

Capítulo 13. Las moléculas

- 13.1. La aproximación de Born y Oppenheimer
- 13.2. El método de Hartree y Fock molecular
 - 13.2.1. Los tipos de bases
 - 13.2.2. La densidad electrónica y el análisis de población
 - 13.2.3. La solución variacional
 - 13.2.4. Los valores propios
 - 13.2.5. Ejemplo. El ion molecular H_2^+
- 13.3. Los métodos semiempíricos
 - 13.3.1. La aproximación del traslape diferencial cero (ZDO)
 - 13.3.2. El método de traslape diferencial completamente despreciado (CNDO)
 - 13.3.3. El método de Hückel
 - 13.3.4. El método de Hückel extendido
- 13.4. La solución de la ecuación nuclear para una molécula diatómica
- 13.5. La superficie de energía potencial de las moléculas poliatómicas

13. Las moléculas

Una molécula está formada por electrones y núcleos. Para distinguir a unos de otros se usa la notación siguiente. Se emplean índices en minúscula para numerar a los electrones,

$$i, j, \dots = 1, 2, \dots, N, \quad (13.1)$$

mientras que para los núcleos se utilizan índices en mayúscula,

$$A, B, \dots = 1, 2, \dots, M. \quad (13.2)$$

La carga de los electrones es negativa, $-e$, mientras que para los núcleos es positiva, $Z_A e$.

La posición de los electrones se denota con minúscula, \vec{r}_i , y la de los núcleos con mayúscula, \vec{R}_A . Para la masa se sigue la misma distinción, μ representa la masa de un electrón y M_A la de un núcleo.

El hamiltoniano molecular consta de varios términos,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (13.3)$$

la energía cinética de los núcleos,

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A}, \quad (13.4)$$

y de los electrones,

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (13.5)$$

la energía potencial de atracción entre núcleos y electrones,

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{A=1}^M Z_A \sum_{r=1}^N \frac{q^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_r|}, \quad (13.6)$$

de repulsión entre los electrones,

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (13.7)$$

y de repulsión entre los núcleos,

$$\hat{V}_{mm} = \frac{1}{2} \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B q^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (13.8)$$

La función de onda depende de todas las coordenadas, tanto de los electrones como de los núcleos,

$$|\Psi\rangle = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad (13.9)$$

y satisface la ecuación de valores propios de la energía,

$$\hat{H}|\Psi\rangle = W|\Psi\rangle. \quad (13.10)$$

Como en el caso de los átomos polielectrónicos, el hamiltoniano no es separable, por lo que sólo se pueden obtener soluciones aproximadas. En este capítulo se discuten solamente métodos moleculares basados en el uso de un determinante, el método de Hartree y Fock y algunos métodos semiempíricos.

13.1. Aproximación de Born y Oppenheimer

Para reducir un poco la complejidad del problema, se asume la separabilidad entre la parte nuclear y la electrónica. La aproximación de Born y Oppenheimer propone el esquema siguiente,

$$|\Psi\rangle \approx |\Psi_{BO}\rangle = |\Psi_{el}^{BO} \Phi_n\rangle, \quad (13.11)$$

en donde la parte electrónica, Ψ_{el}^{BO} , depende paraméricamente de las coordenadas nucleares y la parte nuclear, Φ_n , no depende explícitamente de las coordenadas electrónicas,

$$\Psi_{el}^{BO} = \Psi_{el}^{BO}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad \Phi_n = \Phi_n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M). \quad (13.12)$$

Adicionalmente, la parte electrónica debe ser función propia del hamiltoniano electrónico,

$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$, para una elección particular de las posiciones nucleares (hamiltoniano de la molécula con los núcleos fijos),

$$\hat{H}_{el} \left| \Psi_{el}^{BO} \right\rangle = \left(\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \right) \left| \Psi_{el}^{BO} \right\rangle = E_{el}^{BO} \left| \Psi_{el}^{BO} \right\rangle. \quad (13.13)$$

Dado que este hamiltoniano electrónico depende paramétricamente de las coordenadas nucleares, $\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_M\}$, sus soluciones, Ψ_{el}^{BO} y E_{el}^{BO} , también dependen de las mismas. Para cada conformación de las posiciones nucleares, la función electrónica debe estar normalizada,

$$\left\langle \Psi_{el}^{BO} \left| \Psi_{el}^{BO} \right\rangle_{el} = 1. \quad (13.14)$$

Si se aplica el hamiltoniano total a la función de la aproximación de Born y Oppenheimer se tiene que

$$\begin{aligned} \hat{H} \left| \Psi_{BO} \right\rangle &= \Phi_n \left| \hat{T}_e \Psi_{el}^{BO} \right\rangle + \Phi_n \left| V_{ne} \Psi_{el}^{BO} \right\rangle + \Phi_n \left| V_{ee} \Psi_{el}^{BO} \right\rangle + \Phi_n \left| V_{nn} \Psi_{el}^{BO} \right\rangle \\ &\quad + \Phi_n \left| \hat{T}_n \Psi_{el}^{BO} \right\rangle - \hbar^2 \sum_A \frac{\nabla_A \Phi_n \cdot \nabla_A \Psi_{el}^{BO}}{M_A} + \left| \hat{T}_n \Phi_n \right\rangle \left| \Psi_{el}^{BO} \right\rangle \\ &= \Phi_n \left| \hat{H}_e \Psi_{el}^{BO} \right\rangle + \Phi_n \left| V_{nn} \Psi_{el}^{BO} \right\rangle + \Phi_n \left| \hat{T}_n \Psi_{el}^{BO} \right\rangle + \left| \hat{T}_n \Phi_n \right\rangle \left| \Psi_{el}^{BO} \right\rangle \\ &\quad - \hbar^2 \sum_A \frac{\nabla_A \Phi_n \cdot \nabla_A \Psi_{el}^{BO}}{M_A} \\ &= \left(E_{el}^{BO} \Phi_n + V_{nn} \Phi_n + \hat{T}_n \Phi_n \right) \left| \Psi_{el}^{BO} \right\rangle + \Phi_n \left| \hat{T}_n \Psi_{el}^{BO} \right\rangle \\ &\quad - \hbar^2 \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A \Phi_n \cdot \nabla_A \Psi_{el}^{BO} \end{aligned} \quad (13.15)$$

Cuando las derivadas de la parte electrónica con respecto a las coordenadas nucleares son pequeñas, $\left| \nabla_A \Psi_{el}^{BO} \right| \ll 1$ y $\left| \nabla_A^2 \Psi_{el}^{BO} \right| \ll 1$, los dos últimos términos de la ecuación (13.15) pueden despreciarse y queda un hamiltoniano nuclear aproximado,

$$\hat{H} \left| \Psi_{BO} \right\rangle \approx \left[\hat{T}_n + V_{nn} + E_{el}^{BO}(\bar{R}_A) \right] \left| \Phi_n \right\rangle \left| \Psi_{el}^{BO} \right\rangle = \hat{H}_n^{BO} \left| \Phi_n \right\rangle \left| \Psi_{el}^{BO} \right\rangle. \quad (13.16)$$

Al proyectar sobre el bra de la parte electrónica, $\left\langle \Psi_{el}^{BO} \right|$, queda una expresión que sólo contiene a la parte nuclear, en la forma de una ecuación de valores propios,

$$\hat{H}_n^{BO} \left| \Phi_n \right\rangle = W^{BO} \left| \Phi_n \right\rangle. \quad (13.17)$$

En este caso, el hamiltoniano nuclear aproximado,

$$\hat{H}_n^{BO} = \hat{T}_n + V_{nn}(\vec{R}_A) + E_{el}^{BO}(\vec{R}_A) = \hat{T}_n + V_n^{BO}(\vec{R}_A), \quad (13.18)$$

es un hamiltoniano efectivo, ya que la energía potencial toma en cuenta en promedio el efecto de la parte electrónica,

$$E_{el}^{BO}(\vec{R}_A) = \left\langle \Psi_{el}^{BO}(\vec{R}_A) \left| \hat{H}_{el}(\vec{R}_A) \right| \Psi_{el}^{BO}(\vec{R}_A) \right\rangle_{el}. \quad (13.19)$$

El potencial efectivo, $V_n^{BO}(\vec{R}_A)$, se denomina la superficie de energía potencial (PES, *Potential Energy Surface*) y depende de todas las posiciones nucleares. Este potencial contiene la repulsión entre los núcleos y la contribución electrónica,

$$V_n^{BO}(\vec{R}_A) = V_{nn}(\vec{R}_A) + E_{el}^{BO}(\vec{R}_A). \quad (13.20)$$

