

Teoría cuántica:

Ecuación de Schrödinger para átomos multielectrónicos.

Métodos aproximados.

Modelo de las partículas independientes.

Teoría de perturbaciones.

Método variacional.

Moléculas. La aproximación de Born-Oppenheimer.

Teoría de orbitales moleculares. Método de Hückel.

Átomos multielectrónicos

Un átomo multielectrónico es el formado por un núcleo de número atómico Z y más de un electrón.

Aunque el planteamiento de la ecuación de Schrödinger es sencillo su solución no lo es. Incluso para un átomo de helio, que tiene solo dos electrones, no se puede obtener una expresión analítica de la función de onda y las energías, debido al problema de 3 cuerpos. Por ello es necesario hacer aproximaciones.

El problema de los tres cuerpos consiste en determinar, en cualquier instante y simultáneamente, las posiciones y velocidades de tres cuerpos (o más), de cualquier masa, que interactúan entre sí. No es un problema inherente de la mecánica cuántica sino de la física. Ej: en astronomía, el sistema tierra, sol, luna.

Para el átomo polielectrónico más sencillo (He: $Z=2$, 2 electrones) la ecuación de Schrödinger es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e2}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1,2}} \right) \Psi(q_N, q_{e1}, q_{e2}) = E\Psi(q_N, q_{e1}, q_{e2})$$

Y para cualquier átomo polielectrónico:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{ei}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{i,j}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} \right) \Psi(q_N, q_{e1}, q_{e2}, \dots, q_{en}) = E\Psi(q_N, q_{e1}, q_{e2}, \dots, q_{en})$$

No se puede realizar una separación de variables debido a los términos de repulsión electrónica

Solución: técnicas iterativas basadas en métodos aproximados

Átomos multielectrónicos

Métodos aproximados



Modelo de partículas independientes Consiste en ignorar el término de repulsión electrónica.

También conocido como aproximación de orden cero o aproximación orbital.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e2}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1,2}} \right) \Psi(q_N, q_{e1}, q_{e2}) = E \Psi(q_N, q_{e1}, q_{e2})$$

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{e1-N}} \nabla_{e1}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{e2-N}} \nabla_{e2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

Se puede realizar entonces la separación de variables:
$$\begin{cases} E = E_1 + E_2 \\ \Psi(q_{e1}, q_{e2}) = \Psi(q_{e1}) \Psi(q_{e2}) \end{cases}$$

Con esta aproximación se obtienen soluciones analíticas de la ecuación de Schrödinger, equivalentes a las de átomos hidrogenoides:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad \Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$
$$\Upsilon_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

Modelo de partículas independientes

De manera general, para cualquier átomo polielectrónico, esta aproximación conduce a:

(i) La función de onda multielectrónica se plantea como el producto de funciones unielectrónicas:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \prod_{i=1}^n \Psi(q_i)$$

(ii) La energía electrónica total es la suma de las energías unielectrónicas:

$$E = \sum_{i=1}^n E_i$$

Este modelo conduce a errores considerables. Por ejemplo, para el estado basal del átomo de He da una energía de -108.64 eV, cuando el valor experimental es de -79.045 eV (~37% de error). Lo que demuestra la importancia del término de repulsión electrónica, cuantitativamente. Despreciar este término (el único positivo en el hamiltoniano) conduce a soluciones que implican mayor estabilidad que la de los sistemas reales. Desde el punto de vista cualitativo la repulsión electrónica causa el movimiento correlacionado de los electrones (tienden a estar lo más alejados posible unos de otros).

Entonces, este es un modelo deficiente. Sin embargo, nos permite obtener expresiones aproximadas para las funciones de onda, que pueden ser mejoradas posteriormente por diferentes vías. De modo que es un modelo de amplia aplicación práctica.

Teoría de las perturbaciones

Es un método aproximado que puede aplicarse en casos para los que se tenga la solución exacta de una ecuación para un sistema semejante al de interés, y que se diferencie de este en un solo término que puede considerarse como una perturbación al sistema de soluciones exactas.

La ecuación de Schrödinger del sistema no perturbado (con soluciones exactas) será: $\hat{H}^0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)}$

Y la del sistema perturbado: $\hat{H}' \Psi' = E' \Psi'$ donde: $\hat{H}' = \hat{H}^0 + \hat{h}$ → perturbación

Si la magnitud de la perturbación es pequeña, puede esperarse que las funciones de onda $\Psi^{(0)}$ y Ψ' no sean muy diferentes. Sin embargo, mientras Ψ' son autofunciones de \hat{H}' , $\Psi^{(0)}$ no lo son. Entonces para calcular la energía del sistema es necesario utilizar la expresión del valor medio:

$$\tilde{E}' = \frac{\langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle} = \frac{\langle \Psi^{(0)} | (\hat{H}^0 + \hat{h}) | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle} = \frac{\langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle} + \frac{\langle \Psi^{(0)} | \hat{h} | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle} = E^0 + E^{\text{perturbación}}$$



Teoría de las perturbaciones

Como ejemplo tomemos estado basal del He y la solución obtenida con el modelo de partículas independientes como el sistema no perturbado (soluciones exactas). En este caso la perturbación será la repulsión electrónica.

Sistema no perturbado: $\Psi^{(0)}(q_1, q_2) = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)}$ y $E^{(0)} = -108.64 \text{ eV}$

Perturbación: $\hat{h} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1,2}}$

$$E^{\text{perturbación}} = Cte \frac{\iint e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)} \frac{e^2}{r_{1,2}} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)} dr_1 dr_2}{\iint e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)} dr_1 dr_2} = Cte \frac{\iint \frac{e^2}{r_{1,2}} e^{-\frac{4}{a_0}(r_1+r_2)} dr_1 dr_2}{\iint e^{-\frac{4}{a_0}(r_1+r_2)} dr_1 dr_2} = 34.8 \text{ eV}$$

$$\tilde{E}' = E^{(0)} + E^{\text{perturbación}} = -108.64 \text{ eV} + 34.8 \text{ eV} = \boxed{-73.84 \text{ eV}}$$

Mucho más cercano al valor experimental es de -79.045 eV (~6% error).

Átomos multielectrónicos

Métodos aproximados

Teoría de las perturbaciones

Para cualquier nivel de energía con $n=i$: $E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots$

energía del sistema no perturbado
corrección de orden 1
corrección de orden 2

En general es suficiente calcular la corrección de primer orden a la función de onda y las de primer y segundo orden para la energía.

