

Índice general

3. Moléculas:	
Estructura electrónica del H_2^+	74
3.1. Hamiltoniano molecular.	74
3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.	74
3.3. Principio de Ehrenfest.	75
3.4. La molécula de H_2^+	77
3.5. Orbitales moleculares.	81
3.6. Aproximación OM-CLOA (MO-LCAO).	83
P. Problemas - 3	94

Capítulo 3

Moléculas: Estructura electrónica del H_2^+

3.1. Hamiltoniano molecular.

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

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

$$H = T + V$$

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

luego

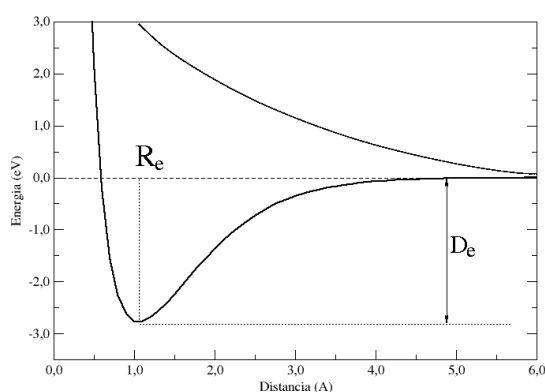
$$H = -\sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + \sum_{k < l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} - \sum_{\mu}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu < \nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

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

3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.

Pero podemos considerar el hecho de que la masa de los núcleos es, al menos, 1836 veces mayor que la del electrón, por lo que para una energía cinética dada,

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



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

3.3. Principio de Ehrenfest.

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

La aproximación de Born-Oppenheimer dará mejores resultados cuanto mayor sea la masa de los núcleos que forman la molécula (menor es la perturbación, aún así, cálculos muy precisos dan un error del **0.03 %** para el \mathbf{H}_2 al utilizar dicha aproximación).

Bien, veamos como se escribe el \mathbf{H} empleando esta aproximación:

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

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

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

tal que

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

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

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

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

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

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

Hemos de resolver los valores propios de H_R^e :

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

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

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

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

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

Aproximando

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

tendremos que:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.4. La molécula de H_2^+ .

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

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

La energía de disociación experimental:

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

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

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

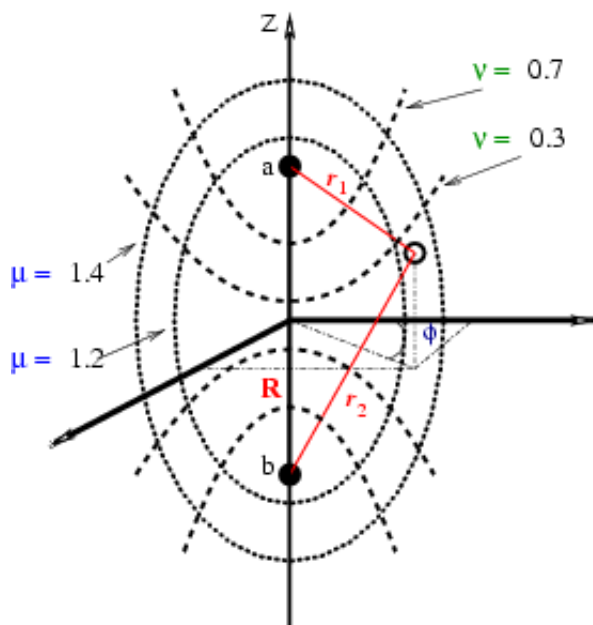
¹ $ZPVE = 2321/2 - 66/4 \text{ cm}^{-1} = 1144 \text{ cm}^{-1} \cdot 1.239841 \cdot 10^{-4} \text{ eV/cm}^{-1} = 0.14184 \text{ eV} = 0.00521 \text{ u.a.}$ (Base de Datos NIST)

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

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

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

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



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

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

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

Y en estas coordenadas el H resulta ser separable :

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

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

$$\Psi(\mu, \nu, \varphi) = \phi^\mu(\mu)\phi^\nu(\nu)\phi^\varphi(\varphi)$$

$$h^\mu(\mu)\phi^\mu(\mu) = \varepsilon^\mu\phi^\mu(\mu)$$

la solución de estas funciones no es trivial, y solo la función $\phi^\varphi(\varphi)$ presenta una solución *analítica*:

$$\phi^\varphi(\varphi) = \mathcal{N}e^{i\lambda\varphi}$$

donde \mathcal{N} es una constante de normalización y λ un parámetro numérico que debe tomar un valor entero $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, para que la función esté bien condicionada (Ver relación con los átomos).

Las funciones $\phi^\mu(\mu)$ y $\phi^\nu(\nu)$ sólo tienen soluciones *numéricas*. Además, se puede comprobar que $E = f(\lambda^2)$ (y que cuanto menor es el valor absoluto de λ , menor es la energía), por lo que habrá dos estados degenerados por cada λ distinto de cero.

Por otro lado, esta función ϕ^φ es la única dependiente de las variables de que depende la componente z del momento angular, y es función propia de L_z tal que :

$$L_z \phi^\varphi(\varphi) = \lambda \phi^\varphi(\varphi)$$

$\Psi(\mu, \nu, \varphi)$ es función propia de L_z y su valor propio es λ .

Así pues, al aplicar un campo magnético se romperá la degeneración.