Por lo tanto, para construir la superficie de energía potencial es necesario resolver la ecuación de valores propios de la parte electrónica para cada conformación molecular y sumarle la repulsión entre los núcleos. Una vez que se tiene $V_n^{BO}(\vec{R}_A)$, se resuelve la ecuación de valores propios nuclear. Finalmente, con la función aproximada de la aproximación de Born y Oppenheimer se evalúa la energía molecular,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{BO} | \hat{H} | \Psi_{BO} \rangle &= \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n | \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{H}_{el} | \Psi_{el}^{BO} \Phi_n \rangle \\ &= \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n | \hat{T}_n + V_{nn} + E_{el}^{BO} | \Psi_{el}^{BO} \Phi_n \rangle \\ &= \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n | \Phi_n \hat{T}_n \Psi_{el}^{BO} \rangle - \hbar^2 \sum_A \frac{1}{M_A} \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n | \nabla_A \Phi_n \cdot \nabla_A \Psi_{el}^{BO} \rangle, \\ &\quad + \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n | \Psi_{el}^{BO} (\hat{T}_n + V_{nn} + E_{el}^{BO}) \Phi_n \rangle \end{aligned} \quad (13.21)$$

y despreciando nuevamente los dos primeros términos,

$$\langle \Psi_{BO} | \hat{H} | \Psi_{BO} \rangle \approx \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n | \Psi_{el}^{BO} (\hat{H}_n \Phi_n) \rangle = W_n^{BO}. \quad (13.22)$$

En general, realizar este procedimiento es muy complicado y en la gran mayoría de los casos sólo se resuelve la ecuación de la parte electrónica (aproximación de núcleos fijos).

Para una molécula diatómica ($M=2$), la única coordenada relevante es la separación internuclear, d . En este caso, la superficie de energía potencial es una función de una

variable. La Figura 13.1 muestra una superficie de energía potencial típica de una molécula diatómica.

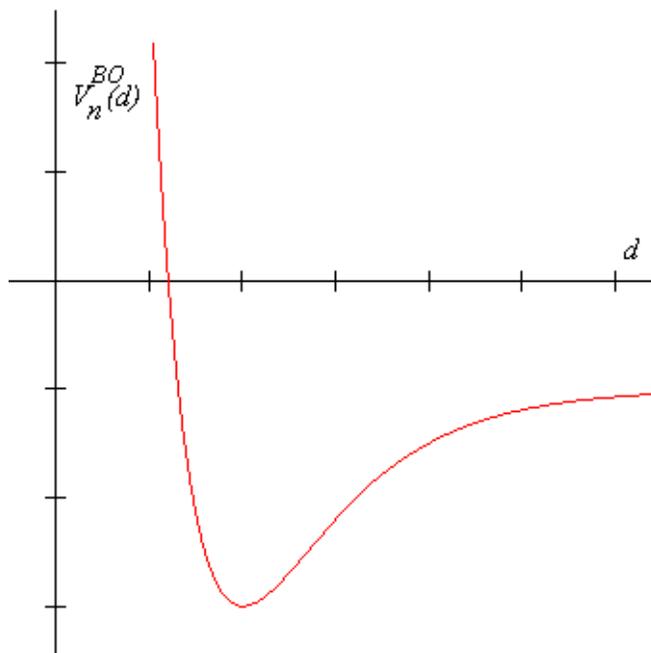


Figura 13.1. La superficie de energía potencial típica de una molécula diatómica.

Para las moléculas con más núcleos, la superficie de energía potencial presenta máximos, mínimos y puntos de silla. Los mínimos representan conformaciones moleculares de equilibrio (conformeros estables), mientras que algunos puntos de silla están asociados con estados de transición.

13.2. El método de Hartree y Fock molecular

En las moléculas, el método de Hartree y Fock presenta una variante. Normalmente no se resuelven las ecuación diferenciales, el problema se transforma en uno algebraico.

En esta variante del método de Hartree y Fock, la función también se aproxima por un determinante de Slater,

$$|\Psi_{el}\rangle \approx |\Psi_{HF}\rangle = |D\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\psi_1 \psi_2, \dots, \psi_N|. \quad (13.23)$$

A las funciones monoeléctricas, ψ_i , se les denomina orbitales moleculares y deben ser ortonormales,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (13.24)$$

Los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de un conjunto de funciones auxiliares, denominadas las funciones de la base y, en muchos casos, simulan a los orbitales atómicos,

$$\psi_i = \sum_{A=1}^M \sum_{j=1}^{n_A} C_{iAj} \phi_{Aj}. \quad (13.25)$$

A este método se le conoce como el método de orbitales moleculares por combinación lineal de orbitales atómicos, LCAO-MO (*Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals*). Al conjunto de funciones auxiliares se le da el nombre de conjunto de base y normalmente se usan índices griegos para denotarlos,

$$\{\chi_\mu\} = \{\phi_{Aj}\}. \quad (13.26)$$

Así, el desarrollo de un orbital molecular se escribe en la forma

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} |\chi_\mu\rangle, \quad (13.27)$$

en donde los coeficientes del desarrollo son ahora las incógnitas del problema. Del mismo modo, la condición de ortogonalidad toma la forma

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu}, \quad (13.28)$$

en donde las integrales de traslape, $S_{\mu\nu}$, están definidas como

$$S_{\mu\nu} \equiv \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle, \quad (13.29)$$

y se agrupan en la matriz de traslape, \tilde{S} .

13.2.1. Los tipos de bases

Existen muchos conjuntos de base, pero se pueden clasificar genéricamente de acuerdo a su tamaño. Una base mínima consiste en una función auxiliar por cada orbital atómico ocupado. Se le llama base de valencia a un conjunto que sólo se usa funciones auxiliares para los orbitales atómicos de valencia. Las bases extendidas son aquellas que contienen

funciones adicionales, ya sea con el número cuántico l más grande, o funciones más dispersas. En ambos casos, las funciones adicionales tienen como objetivo aumentar la flexibilidad del conjunto de base para representar mejor al sistema de estudio.

Por ejemplo, una base mínima para el benceno, C_6H_6 , requiere de una función auxiliar para cada hidrógeno (1s) y 5 funciones para cada carbono (1s, 2s, 2p₋₁, 2p₀, 2p₁). En total, se requieren $n=36$ funciones en este conjunto de base. Desde luego que el conjunto de base debe ser más grande si se desea una precisión mayor.

13.2.2. La densidad electrónica y el análisis de población

Una propiedad que se puede determinar experimentalmente es la densidad electrónica. El valor de esta propiedad depende del lugar en donde se mida, ya que, en general, la densidad se acumula en las regiones cercanas a los núcleos. La densidad electrónica se calcula como un valor promedio,

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi \rangle, \quad (13.30)$$

en donde aparece el operador de la densidad,

$$\hat{\rho}(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (13.31)$$

Este es un operador de un cuerpo y, en la aproximación de Hartree-Fock, la integral toma una forma sencilla,

$$\rho_{HF}(\vec{r}) = \langle D | \hat{\rho}(\vec{r}) | D \rangle = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (13.32)$$

Al utilizar las funciones de base, esta expresión se transforma en

$$\rho_{HF}(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} C_{\mu\nu}^* C_{\nu\mu} \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}), \quad (13.33)$$

en donde la matriz \tilde{P} se denomina la matriz de la densidad y está definida como

$$P_{\mu\nu} \equiv \sum_{i=1}^N C_{\mu i}^* C_{\nu i}. \quad (13.34)$$

Al integrar la densidad electrónica se obtiene el número de electrones de la molécula,

$$N = \int \rho_{HF}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \text{Tr}(\tilde{P}\tilde{S}^T). \quad (13.35)$$

Cuando todas las funciones del conjunto de base están centradas en los átomos de la molécula, es posible asignarle un número de electrones a cada átomo. Sin embargo, este procedimiento es arbitrario y los resultados de esta asignación cambian de una base a otra.