Y la función de onda se expande como: $\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)} + \dots$

Se puede demostrar que:

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \sum_{j \neq i} \frac{\int \Psi_j^{(0)} \hat{h}_{ji} \Psi_i^{(0)} d\tau}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \Psi_i^{(0)} + \text{otras correcciones menores}$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \int \Psi_i^{(0)} \hat{h}_{ii} \Psi_i^{(0)} d\tau + \sum_{j \neq i} \frac{\left| \int \Psi_j^{(0)} \hat{h}_{ji} \Psi_i^{(0)} d\tau \right|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} + \text{otras correcciones menores}$$

Ejemplo desarrollado 9.5 *Uso de la teoría de perturbaciones*

Halle la corrección de primer orden a la energía del estado fundamental para una partícula en un pozo con una variación en el potencial de la forma $V = -\varepsilon \sin(\pi x/L)$, como muestra la figura 9.43.

Método Identifique el hamiltoniano de la perturbación de primer orden y evalúe $E_0^{(1)}$ con la ec. 9.65a. Esperamos un pequeño descenso de la energía pues la energía potencial promedio de la partícula es más baja en la caja distorsionada.

Respuesta El hamiltoniano de la perturbación es

$$\hat{H}^{(1)} = -\varepsilon \sin(\pi x/L)$$

Entonces, la corrección de primer orden a la energía es

$$E_0^{(1)} = \int_0^L \psi_1 \hat{H}^{(1)} \psi_1 dx = -\frac{2\varepsilon}{L} \int_0^L \overbrace{\sin^3 \frac{\pi x}{L}}^{4L/3\pi} dx = -\frac{8\varepsilon}{3\pi}$$

Observe que la energía disminuye por la perturbación, como se espera de acuerdo en la forma que se ve en la figura 9.43.

Autoevaluación 9.9 Suponga que solo ψ_3 contribuye a la distorsión de la función de onda: calcule el coeficiente c_3 y la corrección de segundo orden a la energía mediante la ec. 9.65b y la ec. 9.76 en *Información adicional 9.2*.

$$[c_3 = -8\varepsilon mL^2/15\pi h^2, E_0^{(2)} = -64\varepsilon^2 mL^2/225\pi^2 h^2]$$

Método variacional

Este método se basa en el teorema variacional, que puede enunciarse como:

Dada una función de onda aproximada (bien comportada), el valor medio de la energía calculada a partir de esa función es siempre mayor que la energía verdadera del nivel fundamental.

El valor esperado del hamiltoniano, para una función de onda arbitraria (bien comportada) es siempre mayor que el valor propio de la energía del estado basal.

La aplicación de este método consiste en:

- Encontrar una función de onda aproximada de partida, lo más cercana posible a la real.
- Determinar qué parámetros deben ser optimizados en la función de onda aproximada.
- Encontrar el valor medio de la energía en función de esos parámetros.
- Calcular los valores óptimos de los parámetros (los que minimicen la energía).
- Calcular el valor de la energía usando los parámetros óptimos.

Átomos multielectrónicos

Métodos aproximados



Método variacional

Regresemos al átomo de Helio, como ejemplo de aplicación

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{Z'^3}{\pi} e^{-Z'(r_1+r_2)}$$

Pero en lugar de utilizar la carga nuclear ($Z=2$) usemos la carga nuclear efectiva, que surge como consecuencia del apantallamiento ($Z=Z'$).

Con la expresión del valor medio podemos encontrar la energía del estado basal como función de Z' :

$$\tilde{E} = \frac{Z'^6}{\pi^2} \iint (e^{-Z'(r_1+r_2)}) \hat{H} (e^{-Z'(r_1+r_2)}) dr_1 dr_2$$

Considerando que la función de onda está normalizada

La solución de esta ecuación lleva a: $\tilde{E} = Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z'$ (ver [Apéndice 3](#) para más detalles)

$$Z' = 1.6875 \quad \rightarrow \quad \Psi(q_1, q_2) = \frac{1.6875^3}{\pi} e^{-1.6875(r_1+r_2)}$$

$$\tilde{E} = \boxed{-77.5 \text{ eV}}$$

El valor experimental es -79.045 eV ($\sim 2\%$ error).

Ejemplo 11.2 *Uso del principio de la variación (1)*

Para encontrar la energía E de los orbitales enlazantes y antienlazantes de una molécula diatómica homonuclear utilizamos $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ en la ec. 11.29 y obtenemos

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

Las soluciones de esta ecuación son

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Los valores de los coeficientes de la combinación lineal son las soluciones de las ecuaciones seculares después de introducir los dos valores de energía obtenidos del determinante secular. El valor inferior (E_+ en el *Ejemplo*) indica los coeficientes del orbital molecular enlazante, y el valor superior (E_-) los coeficientes del orbital molecular antienlazante. Las ecuaciones seculares expresan la relación de los coeficientes en cada caso, y necesitamos otra ecuación para encontrar sus valores individuales. Esta ecuación se obtiene exigiendo la normalización de la mejor función de onda. Esto significa que, en esta etapa final, debemos asegurarnos de que

$$\int \psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1 \quad (11.30)$$

Ejemplo 11.3 Uso del principio de la variación (2)

Para encontrar los valores de los coeficientes c_A y c_B en la combinación lineal que corresponde a la energía E_+ en el *Ejemplo 11.2*, utilizamos la ec. 11.28 (con $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$) y escribimos

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

ahora utilizamos la condición de normalización, ec. 11.30, para establecer $c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1$, y escribimos

$$\frac{\alpha + \beta}{1 + S} = (c_A^2 + c_B^2) \alpha + 2c_A c_B \beta$$

Esta expresión implica que

$$c_A^2 + c_B^2 = 2c_A c_B = \frac{1}{1 + S} \quad \text{y} \quad |c_A| = \frac{1}{\{2(1 + S)\}^{1/2}} \quad c_B = c_A$$

Si procedemos de manera similar para hallar los coeficientes de la combinación lineal que corresponde a la energía E_- , escribimos

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = (c_A^2 + c_B^2) \alpha + 2c_A c_B \beta$$

lo que implica que

$$c_A^2 + c_B^2 = -2c_A c_B = \frac{1}{1 - S} \quad \text{y} \quad |c_A| = \frac{1}{\{2(1 - S)\}^{1/2}} \quad c_B = -c_A$$

Átomos multielectrónicos

Principio de exclusión de Pauli

Las funciones de onda usadas hasta ahora no contienen el espín de los electrones.

En principio, para el caso del He, podemos imaginar las cuatro posibilidades:

$$\alpha(1) \alpha(2), \beta(1) \beta(2), \alpha(1) \beta(2), \beta(1) \alpha(2) \quad \text{Pero, ¿son todas aceptables?}$$

Según el principio de exclusión de Pauli: Las funciones de onda de sistemas de partículas idénticas son antisimétricas si las partículas son fermiones (espín semientero) y simétricas si las partículas son bosones (espín entero). Por lo tanto, como los electrones son fermiones necesitamos funciones de onda antisimétricas y ninguna de las anteriores lo es.