Tenemos dos constantes para este sistema, la energía y L_z , además el valor propio de L_z está relacionado con la cuantización de la energía. Este valor de L_z también nos va a servir para identificar los distintos estados del \mathbf{H}_2^+ y en forma análoga a la relación de l en los átomos hidrogenoides, tendremos:

$ \lambda $			$ \lambda $		
0	\rightarrow	σ	1	\rightarrow	π
2	\rightarrow	δ	3	\rightarrow	ϕ
4	\rightarrow	γ			

Por lo tanto y resumiendo:

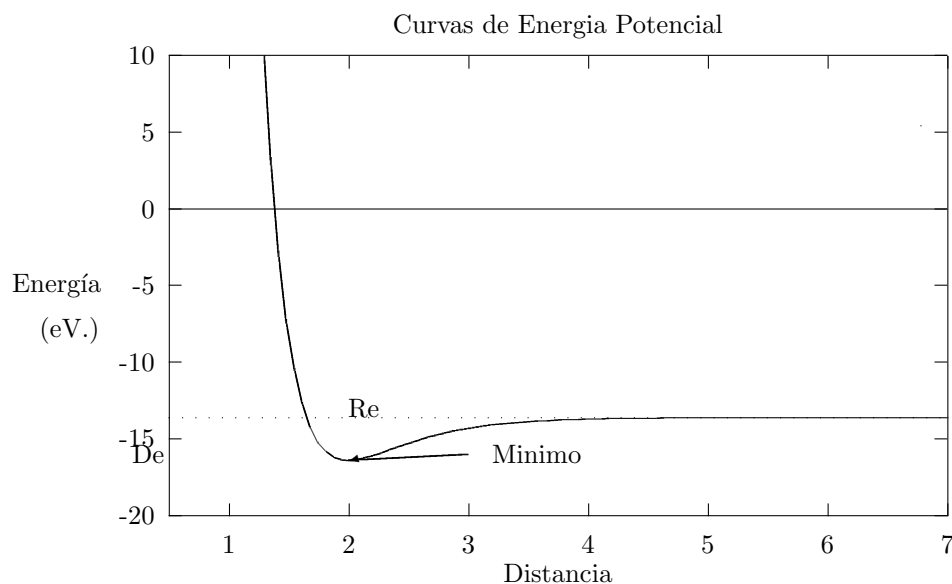
- La función depende paramétricamente de R y está cuantificada por λ .
- La energía es función de λ^2 .
- Se obtiene $\phi^\varphi(\varphi) = \mathcal{N}e^{i\lambda\varphi}$ y valores numéricos de las funciones $\phi^\mu(\mu)$ y $\phi^\nu(\nu)$ para distintos valores de μ y ν .

Estas funciones de onda del \mathbf{H}_2^+ son funciones que describen el comportamiento de un electrón en el campo creado por los núcleos de la molécula, que es la definición de **orbital molecular**.

Bueno, pues con esto ya podemos calcular muchas soluciones para distintos R s, con lo que puedo escribir la energía potencial como:

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

y su representación nos dará la siguiente curva (Estos cálculos los realizó en 1965 Wind, con una precisión de 7 cifras decimales, (JCP-42-2371) :



En ella aparece un mínimo a $R_e = 1.9975 \text{ u.a.} = 1.057 \text{ \AA}$ con una energía de $-132132 \pm 10 \text{ cm}^{-1} = -16.382 \text{ eV} = -0.6021 \text{ u.a.}$ (Ver: Johnson, V.A.. Phys. Rev. 60, 373 (1941))

Además sabemos que la energía del $H + H^+$ (a R infinito) es la del H (-0.5 u.a.), por lo que la energía necesaria para separar los componentes de esta molécula, para disociarla, por lo que se denomina energía de disociación, será de tan sólo $0.1021 \text{ u.a.} = 2.778 \text{ eV}$, aproximadamente 64.1 Kcal/mol, o lo que es lo mismo tan solo un 17 % de la energía total del sistema, por lo que un pequeño error en ésta, será un gran error en su energía de disociación. Este es el problema de los químicos, que trabajamos con diferencias de energías, y esta son de ordenes mucho menores que las energías de los sistemas que estamos manejando.

Veamos como ha funcionado la aproximación Born-Oppenheimer.

- En primer lugar nos confirma la existencia del H_2^+ .
- La distancia de equilibrio calculada (1.057 \AA) es muy próxima a la experimental ($R_{e-exp} = 1.052 \text{ \AA}$).
- La energía de disociación experimental es de $0.09771 \text{ u.a.} = 2.650 \text{ eV}$, por lo que no está tan mal, máxime si consideramos que existe una energía de vibración residual (recordad que el oscilador armónico no podía estar en reposo).

Si se calcula se tiene un valor de $0.14184 \text{ eV} = 0.00521 \text{ u.a.}$ ² y entonces:

$D_e = D_0 + ZPVE = 22522.7 \text{ cm}^{-1} = 2.7924 \text{ eV} = 0.10262 \text{ u.a.}$, que es un valor muy próximo al calculado ($0.1021 \text{ u.a.} = 2.778 \text{ eV}$).

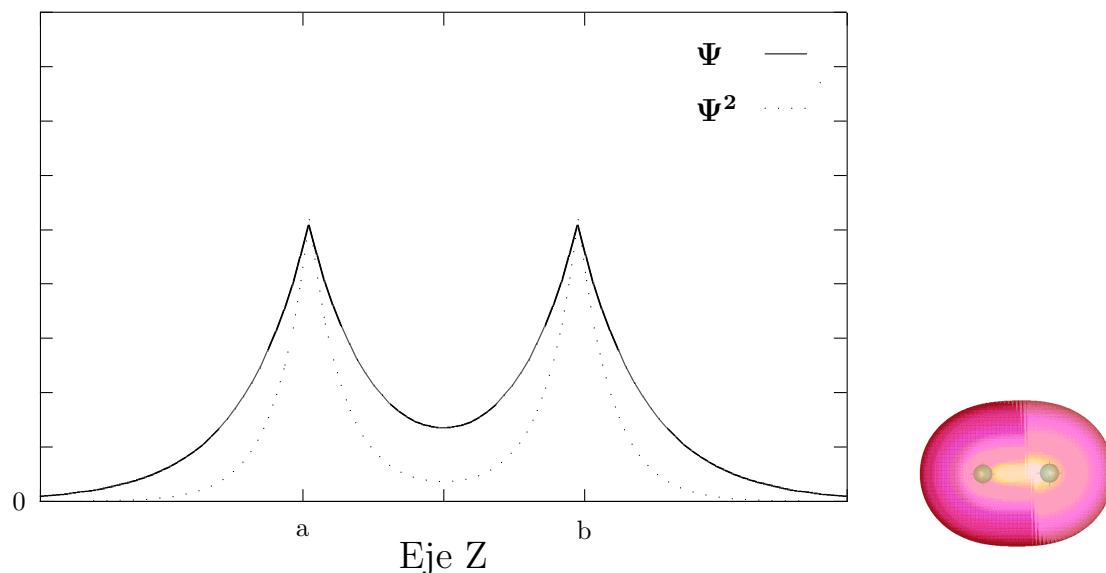
² $ZPVE = 2321/2 - 66/4 \text{ cm}^{-1} = 1144 \text{ cm}^{-1} \cdot 1.239841 \cdot 10^{-4} \text{ eV/cm}^{-1} = 0.14184 \text{ eV} = 0.00521 \text{ u.a.}$ (Base de Datos NIST)