El análisis de población de Mulliken es una propuesta para esta asignación. En este modelo, la suma más externa de la ecuación (13.35) se agrupa por átomo y la suma de cada grupo representa el número de electrones que le corresponden a dicho átomo,

$$N_A \equiv \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}. \quad (13.36)$$

Con esta definición, todos los electrones son asignados a alguno de los átomos de la molécula,

$$\sum_A N_A = N. \quad (13.37)$$

Si ambas sumas se agrupan por átomo, es posible definir un orden de enlace para cada par de átomos en la molécula,

$$BO_{AB} \equiv 2b_{AB} = b_{AB} + b_{BA}, \quad A \neq B, \quad (13.38)$$

en donde

$$b_{AB} \equiv \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}. \quad (13.39)$$

De tal forma que, dentro de este modelo, se puede hablar de electrones no compartidos del átomo A ,

$$N_A^* \equiv b_{AA}. \quad (13.40)$$

Estas cantidades están relacionadas por la ecuación

$$N_A = N_A^* + \sum_{B \neq A} b_{AB} = N_A^* + \sum_{B \neq A} \frac{BO_{AB}}{2}. \quad (13.41)$$

13.2.3. La solución variacional

Para determinar los coeficientes del desarrollo de los orbitales moleculares se usa el método variacional. La energía dentro del método de Hartree y Fock depende de las integrales mono- y bielectrónicas,

$$E_{HF} = \sum_i \varepsilon_i^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} [J_{ij} - K_{ij}]. \quad (13.42)$$

Al sustituir el desarrollo LCAO-OM, en las expresiones para ambos tipos de integrales, se obtiene a la energía como una función de los coeficientes,

$$\begin{aligned} E(C_{\mu i}) &= \sum_{i\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \langle \chi_{\mu} | \hat{h}^{(0)} | \chi_{\nu} \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} q^2 \sum_{ij\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda j}^* C_{\nu i} C_{\sigma j} \left[\langle \chi_{\mu} \chi_{\lambda} | r_{12}^{-1} | \chi_{\nu} \chi_{\sigma} \rangle - \langle \chi_{\lambda} \chi_{\mu} | r_{12}^{-1} | \chi_{\nu} \chi_{\sigma} \rangle \right], \quad (13.43) \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\lambda} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\lambda | \nu\sigma) - (\lambda\mu | \nu\sigma) \right] \end{aligned}$$

en donde aparecen integrales mono- y bielectrónicas que involucran a las funciones auxiliares,

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{(0)} &\equiv \langle \chi_{\mu} | \hat{h}^{(0)} | \chi_{\nu} \rangle, & \hat{h}^{(0)} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A q^2}{|\bar{R}_A - \bar{r}|}, \\ (\mu\lambda | \nu\sigma) &\equiv \langle \chi_{\mu} \chi_{\lambda} | \frac{q^2}{r_{12}} | \chi_{\nu} \chi_{\sigma} \rangle. \end{aligned} \quad (13.44)$$

Los coeficientes de los orbitales moleculares, $\{C_{\mu i}\}$, minimizan a la energía, manteniendo la condición de ortogonalidad,

$$E_{HF} = \min_{\substack{\{C_{\mu i}\} \\ \delta_{ij} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu}}} E(C_{\mu i}). \quad (13.45)$$

Utilizando el método de los multiplicadores indeterminados, se tiene que

$$0 = \frac{\partial}{\partial C_{\gamma k}^*} \left[E(C_{\mu i}) - \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} - \delta_{ij} \right) \right], \quad (13.46)$$

o bien,

$$\frac{\partial E}{\partial C_{\gamma k}^*} = \sum_{ij} \Lambda_{ij} \sum_{\mu\nu} \delta_{\gamma\mu} \delta_{kl} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \sum_{\gamma\nu} S_{\gamma\nu} C_{\nu j} \Lambda_{kj} . \quad (13.47)$$

La derivada de la energía se evalúa en forma directa,

$$\frac{\partial E}{\partial C_{\gamma k}^*} = \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial E}{\partial P_{\alpha\beta}} \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial C_{\gamma k}^*} = \sum_{\beta} \frac{\partial E}{\partial P_{\gamma\beta}} C_{\beta k} = \sum_{\beta} F_{\gamma\beta} C_{\beta k} , \quad (13.48)$$

en donde la matriz de Fock,

$$F_{\gamma\beta} \equiv \frac{\partial E}{\partial P_{\gamma\beta}} = H_{\gamma\beta}^{(0)} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\gamma\lambda|\beta\sigma) - (\lambda\gamma|\beta\sigma) \right] , \quad (13.49)$$

depende de los coeficientes. Así, la ecuación variacional se reduce a

$$\sum_{\beta} F_{\gamma\beta} C_{\beta k} = \sum_{j\beta} S_{\gamma\beta} C_{\beta j} \Lambda_{kj} . \quad (13.50)$$

Si se aplica la transformación unitaria que diagonaliza a la matriz $\tilde{\Lambda}$, $\Lambda_{ij} = \delta_{ij} \varepsilon_i$, se obtienen las ecuaciones de Roothaan,

$$\sum_{\beta} F_{\gamma\beta} C_{\beta k} = \varepsilon_k \sum_{j\beta} \delta_{kj} S_{\gamma\beta} C_{\beta j} = \varepsilon_k \sum_{\beta} S_{\gamma\beta} C_{\beta k} , \quad (13.51)$$

que en notación matricial toman la forma

$$\tilde{F}\tilde{C} = \tilde{S}\tilde{C}\tilde{\Lambda} . \quad (13.52)$$

Esta ecuación se puede transformar en una ecuación de valores propios mediante el procedimiento siguiente. Se define una nueva matriz, $\tilde{s}\tilde{s} = \tilde{S}$. Entonces,

$$\tilde{s}^{-1}\tilde{F}\tilde{C} = \tilde{s}^{-1}\tilde{F}\tilde{s}^{-1}\tilde{s}\tilde{C} = \left(\tilde{s}^{-1}\tilde{F}\tilde{s}^{-1} \right) \left(\tilde{s}\tilde{C} \right) = \tilde{s}^{-1}\tilde{s}\tilde{s}\tilde{C}\tilde{\Lambda} = \left(\tilde{s}\tilde{C} \right) \tilde{\Lambda} , \quad (13.53)$$

o bien,

$$\tilde{F}'\tilde{C}' = \tilde{C}'\tilde{\Lambda} , \quad (13.54)$$

en donde $\tilde{F}' = \tilde{s}^{-1}\tilde{F}\tilde{s}^{-1}$ y $\tilde{C}' = \tilde{s}\tilde{C}$.

Por lo tanto, las ecuaciones de Roothaan se transforman en ecuaciones de valores propios,

$$\sum_{\mu\nu} F'_{\mu\nu} C'_{\nu i} = \varepsilon_i C'_{\mu i}, \quad \tilde{F}' \tilde{C}'_i = \varepsilon_i \tilde{C}'_i. \quad (13.55)$$

Para que exista solución distinta de la trivial es necesario que el determinante del sistema homogéneo sea cero, por lo tanto,

$$|\tilde{F}' - \varepsilon_i \tilde{I}| = 0. \quad (13.56)$$

Al resolver esta ecuación (ecuación secular), se obtienen los valores propios, $\{\varepsilon_i\}$. Para cada valor propio, se resuelve el sistema homogéneo y se obtienen los coeficientes de los orbitales moleculares, $\{\tilde{C}'_i\}$. Normalmente, estos coeficientes se agrupan en la matriz \tilde{C} .

Como la matriz de Fock, $F_{\mu\nu}$, depende de los coeficientes, es necesario resolver por el método de aproximación sucesivas (SCF),

$$C_{\mu k}^{(0)} \rightarrow F_{\mu\nu}^{(0)} \rightarrow C_{\mu k}^{(i)} \rightarrow F_{\mu\nu}^{(i)} \rightarrow \dots. \quad (13.57)$$

Para la aproximación inicial, $C_{\mu k}^{(0)}$, se puede utilizar la solución del problema sin interacción, $\tilde{F} = \tilde{H}^{(0)}$. En este caso, se tiene un sistema lineal,

$$\tilde{H}^{(0)} \tilde{C} = \tilde{S} \tilde{C} \tilde{\Lambda}. \quad (13.58)$$

De esta forma, se obtiene la primera aproximación de la matriz de coeficientes, $C_{\mu k}^{(0)}$. Con esta aproximación se inicia el método iterativo hasta que se alcanza la convergencia.

En cada paso del método iterativo se debe calcular la matriz de Fock, que depende de los coeficientes y de las integrales mono- y bielectrónicas. Aunque la matriz de Fock es de dimensión $n \times n$, en donde n es el número de funciones auxiliares, se necesitan todas las integrales. El número total de integrales también depende de n , sin embargo hay un número distinto de cada tipo. A partir de su definición se puede observar que las integrales monolectrónicas tienen dos índices, por lo que hay n^2 integrales. Las integrales bielectrónicas tienen cuatro índices, por lo que su número crece con mayor velocidad, n^4 . Este análisis permite concluir que la complejidad de este método crece rápidamente al aumentar el número de funciones auxiliares, ya sea por que el sistema es grande, o bien

porque se quiere un cálculo muy preciso. Por ejemplo, el benceno con una base mínima, requiere ~600 integrales monoeléctricas y ~400,000 bielectrónicas. Para fines prácticos, se dice que el método de Hartree y Fock molecular escala como n^4 .