Spin-orbitales:	$1s\alpha(1) 1s\alpha(2)$	Permutación: $\hat{P}_{1,2} (\quad)$	$1s\alpha(2) 1s\alpha(1)$	Simétricas con respecto al intercambio.
	$1s\beta(1) 1s\beta(2)$		$1s\beta(2) 1s\beta(1)$	
	$1s\alpha(1) 1s\beta(2)$		$1s\alpha(2) 1s\beta(1)$	
	$1s\beta(1) 1s\alpha(2)$		$1s\beta(2) 1s\alpha(1)$	

Aplicando el operador de permutación a cualquiera de ellos, no se obtiene el signo cambiado sino el mismo producto.

¿Y sus combinaciones lineales?

$$\Psi(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\beta(1)1s\alpha(2)$$

Solo una es antisimétrica:

$$\Psi(1,2) = \underbrace{1s(1)1s(2)}_{\text{Función orbital simétrica}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{Función de espín antisimétrica}}$$

Átomos multielectrónicos

Determinante de Slater

Una manera general de escribir funciones antisimétricas es escribir el determinante cuya diagonal principal es el producto de los espín-orbitales de cada uno de los electrones presentes en el sistema. Por ejemplo, para el He el determinante Slater para el estado basal es:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\alpha(2) \\ 1s\beta(1) & 1s\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\beta(1)1s\alpha(2)]$$

Y de manera general para un sistema con n electrones:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_1(2) & \dots & \Phi_1(n) \\ \Phi_2(1) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_n(1) & \Phi_n(2) & \dots & \Phi_n(n) \end{vmatrix}$$

Si dos electrones tuvieran los mismos cuatro números cuánticos, ocuparían el mismo espín-orbital y dos filas del determinante serían iguales. En ese caso el determinante se haría cero, indicando que la probabilidad de que dos electrones tengan los mismos cuatro números cuánticos es nula. O sea, el determinante de Slater cumple el principio de exclusión de Pauli.

Átomos multielectrónicos

Espín electrónico

Recordando: $\left\{ \begin{array}{l} s: \text{número cuántico de espín. Para electrones } s = \frac{1}{2} \\ m_s: \text{número cuántico de la componente } z, m_s = \pm\frac{1}{2} \\ S: \text{momento angular de espín: } S = \hbar\sqrt{s(s+1)} \\ \text{para electrones: } S = \hbar\sqrt{\frac{3}{2}} \end{array} \right.$

Número cuántico de espín total,
para un sistema con n electrones:

$$S_{tot} = \sum_{i=1}^n S_i$$

En z : $m_{s-tot} = \sum_{i=1}^n m_{si}$

Multiplicidad de espín:

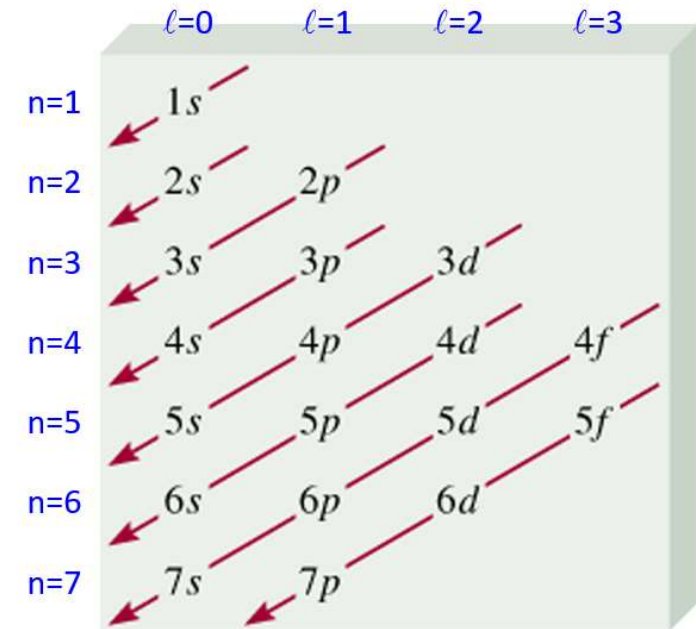
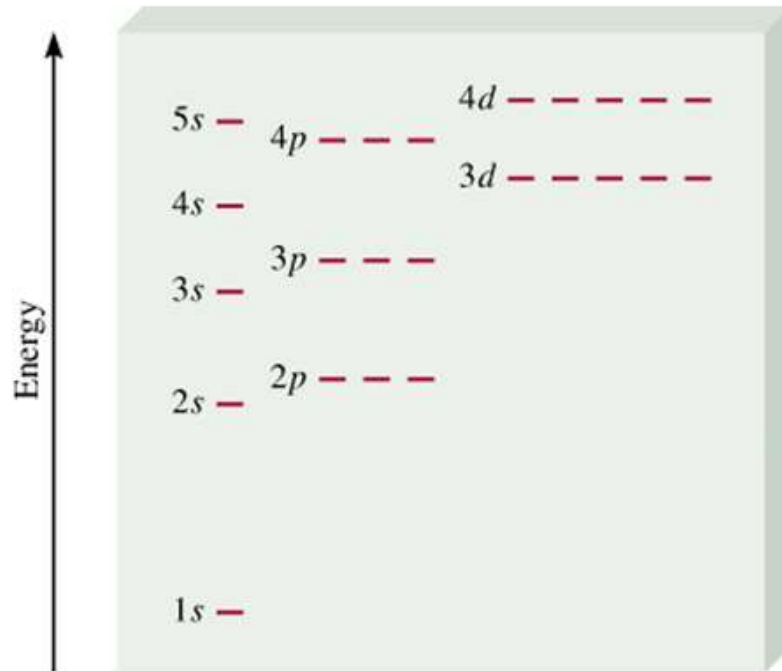
$$M_s = 2 \underbrace{m_{s-tot}}_{\text{Número de electrones desapareados}} + 1$$

Número de
electrones
desapareados

Átomos multielectrónicos

Recordando:

Orden de energía de orbitales atómicos para átomos polielectrónicos (depende de n y l):



Ejemplo: N (O=8) $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$

$$m_{s-tot} = \sum_{i=1}^n m_{s_i}$$

$$M_s = 2m_{s-tot} + 1 = 3$$

triplete

Moléculas

Aproximación de Born-Oppenheimer

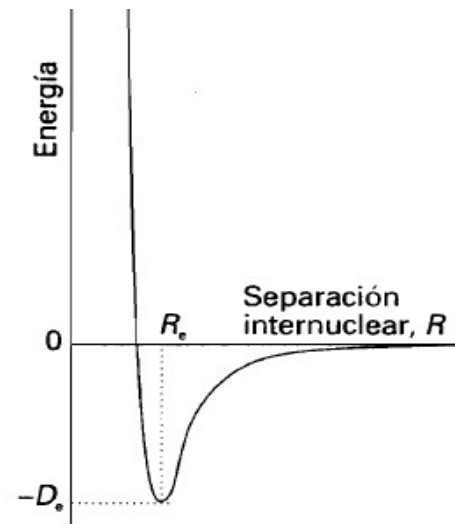
Las moléculas, en general son sistemas multielectrónicos y polinucleares:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{p=1}^N \frac{1}{m_p} \nabla_N^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{p=1}^N \frac{Z_p e^2}{r_{i,p}} + \sum_{i<j}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{i,j}} + \sum_{p<q}^N \sum_{q=1}^N \frac{Z_p Z_q e^2}{r_{p,q}}$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger de sistemas polinucleares se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer (BO). Se basa en asumir que como los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se desplazan a una velocidad relativamente mas lenta y pueden considerarse fijos en relación a los electrones que se desplazan en su campo. De este modo se puede separar el movimiento nuclear del movimiento de los electrones en una molécula y obtener las funciones de onda y los niveles de energía para la parte electrónica.