Además de este estado de mínima energía, se pueden obtener otros que nos proporcionan distintas curvas de energía potencial, y que son bien σ , ó π , \dots , etc (Ver página 372 en la 5ª edición de "Química Cuántica" de I.N. Levine.)

3.5. Orbitales moleculares.

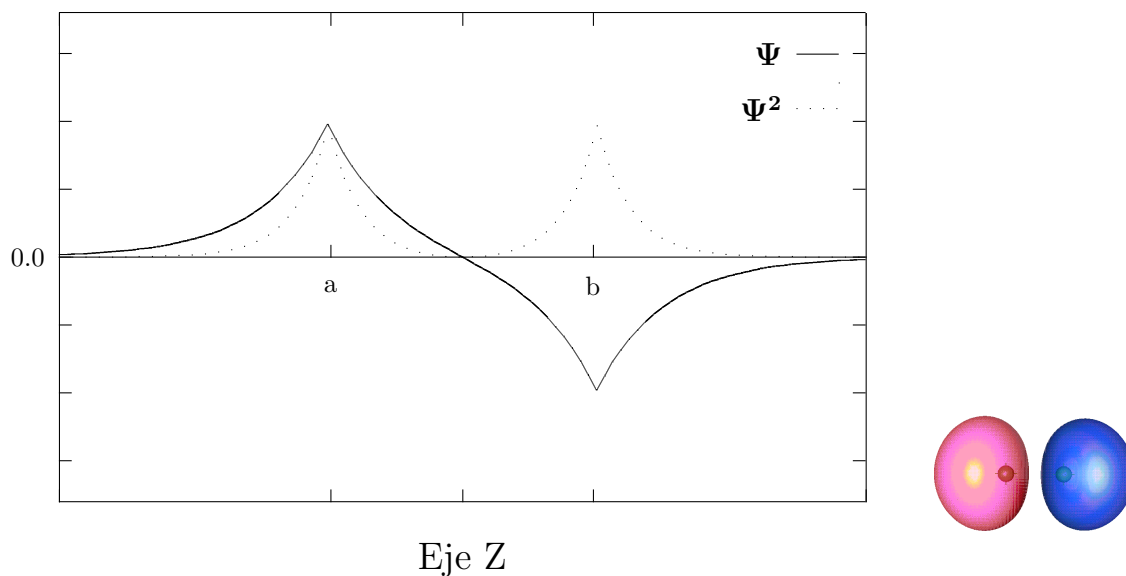
Son las funciones que describen el comportamiento de un electrón en una molécula.

Si ahora analizamos la función de onda del estado fundamental (el de menor energía), proyectando la en el eje z , vemos que tiene una forma de este tipo:



Presenta una simetría cilíndrica respecto al eje z , lo cual es característico de las funciones tipo σ . Además presenta un punto de simetría respecto al centro de la molécula, es por esto que se denomina estado σ_g (gerade).

Si analizo la función del siguiente estado excitado, puedo ver que también es σ , pero su representación a lo largo del eje z , proyectada en el plano \mathbf{XZ} , es de esta forma:



Vemos que no es simétrica respecto al centro de la molécula, por lo que se la denomina σ_u (ungerade). También, los máximos de la función están desplazados hacia el exterior de la molécula; además, mientras que en el caso anterior la función y por consiguiente la densidad presentaba un notable valor en el centro del enlace, en este caso la función toma un valor nulo en el centro, y hay una zona de densidad nula, además este estado energéticamente es antienlazante.

Parece, por lo tanto, que es esa densidad electrónica internuclear la que estabiliza el sistema.

3.6. Aproximación OM-CLOA (MO-LCAO).

Para resolver la molécula \mathbf{H}_2^+ , tan solo hemos empleado la aproximación de Born-Oppenheimer, todo lo demás se puede resolver, bien analíticamente, bien numéricamente, de forma exacta, sin más aproximaciones. Pero claro, cuando tengamos más electrones, ya no podremos hacer lo mismo, debemos buscar algún método aproximado que nos permita resolver problemas más complejos.

Una forma de hacerlo es emplear una función de onda aproximada obtenida como combinación lineal de un conjunto completo de funciones $\{\phi_i\}$:

$$\Psi = \sum C_i \phi_i$$

Dado que el conjunto de funciones, que suelen ser orbitales atómicos, es conocido de partida, nos queda por conocer los coeficientes C_i . Como ya hemos dicho anteriormente, esta aproximación no es nueva, lo único nuevo respecto a los átomos es que suelen ser funciones que no están centradas en un único origen, y como ya dijimos, se denomina con el nombre de *Combinación Lineal de Orbitales Atómicos* (OM-CLOA o MO-LCAO).

Lógicamente esta combinación se debería hacer con todo el conjunto de funciones atómicas, pero en la práctica es preciso truncar, cortar la base de funciones de partida. De todas formas, cuanto mas amplia sea la base mejor representada estará la función. También es cierto que para cada sistema existe un número de funciones que aunque se amplíe no se mejora la energía dentro del orden de magnitud en que estamos usualmente interesados.