13.2.4. Los valores propios

Al igual que en el caso atómico, los valores propios están relacionados con las integrales mono- y bielectrónicas. La multiplicación de las ecuaciones de Roothaan, ecuación (13.55), por $C_{\mu k}^*$, junto con la ecuación (13.28), conduce a

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu k}^* F_{\mu\nu} C_{\nu k} = \epsilon_k \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu} C_{\mu k}^* C_{\nu k} = \epsilon_k, \quad (13.59)$$

por lo que

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{(0)} + F_{\mu\nu}) = \frac{1}{2} \sum_k (\epsilon_k + \epsilon_k^{(0)}), \quad (13.60)$$

en donde

$$\epsilon_k^{(0)} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu k}^* C_{\nu k} H_{\mu\nu}^{(0)}. \quad (13.61)$$

13.2.5. Ejemplo. El ion molecular H_2^+

Para el ion molecular H_2^+ , no hay repulsión electrónica, por lo que

$$\hat{H}_{el} = \sum_i h_i^{(0)}. \quad (13.62)$$

Considere una base mínima de orbitales $1s$, entonces

$$\chi_1 = \phi_{1s}^a \quad \chi_2 = \phi_{1s}^b, \quad \psi = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2, \quad (13.63)$$

y

$$F_{11} = F_{22} = \langle \phi_{1s}^a | \hat{h}^{(0)} | \phi_{1s}^a \rangle = \langle \phi_{1s}^b | \hat{h}^{(0)} | \phi_{1s}^b \rangle = H_{11}, \quad F_{12} = F_{21} = \langle \phi_{1s}^a | \hat{h}^{(0)} | \phi_{1s}^b \rangle = H_{12}. \quad (13.64)$$

Las ecuaciones de Roothaan quedan en la forma

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{11} \end{bmatrix} \bar{C} = \varepsilon \begin{bmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{bmatrix} \bar{C}, \quad (13.65)$$

y los valores propios son las raíces del determinante del sistema,

$$0 = |\tilde{H} - \varepsilon \tilde{S}| = (H_{11} - \varepsilon)^2 - (H_{12} - \varepsilon S_{12})^2, \quad (13.66)$$

por lo tanto,

$$\varepsilon = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}, \quad \varepsilon_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}}. \quad (13.67)$$

Para la base de funciones hidrogenoides, las integrales tienen los valores siguientes,

$$H_{11} = -\frac{1}{2} - \frac{1}{R} + \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R}, \quad H_{12} = -\frac{1}{2} S_{12} - (1 + R) e^{-R}, \quad S_{12} = e^{-R} \left\{ \frac{R^2}{3} + R + 1 \right\}. \quad (13.68)$$

La energía electrónica del sistema es

$$E_{el}^{BO} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left(F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{(0)} \right) P_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{(0)} P_{\mu\nu} = \varepsilon, \quad (13.69)$$

y al incluir la repulsión nuclear, se obtiene la superficie de energía potencial,

$$W = E_{el}^{BO} + V_{nn} = \varepsilon + \frac{1}{R}. \quad (13.70)$$

Los coeficientes de los orbitales moleculares se obtienen al resolver el sistema homogéneo,

$$0 = (H_{11} - \varepsilon_{\pm}) C_1 (H_{12} - \varepsilon_{\pm} S_{12}) C_2, \quad (13.71)$$

así,

$$C_2 = \pm C_1, \quad (13.72)$$

y se obtienen dos orbitales moleculares,

$$\begin{aligned} \varepsilon_+ &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \rightarrow C_1 = C_2 \Rightarrow |\psi_+\rangle = A_+(\phi_{1s}^a + \phi_{1s}^b) \text{ orbital de enlace} \\ \varepsilon_- &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \rightarrow C_1 = -C_2 \Rightarrow |\psi_-\rangle = A_-(\phi_{1s}^a - \phi_{1s}^b) \text{ orbital de antienlace} \end{aligned} \quad , \quad (13.73)$$

con $A_{\pm} = (2 \pm 2S_{12})^{-1/2}$. La Figura 13.2 muestra la dependencia de la energía con la separación nuclear. Sólo la curva de enlace presenta un mínimo. Este punto representa la geometría estable de la molécula.

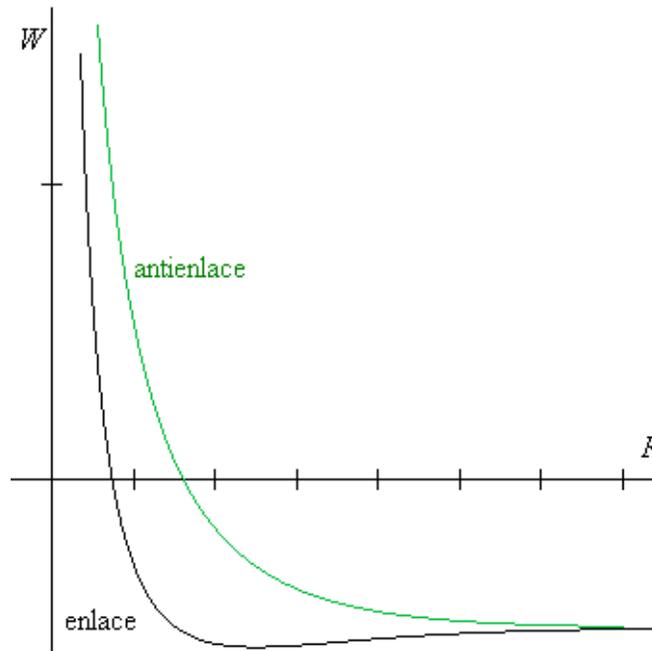


Figura 13.2. La superficie de energía potencial del ion H_2^+ en los estados de enlace y de antienlace.

Para la molécula de hidrógeno, H_2 , el determinante de Slater para la configuración $(1\sigma_g)^2$ tiene la forma

$$|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_{1\sigma_g,\alpha} \psi_{1\sigma_g,\beta}\rangle = \psi_{1\sigma_g}(1) \psi_{1\sigma_g}(2) \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}, \quad (13.74)$$

en donde $|1\sigma_g\rangle = |\psi_+\rangle = A(\phi_{1s}^a + \phi_{1s}^b)$ es el orbital de enlace. Desarrollando,

$$|D\rangle = A^2 \left[\phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^b(2) + \phi_{1s}^b(1)\phi_{1s}^a(2) + \phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^a(2) + \phi_{1s}^b(1)\phi_{1s}^b(2) \right] \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}, \quad (13.75)$$

$$= |\psi_{cova}\rangle + |\psi_{ionic}\rangle$$

en donde el ket $|\psi_{cova}\rangle$ se denomina covalente, debido a que las funciones aparecen centradas en ambos núcleos, mientras que el ket $|\psi_{ionic}\rangle$ se denomina iónico, por que las funciones aparecen en uno solo,

$$|\psi_{cova}\rangle = A^2 \left[\phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^b(2) + \phi_{1s}^b(1)\phi_{1s}^a(2) \right] \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}},$$

$$|\psi_{ionic}\rangle = A^2 \left[\phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^a(2) + \phi_{1s}^b(1)\phi_{1s}^b(2) \right] \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}. \quad (13.76)$$

Es importante comentar que estos dos kets no son determinantes de Slater.

Para los sistemas moleculares también se pueden usar métodos con más de un determinante y éstos están basados en la discusión presentada en el Capítulo 12. Sin embargo estos métodos no serán discutidos aquí.

13.3. Los métodos semiempíricos

La complejidad del método de Hartree y Fock crece muy rápido con el tamaño del conjunto de base. Por esta razón, desde hace mucho tiempo se planteó la posibilidad de simplificarlo. Entre las aproximaciones más populares están los métodos semiempíricos. Estos métodos sólo incluyen a los electrones de valencia y desprecian o aproximan muchas integrales, por lo que su solución es menos complicada y permiten tratar problemas más grandes. Muchos métodos semiempíricos están basados en la aproximación ZDO, por lo que se describe a continuación.

13.3.1. La aproximación del traslape diferencial cero (ZDO)

La aproximación ZDO (*Zero-Differential Overlap*) tiene por objetivo reducir el número de integrales y puede expresarse en la forma siguiente,

$$(1) \quad (\mu\lambda|\nu\sigma) \approx (\mu\lambda|\mu\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma},$$

$$(2) \quad S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu},$$

(3) Las integrales mono- y bielectrónicas se ajustan.