Por ejemplo, se puede seleccionar una separación internuclear en una molécula diatómica y resolver luego la ecuación de Schrödinger para los electrones con esa separación nuclear. Luego se elige otra separación y se repite el calculo, y así sucesivamente.

La solución exacta (BO) de la ecuación de Schrödinger para el ión molécula de hidrógeno se muestra en el [Apéndice 4](#).



Moléculas

OM-CLOA (Orbitales Moleculares como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos)

Según la teoría de orbitales moleculares (OM), los electrones no son parte de un enlace en particular sino que se distribuyen en toda la molécula. Entonces si (para una molécula diatómica AB) un electrón puede encontrarse en un orbital centrado en el átomo A y también en un orbital centrado en el átomo B, la función de onda total puede expresarse como superposición de los orbitales atómicos correspondientes. Matemáticamente esto implica que una función de onda aproximada para representar OM puede obtenerse por combinación lineal de orbitales atómicos conocidos.

Hay reglas empíricas para construir OM como CLOA. Establecen que los OA usados en la CL deben:

- Tener la misma simetría con respecto al eje molecular.
- Tener energías similares.
- Tener un solapamiento apreciable. $\int \phi_1 \phi_2 d\tau$

Ejemplo para la molécula hipotética AB: $\Psi_{AB} = N(\phi_A \pm \phi_B)$ donde N es la constante de normalización.

La densidad de probabilidad será: $\Psi_{AB}^2 = N^2(\phi_A^2 + \phi_B^2 \pm 2\phi_A\phi_B)$

El último término se conoce como densidad de solapamiento, y puede representar un aumento ($+\phi_A\phi_B$, orbital enlazante) o una disminución ($-\phi_A\phi_B$, orbital antienlazante) de la probabilidad de encontrar al electrón en la región internuclear.

Moléculas

Ejemplo desarrollado 11.1 Normalización de un orbital molecular

Normalice el orbital molecular ψ_+ en la ec. 11.7.

Método Debemos encontrar el factor N de modo que

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

Para ello debemos introducir la CLOA en esta integral y tener en cuenta que los orbitales atómicos están normalizados en forma individual.

Respuesta Al sustituir la función de onda, encontramos que

$$\int \psi^* \psi d\tau = N^2 \left\{ \int A^2 d\tau + \int B^2 d\tau + 2 \int AB d\tau \right\} = N^2(1 + 1 + 2S)$$

donde $S = \int AB d\tau$. Para que la integral sea igual a 1, se requiere que

$$N = \frac{1}{\{2(1 + S)\}^{1/2}}$$

En H_2^+ , $S \approx 0,59$, por lo tanto $N = 0,56$.

Autoevaluación 11.3 Normalice el orbital ψ_- de la ec. 11.7.

[$N = 1/\{2(1 - S)\}^{1/2}$, por lo que $N = 1,10$]

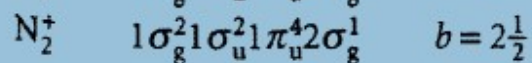
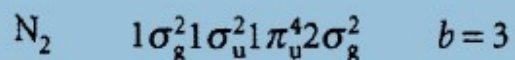
Moléculas

Ejemplo desarrollado 11.2 Estimación de la fuerza enlazante relativa de moléculas y iones

Estime si la energía de disociación del N_2^+ será mayor o menor que la del N_2 .

Método Sabiendo que la molécula con mayor orden enlazante tendrá mayor energía de disociación, compare la configuración electrónica y determine el orden enlazante de cada una.

Respuesta De acuerdo con la figura 11.33, las configuraciones electrónicas y órdenes enlazante son



Dado que el catión tiene menor orden enlazante, suponemos que tiene la menor energía de disociación. La energía de disociación experimental del N_2 es de 945 kJ mol^{-1} , y la del N_2^+ es de 842 kJ mol^{-1} .

Autoevaluación 11.4 ¿Qué molécula tendrá mayor energía de disociación, F_2 o F_2^+ ?
[F_2^+]

Ejemplo desarrollado 11.3 Cálculo de los orbitales moleculares de HF

Calcule las funciones de onda y las energías de los orbitales σ de la molécula de HF, tomando $\beta = -1,0$ eV y las siguientes energías de ionización: H1s: 13,6 eV; F2s: 40,2 eV; F2p: 17,4 eV.

Método Dado que las energías de los orbitales F2p y H1s están más cercanas que las de los orbitales F2s y H1s, para una primera aproximación despreciamos la contribución del orbital F2s. Para utilizar la ec. 11.34, debemos conocer los valores de las integrales de Coulomb α_H y α_F . Estas integrales representan las energías de los electrones H1s y F2p respectivamente, por lo que son aproximadamente iguales a las energías de ionización (valor negativo) de los átomos. Calcule ζ a partir de la ec. 11.33 (tomando A como F y B como H) y luego escriba las funciones de onda utilizando la ec. 11.34.

Respuesta Si establecemos $\alpha_H = -13,6$ eV y $\alpha_F = -17,4$ eV, obtenemos $\text{tg } 2\zeta = 0,58$; por lo tanto $\zeta = 13,9^\circ$. Luego

$$E_- = -13,4 \text{ eV} \quad \psi_- = 0,97\chi_H - 0,24\chi_F$$

$$E_+ = -17,6 \text{ eV} \quad \psi_+ = 0,24\chi_H + 0,97\chi_F$$

Nótese que la composición del orbital de menor energía (el orbital con $-17,6$ eV) es más similar a F2p que a H1s, y en el orbital de antienlace, de mayor energía, ocurre lo contrario.

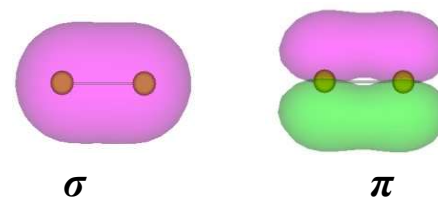
Autoevaluación 11.6 La energía de ionización del Cl es 13,1 eV; halle la fórmula y las energías de los orbitales σ de la molécula de HCl utilizando $\beta = -1,0$ eV.

$$[E_- = -12,8 \text{ eV}, \psi_- = -0,62\chi_H + 0,79\chi_{Cl}; E_+ = -13,9 \text{ eV}, \psi_+ = 0,79\chi_H + 0,62\chi_{Cl}]$$

De los métodos de la Química Cuántica que se aplican al estudio de moléculas orgánicas no saturadas, el de Hückel es el más popular. El éxito de este método se debe a su gran simplicidad, que permite incluso hacer cálculos a mano, cuando el número de átomos es pequeño. Es el método de aproximación más simple de la teoría de orbitales moleculares para sistemas planos insaturados. Se basa en la **separación σ - π** .