Consideremos el ejemplo del \mathbf{H}_2^+ , utilizando la *base mínima*, es decir como conjunto de funciones los orbitales atómicos $1s$ centrados en cada uno de los núcleos (Que están normalizadas, pero NO son ortogonales)

$$\phi_a = 1s_a \quad \phi_b = 1s_b$$

Mi función de prueba será:

$$\Psi = C_a \phi_a + C_b \phi_b \quad H^e \Psi = E^e \Psi$$

Empleando el método variacional de Rayleigh-Ritz, recordáis que teníamos la ecuación secular:

$$H^e \Psi = E^e \Psi \quad H^e = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

$$H^e(C_a \phi_a + C_b \phi_b) = E^e(C_a \phi_a + C_b \phi_b)$$

y premultiplicando por cada una de las funciones ϕ_a y ϕ_b e integrando, se llega a las ecuaciones variacionales de R.R. ($\frac{\partial E}{\partial C_a} = 0$):

$$\begin{cases} C_a(H_{aa} - E^e S_{aa}) + C_b(H_{ab} - E^e S_{ab}) = 0 \\ C_a(H_{ba} - E^e S_{ba}) + C_b(H_{bb} - E^e S_{bb}) = 0 \end{cases}$$

cuya solución no trivial pasa porque el determinante de los coeficientes sea nulo:

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - E^e S_{aa}) & (H_{ab} - E^e S_{ab}) \\ (H_{ba} - E^e S_{ba}) & (H_{bb} - E^e S_{bb}) \end{vmatrix} = 0$$

Recordad que $H_{aa} = -\frac{1}{2} \langle \phi_a | \nabla^2 \phi_a \rangle - \langle \phi_a | \frac{1}{r_a} \phi_a \rangle - \langle \phi_a | \frac{1}{r_b} \phi_a \rangle = \alpha = H_{bb}$

$$\text{igualmente: } H_{ab} = H_{ba} = \beta \quad S_{ab} = \langle \phi_a | \phi_b \rangle = S_{ba}$$

por lo que aplicando los valores de antes :

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E^e) & (\beta - E^e S_{ab}) \\ (\beta - E^e S_{ba}) & (\alpha - E^e) \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$(\alpha - E^e)^2 = (\beta - E^e S_{ab})^2 \Rightarrow \alpha - E^e = \pm(\beta - E^e S_{ab}) \Rightarrow$$

$$E_+^e = \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}} \quad E_-^e = \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}}$$

e igualmente, sustituyendo los valores de la energía en las ecuaciones originales se obtienen los coeficientes, similares a los de antes:

$$(\alpha - E^e)C_a + (\beta - E^e S_{ab})C_b = 0$$

Para $E^e = E_+^e$:

$$\left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}}\right)C_a + \left(\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}}S_{ab}\right)C_b = 0$$

$$C_a(\alpha + \alpha S_{ab} - \alpha - \beta) + C_b(\beta + \beta S_{ab} - \alpha S_{ab} - \beta S_{ab}) = 0$$

$$C_a(\alpha S_{ab} - \beta) + C_b(\beta - \alpha S_{ab}) = 0 \Rightarrow C_a = C_b \Rightarrow \Psi_+ = C_a(\phi_a + \phi_b)$$

$$\text{Como } \langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle = 1 \Rightarrow \langle C_a(\phi_a + \phi_b) | C_a(\phi_a + \phi_b) \rangle =$$

$$C_a^2(1 + S_{ab} + S_{ab} + 1) = 2C_a^2(1 + S_{ab}) \Rightarrow C_a = C_b = \sqrt{\frac{1}{2(1 + S_{ab})}}$$

$$E_+ = E_+^e + \frac{1}{R}$$

$$\Psi_+ = \sqrt{\frac{1}{2(1+S_{ab})}} (\phi_a + \phi_b)$$

Para $\mathbf{E}^e = \mathbf{E}_-$:

$$\left(\alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}}\right)C_a + \left(\beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}}S_{ab}\right)C_b = 0$$

$$C_a(\beta - \alpha S_{ab}) + C_b(\beta - \alpha S_{ab}) = 0 \Rightarrow C_a = -C_b \Rightarrow \Psi_- = C_a(\phi_a - \phi_b)$$

Como $\langle \Psi_- | \Psi_- \rangle = 1 \Rightarrow \langle C_a(\phi_a - \phi_b) | C_a(\phi_a - \phi_b) \rangle =$

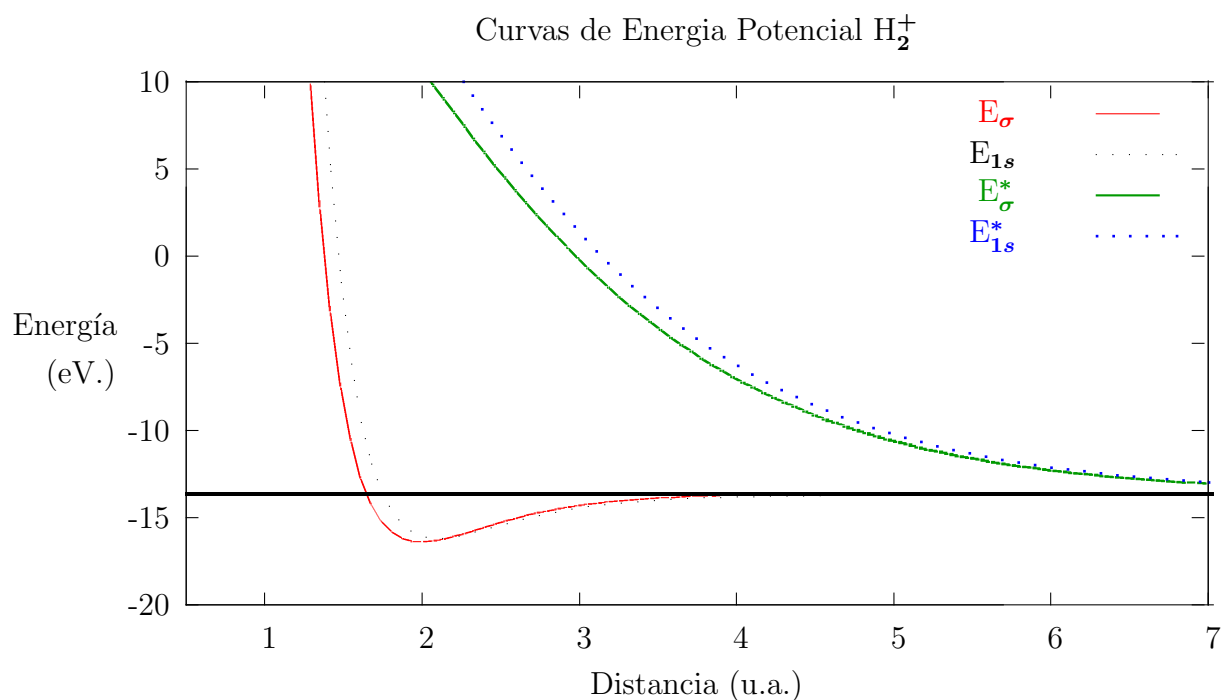
$$\Rightarrow C_a = -C_b = \sqrt{\frac{1}{2(1 - S_{ab})}}$$