Así, la matriz de Fock queda en la forma

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &\approx F_{\mu\nu}^{ZDO} = H_{\mu\nu}^{(0)} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\lambda|\mu\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} - (\lambda\mu|\lambda\mu)\delta_{\lambda\nu}\delta_{\mu\sigma} \right] \\ &= H_{\mu\nu}^{(0)} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\lambda|\mu\lambda) - \sum_{\lambda} P_{\lambda\mu} (\lambda\mu|\lambda\mu)\delta_{\lambda\nu} \\ &= H_{\mu\nu}^{(0)} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\lambda|\mu\lambda) - P_{\nu\mu} (\mu\nu|\mu\nu) \end{aligned} \quad (13.77)$$

Cada método semiempírico tiene un procedimiento particular para elegir el valor de las integrales que son diferentes de cero.

13.3.2. El método de traslape diferencial completamente despreciado (CNDO)

En el método CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*) todas las integrales bielectrónicas que pertenecen a la misma pareja de átomos se consideran iguales,

$$(\mu\lambda|\mu\lambda) \approx \gamma_{AC}, \quad \mu \in A, \quad \lambda \in C. \quad (13.78)$$

En este caso,

$$F_{\mu\nu}^{CNDO} = H_{\mu\nu}^{(0)} + \delta_{\mu\nu} \sum_C \gamma_{AC} P_{CC} - \gamma_{AB} P_{\mu\nu}, \quad \nu \in B, \quad (13.79)$$

en donde $P_{CC} = \sum_{\lambda \in C} P_{\lambda\lambda}$.

Cuando $\mu = \nu$,

$$F_{\mu\mu}^{CNDO} = H_{\mu\mu}^{(0)} + \sum_C \gamma_{AC} P_{CC} - \gamma_{AA} P_{\mu\mu}, \quad (13.80)$$

con

$$H_{\mu\mu}^{(0)} = \langle \mu | \hat{h}^{(0)} | \mu \rangle = \langle \mu | \hat{h}^{(hidro)} | \mu \rangle + \sum_{C \neq A} \langle \mu | -\frac{Z_e q^2}{|\bar{R}_e - \bar{r}|} | \mu \rangle = U_{\mu\mu} + \sum_{C \neq A} V_{AC}, \quad (13.81)$$

en donde las integrales hidrogenoides,

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | \hat{h}^{(hidro)} | \mu \rangle, \quad (13.82)$$

se evalúan con datos atómicos y las integrales de atracción con los otros núcleos tienen el mismo valor para todos los electrones de A ,

$$V_{AC} = \langle \mu | -\frac{Z_C q^2}{|\bar{R}_C - \bar{r}|} | \mu \rangle, \quad \mu \in A. \quad (13.83)$$

Así,

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu}^{CNDO} &= U_{\mu\mu} + \sum \gamma_{AC} P_{CC} - \gamma_{AA} P_{\mu\mu} + \sum_{C \neq A} V_{AC} \\ &= U_{\mu\mu} + \gamma_{AA} (P_{AA} - P_{\mu\mu}) + \sum_{C \neq A} (\gamma_{AC} P_{CC} + V_{AC}) \end{aligned} \quad (13.84)$$

Para $\mu \neq \nu$, cuando ambas funciones pertenecen al mismo átomo, $\mu, \nu \in A$, las integrales hidrogenoides son cero por ortogonalidad, $U_{\mu\nu} = 0$. Adicionalmente, también se asume que el producto $\chi_\mu \chi_\nu \approx 0$, por lo que $H_{\mu\nu}^{(0)} \approx 0$ y $S_{\mu\nu} = 0$, Así,

$$F_{\mu\nu}^{CNDO} = -\gamma_{AA} P_{\mu\nu}, \quad \mu, \nu \in A. \quad (13.85)$$

Para $\mu \neq \nu$, con $\mu \in A$ y $\nu \in B \neq A$, sólo se consideran las contribuciones de los átomos involucrados,

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{(0)} &= \langle \mu | -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - q^2 \left(\frac{Z_A}{|\bar{R}_A - \bar{r}|} + \frac{Z_B}{|\bar{R}_B - \bar{r}|} \right) | \nu \rangle \equiv \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^{(0)} S_{\mu\nu}, \\ F_{\mu\nu}^{CNDO} &= \beta_{AB}^{(0)} S_{\mu\nu} - \gamma_{AB} P_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (13.86)$$

Finalmente, la energía se calcula con la fórmula del promedio,

$$E^{CNDO} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{(0)} + F_{\mu\nu}^{CNDO}) + \frac{q^2}{2} \sum_{AB} \frac{Z_A^* Z_B^*}{R_{AB}}. \quad (13.87)$$

La primera parametrización de este método, CNDO/1, se hizo para los átomos del segundo período, del litio al flúor, en donde los parámetros γ_{AB} y V_{AB} se calcularon con orbitales s ,

$$\gamma_{AB} = (\mu\nu | \mu\nu), \quad V_{AB} = \langle \mu | -\frac{Z_B q^2}{|\bar{R}_B - \bar{r}|} | \mu \rangle. \quad (13.88)$$

Por ejemplo, para un átomo con configuración $[2s^m 2p^n]$, se tiene que

$$\begin{aligned} E^{CNDO} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu} P_{\mu\mu} (H_{\mu\mu}^{(0)} + F_{\mu\mu}^{CNDO}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{(0)} + F_{\mu\nu}^{CNDO}) \\ &= \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \left(U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \gamma_{AA} (P_{AA} - P_{\mu\mu}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (-\gamma_{AA} P_{\mu\nu}) \\ &= \sum_{\mu} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \gamma_{AA} P_{AA} P_{AA} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} \sum_{\mu} P_{\mu\mu} P_{\mu\mu} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (13.89)$$

además,

$$N = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} = mP_{2s2s} + nP_{2p2p} = m+n = P_{AA}. \quad (13.90)$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} E^{CNDO} &= mU_{2s,2s} + nU_{2p,2p} + \frac{1}{2} \gamma_{AA} (m+n)^2 - \frac{1}{2} \gamma_{AA} (m+n) \\ &= mU_{2s,2s} + nU_{2p,2p} + \frac{1}{2} \gamma_{AA} (m+n)(m+n-1) \end{aligned} \quad (13.91)$$

en donde $P_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$. Por ejemplo, para el átomo de carbono, la energía de la ecuación anterior proviene del promedio de los multipletes asociados con la configuración $2p^2$, Sección 12.5,

$$E_C^{CNDO} = \frac{9}{15} E(^3P) + \frac{5}{15} E(^1D) + \frac{1}{15} E(^1S), \quad (13.92)$$

las integrales $U_{\mu\mu}$ se aproximan por las energías de ionización atómicas de los electrones $2s$ y $2p$, y con estos datos se ajustan las integrales γ_{AA} . Las integrales β se tratan como promedios,

$$\beta_{AB}^{(0)} = \frac{1}{2} (\beta_A^{(0)} + \beta_B^{(0)}), \quad (13.93)$$

y se ajustan con cálculos SCF usando una base mínima.

La segunda parametrización, CNDO/2, modifica la forma de calcular algunas integrales de dos átomos,

$$V_{AB} = -Z_B q^2 \gamma_{AB}. \quad (13.94)$$

Los parámetros atómicos se relacionan con las energías de ionización y las afinidades electrónicas. Como

$$\begin{aligned} I_{\mu} &= E_{+, \mu} - E_0 = -\left[U_{\mu\mu} + \gamma_{AA}(n+m-1) \right], \\ A_{\mu} &= E_0 - E_{-, \mu} = -\left[U_{\mu\mu} + \gamma_{AA}(n+m) \right], \end{aligned} \quad (13.95)$$

entonces

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) - (n+m-\frac{1}{2})(I_{\mu} - A_{\mu}), \quad \gamma_{AA} = I_{\mu} - A_{\mu}. \quad (13.96)$$

Existen muchos métodos más. Por ejemplo, el método de traslape diferencial parcialmente despreciado (INDO, *Intermediate Neglect of Differential Overlap*) trata de mejorar la descripción molecular tomando en cuenta integrales de intercambio dentro del mismo átomo y ajusta en forma diferente algunas integrales bielectrónicas. Actualmente, los métodos más utilizados son AM1 (*Austin Model 1*), PMn (*Parametrization Model n*, $n \geq 3$) y MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*). Debido al gran número de aproximaciones involucradas en estos métodos, es muy importante calibrar el método seleccionado para los sistemas que se desean estudiar.

13.3.3. El método de Hückel

El método de Hückel fue diseñado para moléculas con enlaces dobles conjugados. Este método sólo toma en cuenta a los electrones π de la molécula y supone que la interacción entre los electrones se puede modelar por un potencial efectivo de un cuerpo,

$$\hat{H}_H = \sum_{i=1}^N \left(\hat{h}_i^{(0)} + \hat{V}_{eff}(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N \hat{f}_H(r_i). \quad (13.97)$$

Dado que el hamiltoniano es separable, la solución antisimétrica consiste en un determinante de Slater. Los orbitales moleculares se construyen como una combinación lineal de las funciones del conjunto de base, el cual está formado por un orbital atómico p_z

para cada uno de los átomos del sistema conjugado y el conjunto se considera ortonormal. Así, los orbitales moleculares toman la forma

$$\psi_i = \sum_{A=1}^M C_{Ai} \chi_A, \quad (13.98)$$

y la condición de normalización queda expresada como

$$\sum_{A=1}^M |C_{Ai}|^2 = 1. \quad (13.99)$$

En este caso, la matriz de traslape se aproxima por una matriz identidad, $S_{AB} = \delta_{AB}$.