Diferencias entre los electrones σ y π :

- Están localizados en diferentes regiones del espacio. Los electrones σ en el plano molecular, los electrones π por encima y por debajo del plano molecular.



Los orbitales π tienen un plano nodal que coincide con el plano molecular por lo que la probabilidad de encontrar un electrón π en el plano molecular es nula, mientras que la densidad electrónica σ es máxima en el plano molecular, de modo que los electrones σ y π pueden considerarse espacialmente separados.

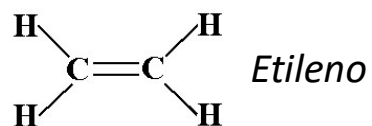
La densidad π debe afectar muy poco a la σ , mientras que el efecto de los electrones σ sobre los π es esencialmente apantallar la carga nuclear (la nube σ se encuentra más cerca de los núcleos)

- Los electrones π están más débilmente enlazados y son más fácilmente polarizables que los electrones σ .

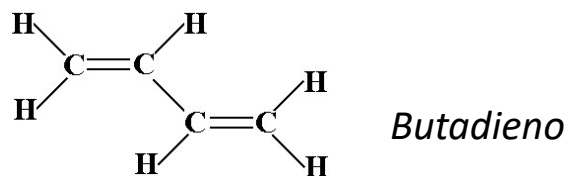
Los electrones σ se encuentran más cerca de los núcleos, por lo que la interacción núcleo-electrón es más fuerte, \therefore los enlaces σ son más fuertes que los π : Hace falta más energía para romper un enlace σ que para romper un enlace π . Es posible arrancar o añadir uno o dos electrones π en un sistema aromático y obtener iones relativamente estables. Los electrones π pueden considerarse químicamente más accesibles

Referidos a la deslocalización de sistemas electrónicos π podemos diferenciar 3 tipos de compuestos:

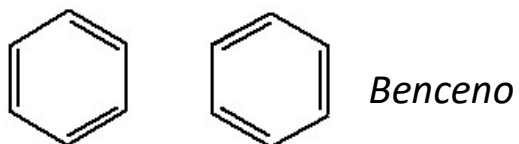
- a) Sistemas típicamente no conjugadas con todos sus enlaces localizados



- b) Sistemas conjugados, pero para las cuales solamente se puede plantear una forma canónica con el máximo número de dobles enlaces



- c) Moléculas conjugadas con dos o más formas canónicas



Diferencias entre los electrones σ y π :

- Los electrones π son químicamente más reactivos que los electrones σ .

Los sistemas saturados son menos reactivos que los insaturados. La reactividad química de estos últimos puede interpretarse en término de los electrones π . En reacciones químicas donde se involucran electrones π , los electrones σ no juegan prácticamente ningún papel en el proceso, con excepción de reacciones que involucren cambios conformacionales

Como los OM tipo σ son de menor energía que los OM tipo π las reacciones químicas que involucran a estos últimos están asociadas a cambios energéticos menores y son más viables, los electrones σ y π pueden considerarse energéticamente separados.

Basándonos estas diferencias podemos tratar separadamente OM σ y OM π y para sistemas insaturados considerar solamente estos últimos. Esto representa una considerable simplificación:

Ej. Benceno

30 electrones de valencia

$$C: 6 \times 4 = 24$$

$$H: 6 \times 1 = 6$$

Quedan solamente 6 electrones π

De ellos 24 son σ

$$\text{Enlaces C-C: } 6 \times 2 = 12$$

$$\text{Enlaces C-H: } 6 \times 2 = 12$$

Que serían los únicos a considerar en un cálculo que incluya la separación σ - π

En este método n orbitales atómicos p dan lugar a n orbitales moleculares π y cada uno de ellos puede expresarse en el marco de la teoría de OM-CLOA como:

$$\Psi_i = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

El objetivo es obtener los mejores valores posibles de los coeficientes de expansión (c_i), por tanto se aplica el método variacional tomando los coeficientes como parámetros.

La energía se calcula según:
$$\tilde{E} = \frac{\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}$$

Al incluir la expansión OM-CLOA en esta expresión surgen las integrales:

$$H_{ii} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle \quad \text{Integral de Coulomb}$$

$$H_{ij} = \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle \quad \text{Integral de resonancia}$$

$$S_{ij} = \langle \phi_j | \phi_i \rangle = \delta_{ij} \begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{si } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad \text{Integral de superposición}$$

La integral de Coulomb representa aproximadamente la energía de un electrón en un orbital atómico, en presencia de los otros átomos del entorno molecular. Su valor debe ser cercano al potencial de ionización del e- en este orbital atómico en el átomo aislado. Esta integral se puede evaluar de forma semiempírica.

La integral de resonancia representa aproximadamente la energía de un electrón interactuando con dos núcleos, e incluye la estabilización debida a esta interacción. La integral de superposición mide la interpenetración de dos orbitales atómicos correspondientes a dos átomos diferentes. No representa a un término energético pero es de vital importancia para evaluar la energía y formación de enlaces.

De este modo surge un sistema de n ecuaciones con n términos del tipo:

$$c_{i1} (H_{11} - \varepsilon_i S_{11}) + c_{i2} (H_{12} - \varepsilon_i S_{12}) + \dots + c_{in} (H_{1n} - \varepsilon_i S_{1n}) = 0$$

Una por cada orbital Ψ_i con energía E_i

Este conjunto de ecuaciones tienen soluciones no triviales para

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon_i S_{11} & H_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & H_{1n} - \varepsilon_i S_{1n} \\ H_{21} - \varepsilon_i S_{21} & H_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \cdots & H_{2n} - \varepsilon_i S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \varepsilon_i S_{n1} & H_{n2} - \varepsilon_i S_{n2} & \cdots & H_{nn} - \varepsilon_i S_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Determinante secular}$$

Aproximaciones del método HMO- π :

- Existe una separación σ - π , de modo que los orbitales moleculares π están separados del esqueleto σ de la molécula.
- Considera sólo a sistemas conjugados planos y dentro de ellos a los electrones en OM π
- Los sistemas π conjugados son coplanares y presentan longitudes de enlace constantes
- En la construcción de los orbitales moleculares π , sólo intervienen los orbitales p perpendiculares al plano molecular.
- El conjunto de orbitales p constituye una base ortonormal: $S_{ij} = \delta_{ij}$
- Los elementos de la matriz de Hückel H_{ij} se aproximan mediante los parámetros α y β de acuerdo con la siguiente regla:

$$H_{ij} = \langle p_i | H | p_j \rangle = \begin{cases} \alpha & \text{si } i = j \\ \beta & \text{si } i \neq j \text{ pero con } i \text{ unido a } j \\ 0 & \text{en los demás casos} \end{cases}$$