$$\mathbf{E}_- = \mathbf{E}_-^e + \frac{1}{R}$$

$$\Psi_- = \sqrt{\frac{1}{2(1 - S_{ab})}} (\phi_a - \phi_b)$$

¿Cual de estos estados corresponde al fundamental y cual al excitado?

Del hecho de que α y β sean menores que cero, además de que $|\alpha| > |\beta|$, junto a que $0 \leq S \leq 1$, no podemos decir nada, pero si se analizan los valores que toman, entonces se comprueba que $\langle \mathbf{E}_+ \rangle < \langle \mathbf{E}_- \rangle$ y representando estas energías frente a R , podemos compararlas con las calculadas exactamente, sin esta aproximación:



Cualitativamente el resultado no es muy distinto, ya que nos justifica la existencia de la molécula \mathbf{H}_2^+ , y la distancia de equilibrio no se desplaza excesivamente de la exacta. Además, respecto a la forma de las funciones ambas presentan simetría σ , siendo la del estado fundamental σ_g y la del excitado σ_u . Estas funciones representan a dos orbitales moleculares ocupados por un electrón, el primero es enlazante, como ya hemos indicado anteriormente, y se denomina con la letra característica de su valor propio de L_z , y el subíndice g o u , mientras que el otro orbital molecular es antienlazante y en el además se escribe un asterisco como superíndice derecho.

Podríamos haber utilizado un conjunto mayor de funciones de base, p.e. cuatro, que podrían ser de tipo s :

$$\{\phi_{1s_a}, \phi_{2s_a}, \phi_{1s_b}, \phi_{2s_b}\}$$

y habríamos obtenido cuatro funciones:

$$\{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4\}$$

$$\Psi_1 = C_{11}\phi_{1s_a} + C_{21}\phi_{2s_a} + C_{31}\phi_{1s_b} + C_{41}\phi_{2s_b} \quad \Psi_2 = C_{12}\phi_{1s_a} + C_{22}\phi_{2s_a} + C_{32}\phi_{1s_b} + C_{42}\phi_{2s_b}$$

$$\Psi_3 = C_{13}\phi_{1s_a} + C_{23}\phi_{2s_a} + C_{33}\phi_{1s_b} + C_{43}\phi_{2s_b} \quad \Psi_4 = C_{14}\phi_{1s_a} + C_{24}\phi_{2s_a} + C_{34}\phi_{1s_b} + C_{44}\phi_{2s_b}$$

También sucede que en algunos casos, como este del \mathbf{H}_2^+ , ciertos coeficientes son mucho menores que otros, por lo que se pueden despreciar en una primera aproximación, quedándonos:

$$\Psi_1 \approx C_{11}\phi_{1s_a} + C_{31}\phi_{1s_b} \quad \rightarrow \sigma_{1s} \quad (\sigma_{g1s})$$

$$\Psi_2 \approx C_{12}\phi_{1s_a} + C_{32}\phi_{1s_b} \quad \rightarrow \sigma_{1s}^* \quad (\sigma_{u1s})$$

$$\Psi_3 \approx C_{23}\phi_{2s_a} + C_{43}\phi_{2s_b} \quad \rightarrow \sigma_{2s} \quad (\sigma_{g2s})$$

$$\Psi_4 \approx C_{24}\phi_{2s_a} + C_{44}\phi_{2s_b} \quad \rightarrow \sigma_{2s}^* \quad (\sigma_{u2s})$$

Tenemos por lo tanto en este caso cuatro orbitales moleculares del tipo σ , dos enlazantes y otros dos antienlazantes, además por estar formados fundamentalmente por un tipo determinado de orbital atómico, se suelen denominar con el nombre de dichos orbital atómico como subíndice. En realidad, recordad que no son σ_{1s} o σ_{2s} puros, siempre son una mezcla, aunque sea pequeña.

Si amplio la base a los orbitales atómicos p , tengo dos tipos de orbitales, si nos fijamos en la simetría, los p_z con simetría respecto a la rotación respecto al eje z , y

por lo tanto de carácter σ , y los p_x y p_y , que no presentan este tipo de simetría, estos orbitales dan lugar a orbitales moleculares π , el π_x y el π_y .