Con estas consideraciones, el valor promedio de la energía toma la forma

$$E_{Huckel} = \langle D | \hat{H}_H | D \rangle = \sum_i \langle \psi_i | \hat{f}_H | \psi_i \rangle = \sum_{iAB} C_{Ai}^* C_{Bi} \langle \chi_A | \hat{f}_H | \chi_B \rangle = \sum_{AB} P_{AB} F_{AB}^H, \quad (13.100)$$

y la matriz del hamiltoniano de Hückel está dada por

$$F_{AB}^H = \langle \chi_A | \hat{f}_H | \chi_B \rangle = \langle \chi_A | \hat{h}^{(0)} + \hat{V}_{eff} | \chi_B \rangle. \quad (13.101)$$

La minimización de la energía con respecto a los coeficientes, con la condición de ortonormalidad, conduce a una ecuación de valores propios,

$$\sum_B F_{AB}^H C_{Bi} = \sum_j C_{Aj} \Lambda_{ji} = \epsilon_i C_{Ai}, \quad \tilde{F}\tilde{C} = \epsilon\tilde{C}. \quad (13.102)$$

En este caso, debido a la separabilidad del hamiltoniano, la energía coincide con la suma de estos valores propios,

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{AB} P_{AB} F_{AB}^H = E_{Huckel}. \quad (13.103)$$

Los elementos de la matriz \tilde{F} se aproximan semiempíricamente. Para los términos diagonales, se considera que sólo dependen del tipo de átomo,

$$F_{AA}^H = \alpha_A, \quad (13.104)$$

y se denominan integrales “coulómbicas”. Los términos no diagonales, integrales de “resonancia”, se aproximan por cero, cuando los átomos involucrados no están enlazados,

y por un valor que depende del tipo de los átomos, cuando éstos están unidos por un enlace químico,

$$F_{AB}^H = \begin{cases} \beta_{AB} & , A \text{ y } B \text{ enlazados} \\ 0 & , \text{ otro caso} \end{cases} , \quad A \neq B. \quad (13.105)$$

Los valores de ambos tipos de integral se fijan con datos experimentales y existen varias opciones en la literatura.

Para un sistema en donde todos los átomos del sistema conjugado son iguales, como los hidrocarburos, las integrales coulómbicas son iguales entre sí, $\alpha_A = \alpha$, al igual que las integrales de resonancia, $\beta_{AB} = \beta$. Así, la ecuación de valores propios se simplifica con el cambio de variable $\varepsilon \equiv \alpha - x\beta$,

$$\left(\tilde{F} - (\alpha - x\beta)\tilde{I} \right) \tilde{C} = \beta \tilde{M} \tilde{C} = 0, \quad \tilde{M} \tilde{C} = 0, \quad (13.105)$$

en donde \tilde{M} es una matriz adimensional que tiene la forma

$$M_{AB} = \begin{cases} x & , A = B \\ 1 & , A \text{ y } B \text{ enlazados} \\ 0 & , \text{ otro caso} \end{cases} . \quad (13.106)$$

Los valores propios son raíces del determinante de la matriz \tilde{M} y los coeficientes son los vectores propios.

Por ejemplo, para el estireno (Figura 13.3), la matriz \tilde{M} tiene la forma

$$\tilde{M} = \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix}, \quad (13.107)$$

y sus valores propios son

$$x = \pm 2.136, \pm 1.414, \pm 1.000, \pm 0.662. \quad (13.108)$$

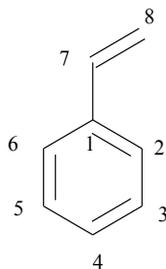


Figura 13.3. La estructura del estireno con sus átomos de carbono numerados.

Como el estireno neutro tiene ocho electrones π , para el estado basal sólo los primeros cuatro orbitales están ocupados. Dado que $\beta < 0$, la energía orbital es lineal con x , por lo que los estados ocupados son aquellos con valores propios negativos de x y la energía queda expresada como

$$E_{Huckel} = \sum_{i=1}^8 \epsilon_i = 2 \sum_{i=1}^4 (\alpha - x_i \beta) = 8\alpha - 10.424\beta. \quad (13.109)$$

Los orbitales moleculares ocupados se representan esquemáticamente en la Figura 13.4.

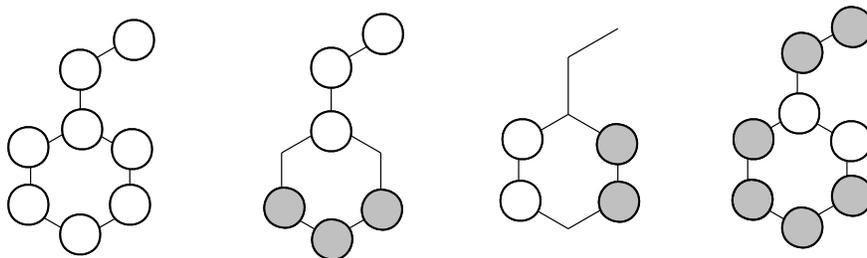


Figura 13.4. La representación de los orbitales de Hückel ocupados del estireno. Los círculos blancos representan los coeficientes positivos, mientras que los oscuros representan a los negativos.

Con los coeficientes se puede construir la matriz de la densidad,

$$P_{AB} \equiv \sum_{i=1}^N C_{Ai}^* C_{Bi}, \quad (13.110)$$

y con ésta se puede hacer un análisis de población de Mulliken. De esta forma, el número de electrones π asignados a cada átomo coincide con el elemento diagonal de la matriz de la densidad,

$$n_A = \sum_B P_{AB} S_{AB} = \sum_B P_{AB} \delta_{AB} = P_{AA} = \sum_{i=1}^N |C_{Ai}|^2. \quad (13.111)$$

Desafortunadamente, con este procedimiento no se puede asignar un orden de enlace siguiendo el modelo de Mulliken. Sin embargo, la expresión de la energía puede separarse en contribuciones atómicas y de enlace,

$$\begin{aligned} E_{Huckel} &= \sum_{AB} P_{AB} F_{AB}^H = \sum_A P_{AA} F_{AA}^H + \sum_{AB} P_{AB} F_{AB}^H \\ &= \sum_A n_A \alpha_A + 2 \sum_{A,B<A} P_{AB} F_{AB}^H = \sum_A n_A \alpha_A + \sum_{\substack{A,B<A \\ \text{enlace}}} b_{AB} \beta_{AB} \end{aligned} \quad (13.112)$$

en donde $b_{AB} = 2P_{AB}$, cuando los átomos A y B están enlazados químicamente. Por lo tanto, cada átomo contribuye a la energía total con $n_A \alpha_A$, mientras que cada enlace lo hace con $b_{AB} \beta_{AB}$. Así, a la cantidad $b_{AB} = 2P_{AB}$ se le puede asignar un significado de orden de enlace.

13.3.4. Método de Hückel extendido

Para incluir a las moléculas que no presentan enlaces conjugados se propuso el método de Hückel extendido. En este método se toma una base mínima de un STO para cada orbital de valencia y la matriz de Fock se parametriza. Los elementos diagonales utilizan energías de ionización atómicas,

$$F_{\mu\mu} = -I_{\mu}, \quad (13.113)$$

mientras que los elementos no diagonales son un promedio de los términos diagonales,

$$F_{\mu\nu} = -\frac{1}{2}K(F_{\mu\mu} + F_{\nu\nu})S_{\mu\nu}, \quad (13.114)$$

en donde la constante K se ajusta y toma un valor entre uno y tres. La matriz de traslape se calcula de forma exacta y de este modo se introduce la información sobre la geometría molecular. Los coeficientes de los orbitales moleculares se obtienen de la solución de la ecuación matricial

$$\tilde{F}\tilde{C} = \epsilon\tilde{C}\tilde{S}. \quad (13.115)$$

Finalmente, la energía se calcula a partir de los valores propios, ecuación (13.42),

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}. \quad (13.116)$$

En general, este método proporciona una buena predicción de los orbitales moleculares y de sus energías, siempre y cuando se tenga una estimación razonable de la geometría molecular.