Moléculas

Método de Hückel

Aplicando estas aproximaciones al determinante secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon_i S_{11} & H_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & H_{1n} - \varepsilon_i S_{1n} \\ H_{21} - \varepsilon_i S_{21} & H_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \cdots & H_{2n} - \varepsilon_i S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \varepsilon_i S_{n1} & H_{n2} - \varepsilon_i S_{n2} & \cdots & H_{nn} - \varepsilon_i S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Llegamos a:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \cdots & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Dividiendo por β y considerando

$$\gamma = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 & \cdots & 0 \\ 1 & \gamma & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

Los términos de la diagonal principal corresponden a c/u de los átomos de C

El determinante es simétrico con respecto a la diagonal principal

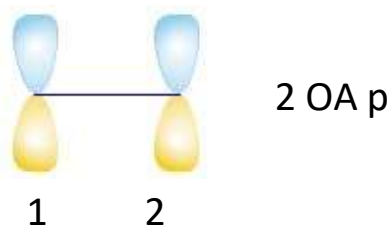
El orden de la numeración escogida para los átomos que intervienen en el sistema conjugado es irrelevante

Procedimiento general:

- 1) Escribir un determinante con tantas filas y columnas como orbitales atómicos estén involucrados en el sistema π
- 2) Identificar filas y columnas con los correspondientes OA
- 3) Empezando por la esquina superior izquierda llene la diagonal del determinante con γ (las intersecciones ψ_i/ψ_j donde $i=j$)
- 4) Para las intersecciones ψ_i/ψ_j , donde $i \neq j$ asignar valor 0 si los átomos i y j no están enlazados y valor 1 si lo están
- 5) Igualar el determinante a cero
- 6) Resolver el determinante (obtener todos los valores de γ , donde cada uno de ellos corresponde a un valor de energía de un OM)

Ejemplo:

Utilizando el método de Hückel determine la energía de cada OM del etileno, así como la total π del sistema y los coeficientes de expansión



$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 \\ 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

$$\gamma = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

$$\varepsilon = \alpha - \gamma\beta$$

$$\gamma^2 - 1 = 0$$

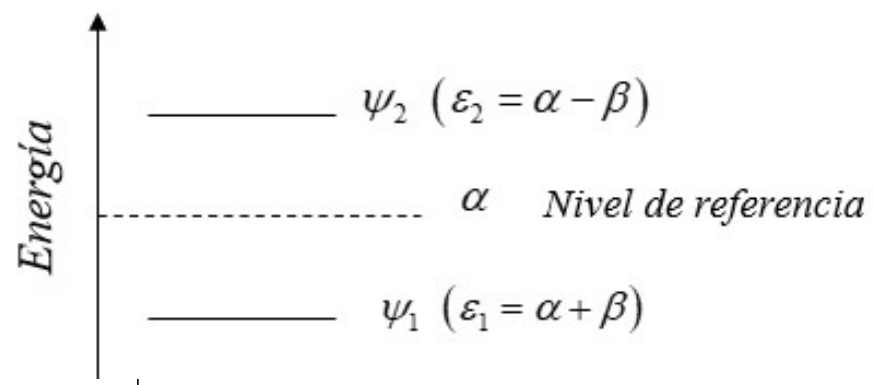
$$\gamma_1 = -1 \quad \Rightarrow$$

$$\gamma_2 = 1$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

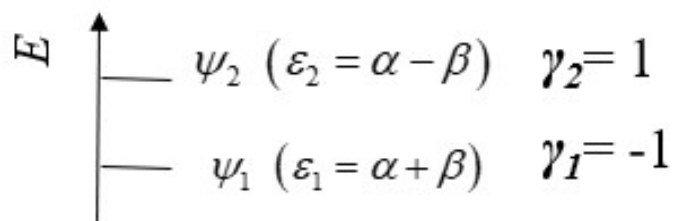
$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

$$\tilde{\varepsilon}^\pi = 2\varepsilon_1 = 2\alpha + 2\beta$$



Ejemplo:

Utilizando el método de Hückel determine la energía de cada OM del etileno, así como la total π del sistema y los coeficientes de expansión



$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 \\ 1 & \gamma \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\gamma c_1 + c_2 = 0$$

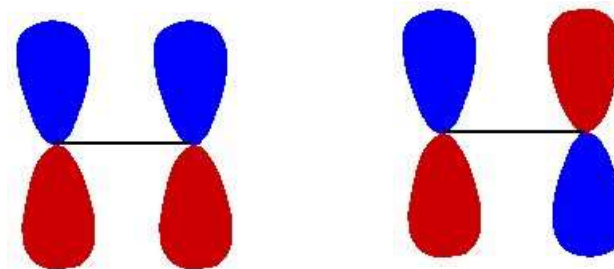
$$c_1 + \gamma c_2 = 0$$

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

<i>Para $\gamma_1 = -1$</i>	<i>Para $\gamma_2 = 1$</i>
$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$	$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$
$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2$

0 nodos

1 nodo

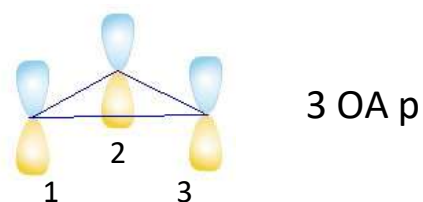


Moléculas

Método de Hückel

Ejemplo:

Utilizando el método de Hückel determine la energía de cada OM π del ciclopropenilo, así como la energía total π del catión, anión y radical correspondientes: Prediga cual de las 3 especies será más estable.



