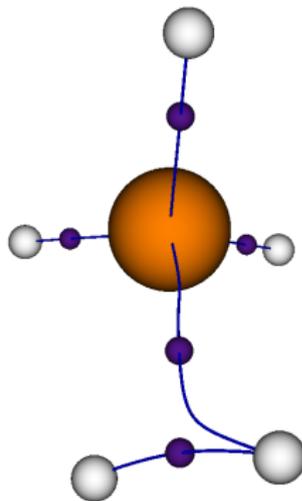
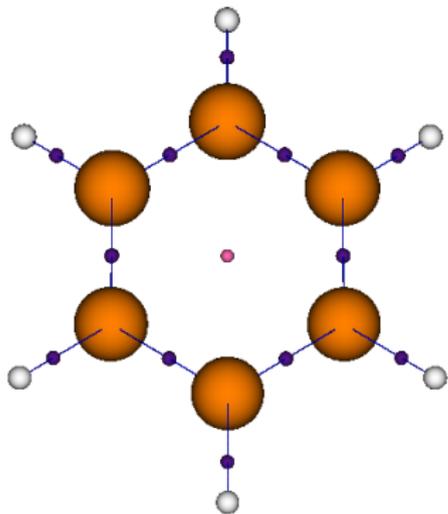
Analizar esta cantidad con varias isosuperficies

Puntos críticos de la densidad electrónica

Teoría de átomos en moléculas



Teoría de átomos en moléculas



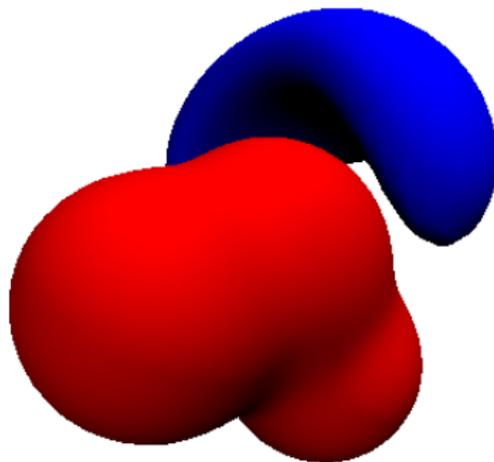
Proceso de optimización

En la molécula H_2 hicimos un proceso de optimización a mano. Pero existen algunos métodos que generan estructuras razonables

Uso de Avogadro

Análisis del potencial electrostático en varios sistemas

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (38)$$



Jorge Garza (jgo@xanum.uam.mx)
<http://www.fqt.izt.uam.mx>