13.4. La solución de la ecuación nuclear para una molécula diatómica

Las secciones anteriores sólo se han dedicado a estudiar la parte electrónica, sin embargo, la separación propuesta por Born y Oppenheimer permite abordar el problema del movimiento nuclear en una forma aproximada. El estudio de la parte electrónica permite construir la superficie de energía potencial. Y para una molécula diatómica,

$$V_n^{BO}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = V_n^{BO}(|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|), \quad (13.117)$$

por lo que es posible plantear la solución de la ecuación nuclear,

$$\hat{H}_n |\Phi_n\rangle = W^{BO} |\Phi_n\rangle, \quad (13.118)$$

en donde

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + V_n^{BO}(|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|) = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + V_n^{BO}(|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|). \quad (13.119)$$

Realizando un cambio de coordenadas, al centro de masa y la coordenada relativa, se obtiene una ecuación separable,

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + V_n^{BO}(|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|) = \hat{T}_{CM} + \hat{T}_{rel} + V_n^{BO}(r) = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_{rel}. \quad (13.120)$$

Por lo tanto,

$$\Phi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \Phi_{CM}(\vec{R}_{CM}) \psi_{rel}(\vec{r}), \quad W^{BO} = E_{CM} + E_{rel} = \frac{\hbar^2 K_{CM}^2}{2M_{CM}} + E_{rel}, \quad (13.121)$$

en donde la parte relativa es solución del hamiltoniano asociado con la coordenada relativa,

$$\hat{H}_{rel}|\psi_{rel}\rangle = \left(\hat{T}_{rel} + V_n^{BO}(r)\right)|\psi_{rel}\rangle = E_{rel}|\psi_{rel}\rangle. \quad (13.122)$$

Para una molécula diatómica, la superficie de energía potencial es un potencial central, por lo que el hamiltoniano relativo conmuta con los operadores del momento angular. Así, la función propia puede escribirse en la forma

$$\psi_{rel}(\vec{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (13.123)$$

en donde la parte radial es solución de una ecuación diferencial ordinaria de valores propios,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_n r^2} + V_n^{BO}(r) \right] R = E_{rel} R. \quad (13.124)$$

En general, la superficie de energía potencial se obtiene como una función numérica, por lo que la solución también será de esta forma. Sin embargo, la presencia de un mínimo en la superficie de energía potencial da origen a un comportamiento vibracional.

Adicionalmente, es posible obtener soluciones aproximadas para las vibraciones de baja amplitud, como se muestra a continuación.

Dado que la superficie de energía potencial presenta un mínimo en la distancia de equilibrio, $r = r_{eq}$, entonces es conveniente realizar el cambio de variable $s \equiv r - r_{eq}$. Por lo tanto, la función radial se transforma en una función de la variable s ,

$$S(s) \equiv rR(r) = (s + r_{eq})R(s + r_{eq}), \quad (-r_{eq} < s < \infty), \quad (13.125)$$

en donde también se ha cambiado la variable dependiente, por lo que se modifica la forma de la ecuación diferencial,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left(\frac{d}{ds} \right)^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_n (s + r_{eq})^2} + V_n^{BO}(s + r_{eq}) \right] S = E_{rel} S, \quad (13.126)$$

con la transformación correspondiente de los operadores diferenciales.

Desarrollando el potencial centrífugo y la superficie de energía potencial alrededor de la posición de equilibrio, $s = 0$, se obtienen las series de potencias para estas cantidades:

$$V(s+r_{eq}) = -D_e + \frac{1}{2}\mu_n \omega^2 s^2 + \dots, \quad (s+r_{eq})^{-2} = r_{eq}^{-2} \left(1 - 2s/r_{eq} + 3[s/r_{eq}]^2 + \dots \right) \quad (13.127)$$

en donde

$$V(r_{eq}) = -D_e, \quad V'(r_{eq}) = 0, \quad V''(r_{eq}) = \mu_n \omega^2 > 0. \quad (13.128)$$

Así,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left(\frac{d}{ds} \right)^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{mol}} \left(1 - 2s/r_{eq} + 3(s/r_{eq})^2 - \dots \right) - D_e + \frac{1}{2}\mu_n \omega^2 s^2 + \dots \right] S = E_{rel} S, \quad (13.129)$$

en donde $I_{mol} \equiv \mu_n r_{eq}^2$ es el momento de inercia de la molécula. En la Figura 13.

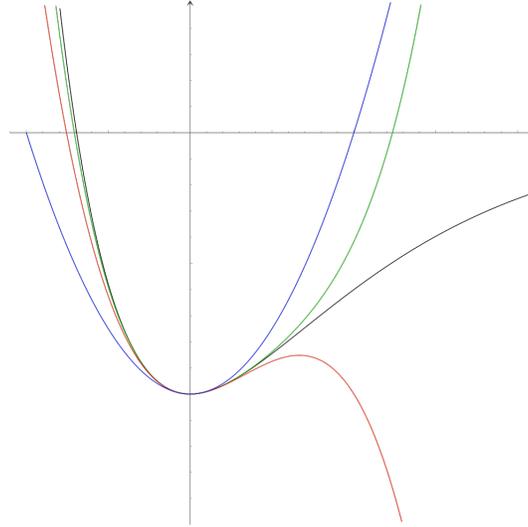


Figura 13.5. La superficie de energía potencial de una molécula diatómica (línea negra) y sus aproximaciones polinomiales, cuadrática (azul), cúbica (roja) y cuártica (verde).

Como aproximación inicial, se trunca la superficie de energía potencial, quedando sólo hasta el término cuadrático, y el potencial centrífugo hasta el término de orden cero.

Entonces se tiene la ecuación de un oscilador armónico con frecuencia ω ,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left(\frac{d}{ds} \right)^2 + \frac{1}{2}\mu_n \omega^2 s^2 \right] S_k^{(0)} = w_k^{(0)} S_k^{(0)}, \quad (13.130)$$

en donde los valores propios están dados por

$$w_k^{(0)} = \hbar\omega\left(k + \frac{1}{2}\right) = E_{rel,kl}^{(0)} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{mol}} + D_e. \quad (13.131)$$

Por lo tanto, tomando a esta aproximación como el sistema de referencia, se tiene que el espectro de referencia está uniformemente espaciado para cada valor de l . En este caso, la rotación y la vibración están desacopladas,

$$E_{rel,kl}^{(0)} = \hbar\omega\left(k + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{mol}} - D_e. \quad (13.132)$$

Al incluir el término lineal del potencial centrífugo,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left(\frac{d}{ds} \right)^2 + V_l^{(1)}(s) \right] S_{kl}^{(1)} = w_{kl}^{(1)} S_{kl}^{(1)}, \quad (13.133)$$

en donde

$$V_l^{(1)}(s) = \frac{1}{2}\mu_n \omega^2 s^2 - bs = \frac{1}{2}\mu_n \omega^2 (s - \delta_l)^2 - \Delta_l, \quad (13.134)$$

con

$$b = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r_{eq} I_{mol}}, \quad \delta_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{I_{mol}^2 \omega^2} r_{eq}, \quad \Delta_l = \frac{\hbar^4 l^2 (l+1)^2}{2I_{mol}^3 \omega^2}, \quad (13.135)$$

se genera un desplazamiento de la posición de equilibrio y del espectro, pero no se modifica el espaciamiento para cada l ,

$$E_{rel,kl}^{(1)} = \hbar\omega\left(k + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{mol}} - D_e - \Delta_l. \quad (13.136)$$

Sin embargo, cuando l cambia hay un efecto debido al término Δ_l . A este efecto se le denomina la distorsión centrífuga.

Cuando se toma hasta el término cuadrático del desarrollo en series del potencial centrífugo,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left(\frac{d}{ds} \right)^2 + V_l^{(2)}(s) \right] S_{kl}^{(2)} = w_{kl}^{(2)} S_{kl}^{(2)}, \quad (13.137)$$

en donde

$$V_l^{(2)}(s) = \frac{1}{2}\mu_n \left(\omega^2 + 3 \frac{\hbar^2 l(l+1)}{I_{mol}^2} \right) s^2 - bs = \frac{1}{2}\mu_n \omega_l'^2 (s - \delta_l')^2 - \Delta_l', \quad (13.138)$$

se obtiene un potencial cuadrático con curvatura diferente. Esto es, con una frecuencia de vibración diferente,

$$\omega_l' = \sqrt{\omega^2 + 3 \frac{\hbar^2 l(l+1)}{I_{mol}^2}} = \omega \sqrt{1 + 3 \frac{\hbar^2 l(l+1)}{I_{mol}^2 \omega^2}} > \omega. \quad (13.139)$$

Las constantes δ_l' y Δ_l' difieren de las que aparecen en la ecuación (13.135) sólo en la frecuencia, pues ahora aparece ω_l' . Así,

$$E_{rel,kl}^{(2)} = \hbar \omega_l' \left(k + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{mol}} - D_e - \Delta_l'. \quad (13.140)$$

El espectro aún está espaciado uniformemente para cada l , pero la separación entre los niveles ha cambiado y depende de cada valor de l . Este comportamiento se conoce como el acoplamiento vibración-rotación, ya que las características del estado rotacional tienen influencia en los estados vibracionales.