$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 & 1 \\ 1 & \gamma & 1 \\ 1 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

$$\gamma^3 + 2 - 3\gamma = 0$$

$$(\gamma + 2)(\gamma - 1)(\gamma - 1) = 0$$

$$\gamma_1 = -2$$

$$\gamma_2 = 1$$

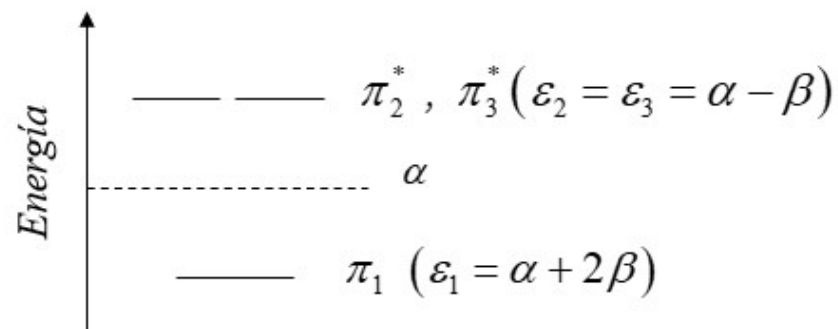
$$\gamma_3 = 1$$

$$\boxed{\varepsilon = \alpha - \gamma\beta}$$



$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha - \beta$$



$$\tilde{\varepsilon}_{(+)}^{\pi} = 2\varepsilon_1 = 2\alpha + 4\beta$$

$$\tilde{\varepsilon}_{(\cdot)}^{\pi} = 2\varepsilon_1 + 1\varepsilon_2 = 3\alpha + 3\beta$$

$$\tilde{\varepsilon}_{(-)}^{\pi} = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 4\alpha + 2\beta$$

Ejercicio: Obtenga los coeficientes de expansión

Cálculo de propiedades:

A partir de los coeficientes de participación de los OA p en los OM π se pueden calcular ciertas propiedades de interés:

Ordenes de enlace π :

$$P_{ab}^{\pi} = \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{ia} c_{ib}$$

Donde c_{ia} y c_{ib} son los coeficientes de participación de los OA correspondientes a los átomos a y b , en el OM i
 n_i representa el número de electrones en el OM i
 Y la sumatoria corre sobre todos los OM ocupados

Para obtener el orden de enlace total se suma 1 por el enlace σ

$$P_{ab} = P_{ab}^{\pi} + 1$$

Densidad electrónica π :

$$\rho_a^{\pi} = \sum_{i=1}^{occ} n_i |c_{ia}|^2$$

Carga π efectiva:

$$q_a^{\pi} = \eta_a - \rho_a^{\pi}$$

donde η_a representa el número de electrones que el átomo a aporta al sistema de conjugación

Ejemplo:

Obtenga los órdenes de enlace π y total, así como la densidad electrónica π y la carga π efectiva sobre cada átomo del etileno

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2$$

Ordenes de enlace π :

$$P_{ab}^{\pi} = \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{ia} c_{ib}$$

$$P_{12}^{\pi} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$P_{12}^{\pi} = 1$$

$$P_{12}^{tot} = 2$$

Densidad electrónica π :

$$\rho_a^{\pi} = \sum_{i=1}^{occ} n_i |c_{ia}|^2$$

$$\rho_1^{\pi} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2$$

$$= 2 \left(\frac{1}{2} \right) = 1$$

$$\rho_2^{\pi} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2$$

$$= 2 \left(\frac{1}{2} \right) = 1$$

Carga π efectiva:

$$q_a^{\pi} = \eta_a - \rho_a^{\pi}$$

$$q_1^{\pi} = \eta_1 - \rho_1^{\pi}$$

$$= 1 - 1 = 0$$

$$q_2^{\pi} = \eta_1 - \rho_1^{\pi}$$

$$= 1 - 1 = 0$$

Ejercicio: Obtenga los órdenes de enlace π y total, así como la densidad electrónica π y la carga π efectiva sobre cada átomo para el ciclopropenilo

Energía de deslocalización: La energía del OM π enlazante del etileno es $\alpha + \beta$. Ya que en este OM hay dos electrones, la energía π total es $2\alpha + 2\beta$. Esta energía corresponde a un enlace aislado. En un sistema conjugado que tuviera n enlaces π , la energía π localizada sería $n(2\alpha + 2\beta)$. Se define la energía de deslocalización como la diferencia entre la energía total π del sistema y aquella que tendría si estuviera totalmente localizado.

Ejemplo desarrollado 11.5 Estimación de la energía de deslocalización

Utilice la aproximación de Hückel para hallar las energías de los orbitales π del ciclobutadieno y estime la energía de deslocalización.

Autoevaluación 11.9 Repita el cálculo para el benceno.

Método Tome el determinante secular del mismo modo que para el butadieno, pero teniendo en cuenta que los átomos A y D también son contiguos. Halle luego las raíces de la ecuación secular y determine la energía total de los enlaces π . Para calcular la energía de deslocalización, se resta la energía de dos enlaces π de la energía total enlazantes los π .

Respuesta La matriz hamiltoniana es

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Mediante la diagonalización se obtienen las energías de los orbitales

$$E = \alpha + 2\beta, \quad \alpha, \quad \alpha, \quad \alpha - 2\beta$$

Se deben acomodar cuatro electrones. Dos electrones ocupan el orbital de menor energía (de energía $\alpha + 2\beta$), y dos electrones ocupan los orbitales de degeneración doble (de energía α). Por lo tanto, la energía total es $4\alpha + 4\beta$. Dos enlaces π aislados tendrían una energía de $4\alpha + 4\beta$; por lo tanto, en este caso la energía de deslocalización es cero.

Ejercicio:

Utilizando el método de Hückel para el butadieno determine la energía de cada OM, la energía total π del sistema, los coeficientes de expansión, los órdenes de enlace π y total, la densidad electrónica π y la carga π efectiva sobre cada átomo.

Ejercicio:

Utilizando el método de Hückel para el benceno determine la energía de cada OM, la energía total π del sistema, los coeficientes de expansión, los órdenes de enlace π y total, la densidad electrónica π y la carga π efectiva sobre cada átomo.

Apéndice 3

En la aplicación del procedimiento que acabamos de describir se elige una función de ensayo que contenga parámetros arbitrarios. El valor medio de la energía se calcula entonces en función de estos parámetros, y se minimiza. La función de ensayo con los parámetros correspondientes al mínimo de $\langle E \rangle$ es *la mejor función de onda de este tipo*.

Para utilizar el método variacional en la resolución del problema del helio, postulamos una función de ensayo espacial:

$$\Psi_{ap} = \frac{Z'^3}{\pi} e^{-Z'(r_1+r_2)} \quad (1.26)$$

donde Z' es un parámetro arbitrario que, de acuerdo con lo expuesto anteriormente, debe valer entre 1 y 2. La función de espín del sistema debe contener la antisimetría puesto que la función espacial ?? es simétrica:

$$\psi_{espín} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

El valor medio de la energía es:

$$\langle E \rangle_{\Psi_{ap}} = \frac{Z'^6}{\pi^2} \int e^{-Z'(r_1+r_2)} \left[-\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] e^{-Z'(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.27)$$

pues la función Ψ_{ap} está normalizada. Es importante notar que el Hamiltoniano contiene Z y no Z' . La integral de espín es 1.