Este es el [ejemplo utilizando una base amplia de 15 funciones de base](#): $\{1s, 2s, 3s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{xx}, 3d_{yy}, 3d_{zz}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}\}$ por cada hidrógeno:


```

*****
*           GAMESS VERSION = 11 APR 2008 (R1)           *
*           FROM IOWA STATE UNIVERSITY                 *
* M.W.SCHMIDT, K.K.BALDRIDGE, J.A.BOATZ, S.T.ELBERT, *
* M.S.GORDON, J.H.JENSEN, S.KOSEKI, N.MATSUNAGA,     *
*           K.A.NGUYEN, S.J.SU, T.L.WINDUS,           *
*           TOGETHER WITH M.DUPOUIS, J.A.MONTGOMERY    *
*           J.COMPUT.CHEM. 14, 1347-1363(1993)        *
***** 64 BIT LINUX VERSION *****

```

```

INPUT CARD> $CONTRL SCFTYP=ROHF RUNTYP=ENERGY $END
INPUT CARD> $CONTRL MULT=2 icharg=1 maxit=200 $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=ccT $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>H-H + a Re=1.0572 Angstroms
INPUT CARD>Dnh 4
INPUT CARD>
INPUT CARD>hidrogeno 1. 0.0 0.0 0.5286
INPUT CARD> $END

```

H-H + Calculo ROHF a Re=1.0572 Angstroms Base cc-pVTZ

THE POINT GROUP OF THE MOLECULE IS D4H

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
		X	Y	Z
HIDROGENO	1.0	0.0000000000	0.0000000000	-0.9989091571
HIDROGENO	1.0	0.0000000000	0.0000000000	0.9989091571

INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)

```

-----
          1 HIDRO      2 HIDRO
1 HIDRO  0.0000000    1.0572000 *
2 HIDRO  1.0572000 *  0.0000000

```

ATOMIC BASIS SET

```

-----
TOTAL NUMBER OF BASIS SET SHELLS           = 12
NUMBER OF CARTESIAN GAUSSIAN BASIS FUNCTIONS = 30
NUMBER OF ELECTRONS                         = 1
CHARGE OF MOLECULE                         = 1
SPIN MULTIPLICITY                          = 2
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA)        = 1
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA )       = 0
TOTAL NUMBER OF ATOMS                      = 2
THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS          0.5005460171

```

INITIAL GUESS ORBITALS GENERATED BY HUCKEL ROUTINE.

TOTAL NUMBER OF NONZERO TWO-ELECTRON INTEGRALS = 14905

ROHF SCF CALCULATION

 FINAL ROHF ENERGY IS -0.6022672743 AFTER 7 ITERATIONS

 SPIN SZ = 0.500
 S-SQUARED = 0.750

 EIGENVECTORS

				1	2	3	4	5
				-1.1028	-0.2799	-0.0219	0.1261	0.2086
				A1G	A2U	A1G	A2U	EU
1	H	1	S	0.196060	0.171517	0.009497	-0.044276	0.000000
2	H	1	S	0.350767	0.399816	-0.938043	-1.354178	0.000000
3	H	1	S	0.067518	0.832934	0.942382	2.304986	0.000000
4	H	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.040775
5	H	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
6	H	1	Z	0.016712	-0.009182	-0.009203	-0.002218	0.000000
7	H	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.606897
8	H	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
9	H	1	Z	0.051187	-0.019025	-0.050078	0.094384	0.000000
10	H	1	XX	-0.000476	0.004033	0.070892	0.075887	0.000000
11	H	1	YY	-0.000476	0.004033	0.070892	0.075887	0.000000
12	H	1	ZZ	0.008888	0.002501	0.061625	0.099725	0.000000
13	H	1	XY	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
14	H	1	XZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.001396
15	H	1	YZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
16	H	2	S	0.196060	-0.171517	0.009497	0.044276	0.000000
17	H	2	S	0.350767	-0.399816	-0.938043	1.354178	0.000000
18	H	2	S	0.067518	-0.832934	0.942382	-2.304986	0.000000
19	H	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.040775
20	H	2	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
21	H	2	Z	-0.016712	-0.009182	0.009203	-0.002218	0.000000
22	H	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.606897
23	H	2	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
24	H	2	Z	-0.051187	-0.019025	0.050078	0.094384	0.000000
25	H	2	XX	-0.000476	-0.004033	0.070892	-0.075887	0.000000
26	H	2	YY	-0.000476	-0.004033	0.070892	-0.075887	0.000000
27	H	2	ZZ	0.008888	-0.002501	0.061625	-0.099725	0.000000
28	H	2	XY	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
29	H	2	XZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.001396
30	H	2	YZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

				6	7	8	9	10
				0.2086	0.5427	0.6247	0.6247	1.0489
				EU	A1G	EG	EG	A2U
1	H	1	S	0.000000	-0.043938	0.000000	0.000000	0.173664
2	H	1	S	0.000000	0.787402	0.000000	0.000000	2.249561
3	H	1	S	0.000000	-0.390939	0.000000	0.000000	0.978887
4	H	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	-0.068333	0.000000
5	H	1	Y	-0.040775	0.000000	-0.068333	0.000000	0.000000
6	H	1	Z	0.000000	0.057722	0.000000	0.000000	-0.068169
7	H	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	1.022290	0.000000
8	H	1	Y	0.606897	0.000000	1.022290	0.000000	0.000000
9	H	1	Z	0.000000	-0.754934	0.000000	0.000000	2.639865
10	H	1	XX	0.000000	-0.051825	0.000000	0.000000	0.002069
11	H	1	YY	0.000000	-0.051825	0.000000	0.000000	0.002069
12	H	1	ZZ	0.000000	-0.033289	0.000000	0.000000	0.240896
13	H	1	XY	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
14	H	1	XZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.014524	0.000000
15	H	1	YZ	-0.001396	0.000000	0.014524	0.000000	0.000000
16	H	2	S	0.000000	-0.043938	0.000000	0.000000	-0.173664
17	H	2	S	0.000000	0.787402	0.000000	0.000000	-2.249561
18	H	2	S	0.000000	-0.390939	0.000000	0.000000	-0.978887
19	H	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.068333	0.000000
20	H	2	Y	-0.040775	0.000000	0.068333	0.000000	0.000000
21	H	2	Z	0.000000	-0.057722	0.000000	0.000000	-0.068169
22	H	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	-1.022290	0.000000
23	H	2	Y	0.606897	0.000000	-1.022290	0.000000	0.000000
24	H	2	Z	0.000000	0.754934	0.000000	0.000000	2.639865
25	H	2	XX	0.000000	-0.051825	0.000000	0.000000	-0.002069
26	H	2	YY	0.000000	-0.051825	0.000000	0.000000	-0.002069
27	H	2	ZZ	0.000000	-0.033289	0.000000	0.000000	-0.240896
28	H	2	XY	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
29	H	2	XZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.014524	0.000000
30	H	2	YZ	0.001396	0.000000	0.014524	0.000000	0.000000