Si se añaden más términos, aparecen contribuciones anarmónicas (potencias mayores que dos) y en este caso ya no se tiene una solución exacta. Por ejemplo, si se incluyen los términos cúbicos,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left(\frac{d}{ds} \right)^2 + V_l^{(3)}(s) \right] S_{kl}^{(3)} = w_{kl}^{(3)} S_{kl}^{(3)}, \quad (13.141)$$

en donde

$$V_l^{(3)}(s) = \frac{1}{2}\mu_n \omega_l'^2 s^2 - bs + \beta s^3 = V_l^{(2)}(s) + \beta s^3, \quad (13.142)$$

la energía se puede aproximar usando la teoría de perturbaciones a segundo orden; ya que, por la paridad de las soluciones, la corrección a primer orden es cero. Para este caso, el sistema de referencia corresponde al sistema con el acoplamiento vibración-rotación, mientras que la perturbación queda representada por el último término de la ecuación (13.142). Hasta segundo orden, se tiene que

$$w_{kl}^{(3)} \approx \hbar \omega_l' \left(k + \frac{1}{2} \right) - \frac{15}{4} \frac{\hbar^2 \beta^2}{\mu_n^3 \omega_l'^4} \left[\left(k + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{7}{60} \right] - \Delta_l' . \quad (13.143)$$

Observe que los términos cúbicos rompen la uniformidad en el espaciamiento del espectro.

En general, se tiene una ecuación diferencial con un potencial representado por una serie en s ,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left(\frac{d}{ds} \right)^2 + V_l(s) + \dots \right] S_{kl} = W_{kl} S_{kl} , \quad (13.144)$$

en donde

$$V_l(s) = -s \frac{\hbar^2 l(l+1)}{I_{mol} r_{eq}} + \frac{1}{2} \mu_n s^2 \left(\omega^2 + \frac{3\hbar^2 l(l+1)}{I_{mol}^2} \right) + s^3 \left(\frac{1}{6} V'''(r_{eq}) - \frac{2\hbar^2 l(l+1)}{I_{mol} r_{eq}^3} \right) + \dots ,$$

$$W_{kl} = E_{rel,kl} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{mol}} + D_e . \quad (13.145)$$

La solución de la ecuación de valores propios normalmente será una serie o bien una solución numérica.

Es importante mencionar que los parámetros de la distorsión centrífuga, el acoplamiento vibración-rotación y distorsión anarmónica se pueden determinar experimentalmente, ya que las reglas de selección implican cambios tanto en k como en l , $\Delta k = \pm 1$ y $\Delta l = \pm 1$.

13.5. La superficie de energía potencial de las moléculas poliatómicas

El análisis de la superficie de energía potencial de una molécula, ecuación (13.20), permite identificar la existencia de geometrías estables y puntos de silla. Una geometría

estable corresponde a un mínimo en la superficie. Para ello es necesario que el gradiente sea cero (punto crítico de la superficie),

$$\nabla V_n^{BO} = -\vec{F} = 0, \quad (13.146)$$

y que la matriz de las segundas derivadas (matriz hessiana) tenga únicamente valores propios positivos,

$$\tilde{h}\vec{v}_j = k_j\vec{v}_j, \quad k_j > 0, \quad h_{ab} = \frac{\partial^2 V_n^{BO}}{\partial R_a \partial R_b}. \quad (13.147)$$

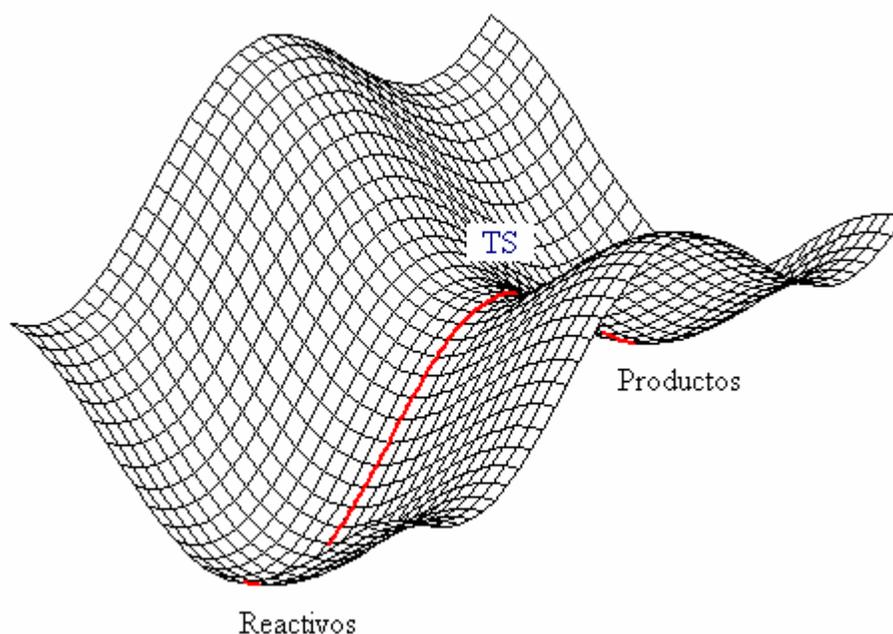


Figura 13.6. El esquema de una superficie de energía potencial. Las estructuras de los reactivos y productos corresponden a mínimos en la superficie, mientras que el estado de transición (TS) es un punto de silla. La línea roja conecta a los tres puntos críticos y corresponde a la trayectoria de reacción.

Esta condición garantiza que todo desplazamiento alrededor del punto crítico implica un aumento en la energía. Para asegurar que una estructura representa una geometría estable es necesario verificar la condición de estabilidad de la ecuación (13.147). A este proceso se le denomina el análisis de frecuencias de una estructura. Las componentes del vector \vec{F} en la ecuación (13.146), representan la fuerza sobre cada uno de los núcleos. Este vector tiene tantas componentes como coordenadas de todos los núcleos, $3M$. Por esta razón, en una

geometría estable se tiene como condición de equilibrio que todas las componentes de la fuerza deben ser iguales a cero.

Un estado de transición corresponde a un punto de silla (también un punto crítico) de la superficie en donde la matriz hessiana tiene un valor propio negativo y todos los demás positivos. El vector propio asociado al valor propio negativo indica la dirección que sigue la coordenada de reacción que conecta a los dos mínimos asociados con el estado de transición. Un ejemplo de una superficie de energía potencial está en la figura 13.6.

Si el desplazamiento ocurre únicamente a lo largo de la coordenada de la reacción, el cambio en la energía a lo largo de dicha trayectoria genera el perfil de la reacción. Éste se muestra en la Figura 13.7. En la figura se observa cuál es la barrera energética que deben vencer los reactivos para poder alcanzar la estructura de los productos. También se puede evaluar la altura de la barrera para la reacción inversa. De acuerdo con la Figura 13.6, la barrera de la reacción inversa es mayor que la barrera de la reacción directa.

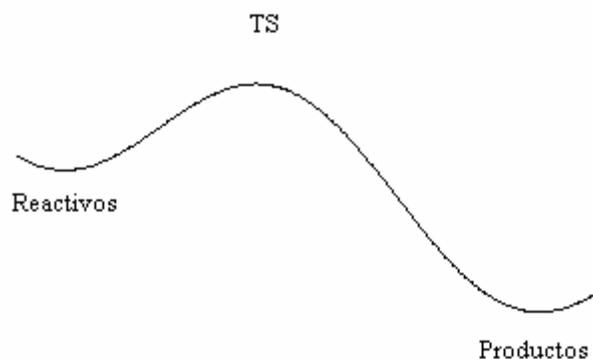


Figura 13.7. El perfil de una reacción.

reacción	energía de reacción, $\Delta_r E$	energía de activación, $\Delta_{ac} E$
(1) $R \rightarrow P$	$\Delta_r E^{(1)} = E[P] - E[R]$	$\Delta_{ac} E^{(1)} = E[TS] - E[R]$
(2) $P \rightarrow R$	$\Delta_r E^{(2)} = E[R] - E[P]$ $= -\Delta_r E^{(1)}$	$\Delta_{ac} E^{(2)} = E[TS] - E[P]$ $= \Delta_{ac} E^{(1)} + \Delta_r E^{(2)}$