Es conveniente reescribir el Hamiltoniano de la manera siguiente:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z'}{r_1} - \frac{Z'}{r_2} - \frac{(Z - Z')}{r_1} - \frac{(Z - Z')}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

entonces:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{\Psi_{ap}} &= \frac{Z'^3}{\pi} \int e^{-Z'r_1} \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z'}{r_1} \right] e^{-Z'r_1} d\tau_1 \frac{Z'^3}{\pi} \int e^{-2Z'r_2} d\tau_2 \\ &+ \frac{Z'^3}{\pi} \int e^{-Z'r_2} \left[-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z'}{r_2} \right] e^{-Z'r_2} d\tau_2 \frac{Z'^3}{\pi} \int e^{-2Z'r_1} d\tau_1 \\ &- (Z - Z') \frac{Z'^3}{\pi} \int e^{-2Z'r_1} \left(\frac{1}{r_1} \right) d\tau_1 \frac{Z'^3}{\pi} \int e^{-2Z'r_2} d\tau_2 \\ &- (Z - Z') \frac{Z'^3}{\pi} \int e^{-2Z'r_2} \left(\frac{1}{r_2} \right) d\tau_2 \frac{Z'^3}{\pi} \int e^{-2Z'r_1} d\tau_1 \\ &+ \frac{Z'^6}{\pi^2} \int e^{-2Z'(r_1+r_2)} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (1.28)$$

La función $\sqrt{\frac{Z'^3}{\pi}} e^{-Z'r_1}$ está normalizada, o sea que:

$$\frac{Z'^3}{\pi} \int e^{2Z'r_1} d\tau_1 = 1$$

y además la autofunción del Hamiltoniano de un electrón en el campo de un núcleo de carga Z' :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z'}{r_1}\right) \left(\sqrt{\frac{Z'^3}{\pi}} e^{-Z'r_1}\right) = -\frac{Z'^2}{2} \left(\sqrt{\frac{Z'^3}{\pi}} e^{-Z'r_1}\right)$$

El primer término de la ec. ?? se reduce a:

$$\frac{Z'^3}{\pi} \int e^{-Z'r_1} \left[-\frac{Z'^2}{2}\right] e^{-Z'r_1} d\tau_1 \frac{Z'^3}{\pi} \int e^{-2Z'r_2} d\tau_2 = -\frac{Z'^2}{2}$$

y análogamente, el segundo término es igual a la misma constante: $-Z'^2/2$. Los términos tercero y cuarto son iguales entre sí:

$$\begin{aligned} & - (Z - Z') \frac{Z'^3}{\pi} \int \int \int e^{-2Z'r_i} \frac{1}{r_i} r_i^2 \text{sen}\theta dr_i d\theta d\phi \\ & = -\frac{(Z - Z')Z'^3}{\pi} 4\pi \int_0^\infty r_i e^{-2Z'r_i} dr_i \\ & = -4(Z - Z')Z'^3 \frac{1}{(2Z')^2} = -(Z - Z')Z' \end{aligned}$$

La integral del quinto término es

$$\frac{Z'^6}{\pi^2} \int e^{-2Z'(r_1+r_2)} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8} Z'$$

Finalmente, el valor medio de la energía calculado con la función aproximada es:

$$\langle E \rangle_{\Psi_{ap}} = -Z'^2 - 2(Z - Z')Z' + \frac{5}{8}Z' = Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z' \quad (1.29)$$

La aplicación del principio variacional requiere que se encuentre el valor del parámetro Z' que minimiza el valor medio de la energía:

$$\frac{d\langle E \rangle}{dZ'} = 0 \quad (1.30)$$

Derivando la expresión ?? con respecto a Z' e igualando a cero el resultado, se obtiene:

$$Z' = Z - \frac{5}{16} \quad (1.31)$$

y, para el helio:

$$Z' = 1.6875$$

Apéndice 4

La ecuación de Schrödinger electrónica para la molécula de H_2^+ (Fig. 10.1) en unidades atómicas relativas es:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2(1) - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] \Psi_\mu(1, R) = E_\mu(R)\Psi_\mu(1, R) \quad (1.2)$$

El término $1/R$ corresponde a la repulsión entre los núcleos, de modo que el autovalor $E_\mu(R)$ no es la energía de los electrones en una geometría nuclear fija. La energía electrónica $E_{el}(R)$ es:

$$E_{el}(R) = E_\mu(R) - \frac{1}{R}$$

$E_\mu(R)$ corresponde al potencial del movimiento nuclear que tiene la forma del potencial de Morse. Las diferencias entre estas funciones están ilustradas en la Fig. 10.2.

La ec. 1.2 puede ser reescrita como:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2(1) - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right] \Psi_\mu(1, R) = \left[E_\mu(R) - \frac{1}{R} \right] \Psi_\mu(1, R) = E_{el}(R)\Psi_\mu(1, R) \quad (1.3)$$

La posición del electrón para una posición fija de los núcleos A y B está determinada por tres coordenadas que pueden ser escogidas de diversas maneras. Por ejemplo, si el eje z es el eje internuclear y el núcleo A está en el origen (Fig. 10.3a), la posición del electrón puede ser representada en:

1. Coordenadas cartesianas (x, y, z) .
2. Coordenadas polares (r, θ, ϕ) , en cuyo caso:

$$r_A = r \quad \text{y} \quad r_B = (r^2 + R^2 - 2rR\cos\theta)^{1/2}$$

3. Las coordenadas (r_A, r_B, ϕ) .
4. Coordenadas elípticas (ξ, η, ϕ) , definidas como (ver Apéndice 3):

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad \phi$$

Otra alternativa sería colocar el origen del sistema en el centro de masa. Las coordenadas del electrón son entonces (ρ, θ, ϕ) , como se indican en la Fig. 10.3b.

Continuando ahora con las ecuaciones para las tres variables. Se puede verificar que la ec. 1.3 es separable si se hace la transformación a coordenadas elípticas [?]. Las ecuaciones resultantes pueden ser resueltas exactamente, pero sus soluciones no son simples:

$$\Psi(\xi, \eta, \phi) = L(\xi)M(\eta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \quad (1.4)$$

donde $L(\xi)$ y $M(\eta)$ son series infinitas de funciones. El último factor, $e^{im\phi}$, es idéntico al de los átomos. ϕ representa el ángulo de giro alrededor del eje z . Al igual que en el caso atómico el operador \hat{H} de las moléculas diatómicas conmuta con el operador \hat{L}_z , y m es un número cuántico que puede valer $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. El requisito de que las funciones de onda sean bien comportadas impone ciertas condiciones de contorno, de modo que, para un valor fijo de R , solamente ciertos valores de E_{el} son permitidos. Esto dá origen a una serie de estados electrónicos. No hay una expresión analítica para E_{el} . Y la función debeseer calculada numéricamente para cada valor de R , para cada estado. (Fig. 10.2).

En $R = \infty$, la molécula de H_2^+ en su estado fundamental está disociada en un protón y un átomo de hidrógeno, su estado fundamental de modo que la energía es $E_{el}(\infty) = -0.5$ hartree. En $R = 0$, los dos protones están juntos y forman el ión He^+ (átomo unido) con energía $E_{el}(0) = -2$ hartrees. Adicionando la repulsión internuclear $1/R$ a los valores de E_{el} , se tiene la energía potencial $E_\mu(R)$ para el movimiento nuclear.