11	12	13	14	15
1.3012	1.4927	2.6227	2.6227	2.6970
A1G	A2U	EU	EU	B1G
16	17	18	19	20
2.6970	2.7888	3.2521	3.2521	3.3785
B2G	A1G	B2U	B1U	EU
21	22	23	24	25
3.3785	3.4579	3.4579	3.4649	4.0986
EU	EG	EG	A2U	A1G
26	27	28	29	30
4.2334	4.2334	4.2425	4.3914	6.0209
EG	EG	A2U	A1G	A2U

..... END OF ROHF CALCULATION

ENERGY COMPONENTS

```

-----
WAVEFUNCTION NORMALIZATION =      1.0000000000

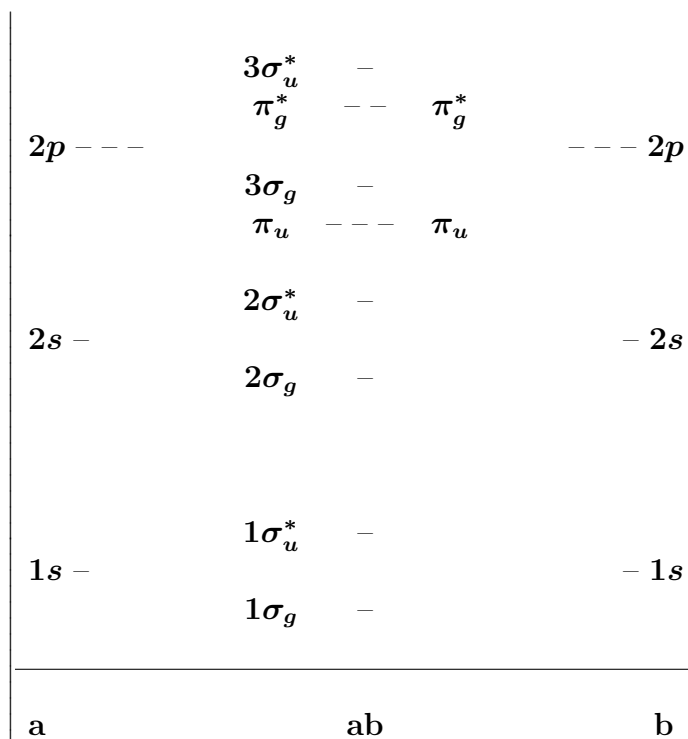
      ONE ELECTRON ENERGY =      -1.1028132914
      TWO ELECTRON ENERGY =       0.0000000000
      NUCLEAR REPULSION ENERGY =   0.5005460171
-----
      TOTAL ENERGY =             -0.6022672743

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =   0.0000000000
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =    -1.7053661456
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =     0.5005460171
-----
      TOTAL POTENTIAL ENERGY =    -1.2048201286
      TOTAL KINETIC ENERGY =       0.6025528542
      VIRIAL RATIO (V/T) =         1.9995260500

```

EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY Tue Oct 14 16:36:12 2008

Podríamos construir un [diagrama de correlación](#) con los orbitales atómicos y su combinación para dar OMs, representados frente a la energía: ³:



³Para los átomos hidrogenoides $E_{2s} = E_{2p}$

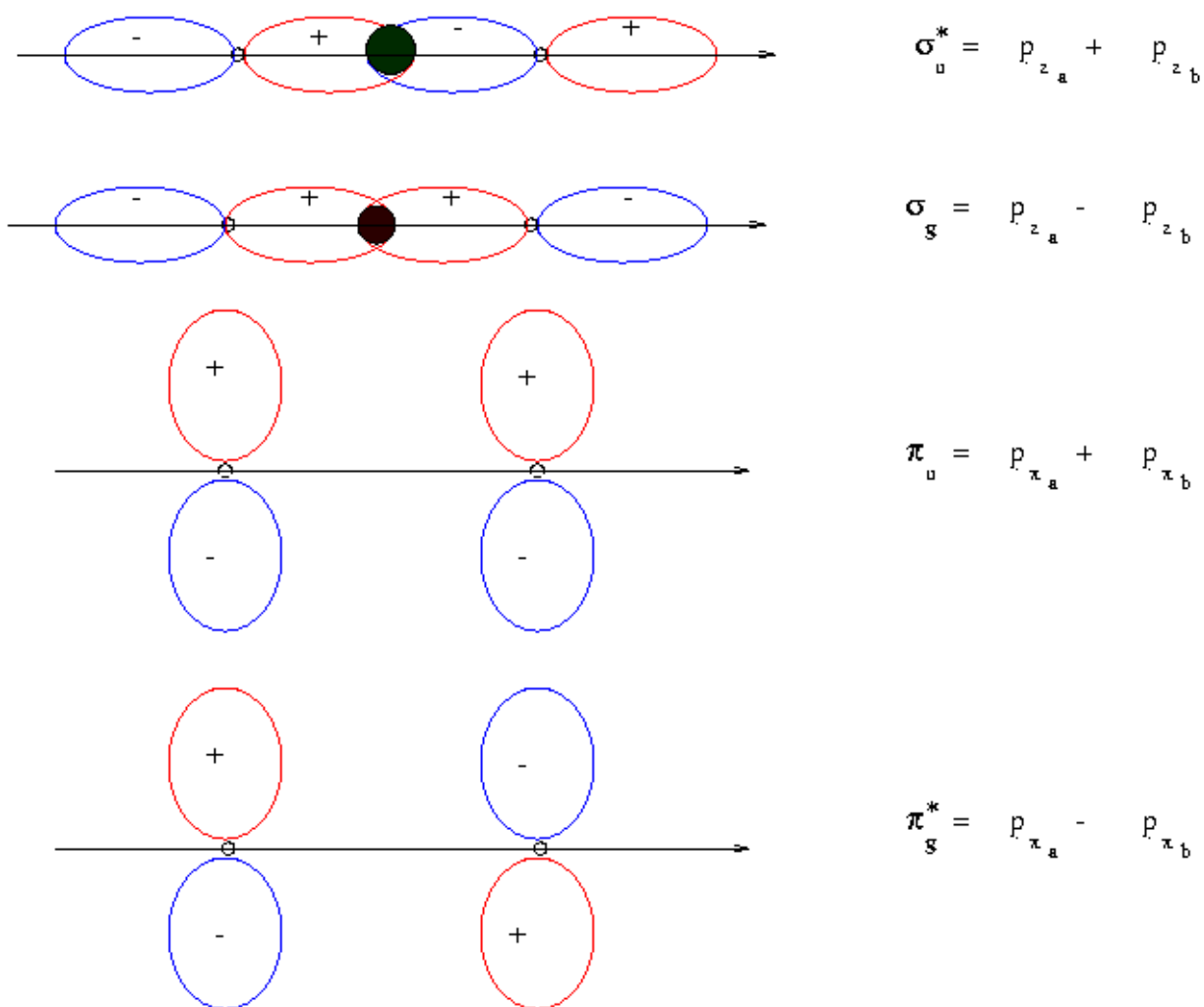
De estos diagramas se ve que existe un principio de simetría por el cual los orbitales moleculares de una simetría dada solo están formados por orbital atómicos de la misma simetría ($s, p_z \rightarrow \sigma; p_x, p_y \rightarrow \pi$).

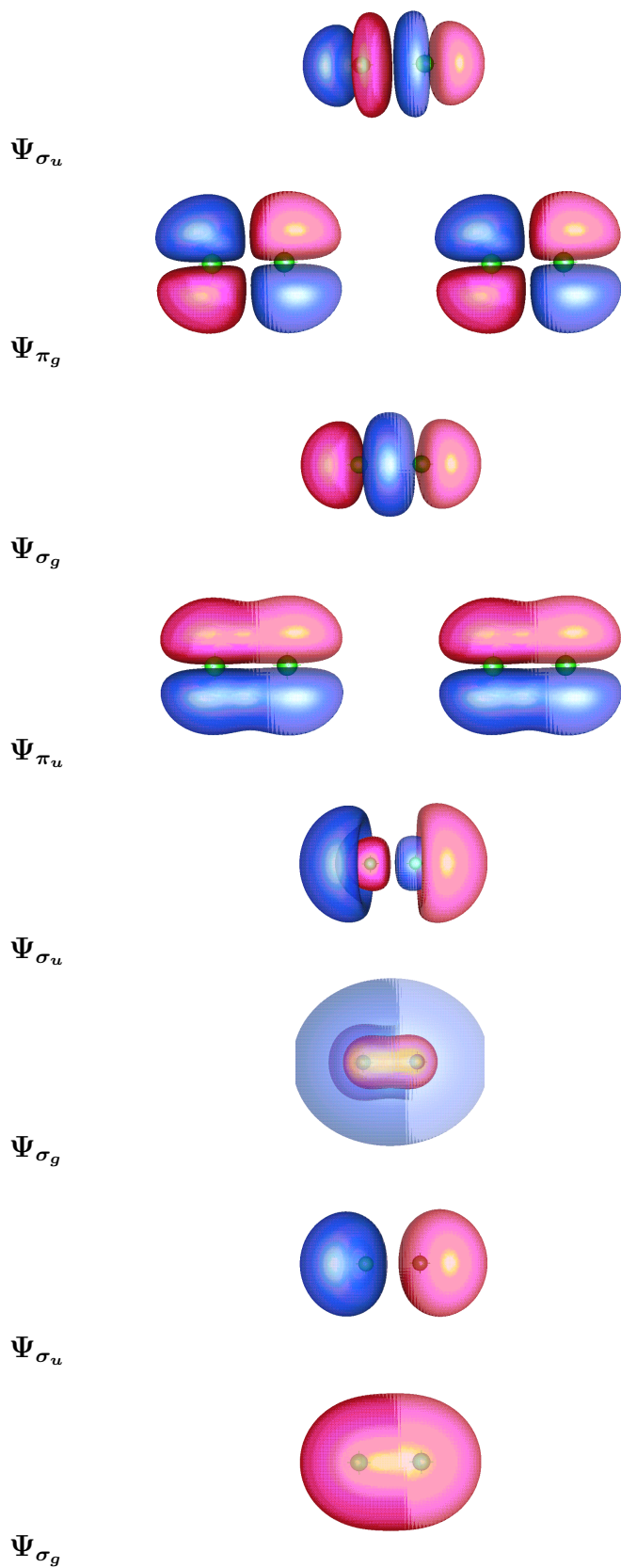
Otra consecuencia es que cuanto más distinta sea la energía de los diferentes orbital atómicos, menor será la mezcla de esos orbital atómicos entre sí, Así por ejemplo, los orbital atómicos $1s$, en general, no se mezclan con ningún otros dando orbitales moleculares $\sigma_{g1s}, \sigma_{u1s}^*$, no ocurre lo mismo con los $2s$ y $2p_z$.

Podemos ver la [representación espacial](#) de los orbital atómicos p_z y p_x para formar orbitales moleculares σ y π respectivamente:

Vimos que para los s , la suma daba σ_g enlazantes y la diferencia antienlazantes σ_u^* .

Para los p_z y para los p_x y p_y :





Ver los Orbitales Moleculares del \mathbf{H}_2^+ en <http://www.falstad.com/qmno/> y los capítulos correspondientes en la página <http://www.tannerm.com/matter.htm>