

## Química Física II. Tercero Curso de Química. Serie de Problemas 06. Curso 2003-2004.

El conjunto de operadores que conmutan con el hamiltoniano de una molécula diatómica homonuclear es  $\{\hat{L}_z^2, \hat{i}, \hat{\sigma}_v, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ . Los orbitales moleculares aceptables y las funciones multielectrónicas formadas con ellos deben ser autokets de estos cinco operadores.  $\hat{L}_z$  es la componente del momento angular a lo largo del eje de enlace. Es suma de operadores monoeléctricos:  $\hat{L}_z = \sum_i^N \hat{l}_{zi} = -i\hbar \sum_i^N \partial/\partial\phi_i$ . En esta expresión,  $N$  es el número de electrones de la molécula y  $\phi_i$  el azimut del electrón  $i$ , o ángulo de rotación en torno al eje de enlace, que es el mismo en los dos sistemas de referencia centrados en los núcleos  $A$  y  $B$  y en el sistema de referencia molecular centrado en el punto medio del enlace. El operador  $\hat{i}$  es la inversión de coordenadas respecto del centro de la molécula y transforma los orbitales atómicos de acuerdo con su paridad, que viene dada por el factor  $(-1)^l$ , es decir:  $\hat{i}|s_A\rangle = |s_B\rangle$ ,  $\hat{i}|p_A\rangle = -|p_B\rangle$ ,  $\hat{i}|d_A\rangle = |d_B\rangle$ , etc.  $\hat{\sigma}_v$  es un plano de reflexión que contiene el eje de enlace (eje  $z$ ) y que tomaremos como plano  $xz$ . Con esta elección de ejes, la acción de  $\hat{\sigma}_v$  equivale a cambiar el signo de  $\phi$  de los orbitales atómicos:  $\hat{\sigma}_v Y_{lm_l}(\theta, \phi) = Y_{lm_l}(\theta, -\phi)$ .

- (a) La respuesta de un orbital molecular  $|\psi\rangle$  al operador  $\hat{l}_z$  es el número cuántico  $\lambda$ :  $\hat{l}_z |\psi\rangle = \lambda\hbar |\psi\rangle$ . Demuestra que si  $|\psi\rangle$  se aproxima por una combinación lineal de orbitales atómicos y es autofunción de  $\hat{L}_z$ , todos los componentes de la combinación lineal deben tener igual  $m_l$ , con lo que  $\lambda = m_l$ . El valor de  $\lambda$  da nombre al orbital molecular de acuerdo con el código de origen espectroscópico:  $\lambda = 0 (\sigma), +1 (\pi), -1 (\bar{\pi}), +2 (\delta), -2 (\bar{\delta})$ , etc. Las funciones multielectrónicas  $\Psi$  deben ser también autofunciones de  $\hat{L}_z$  con autovalor  $\Lambda = \sum_i \lambda_i$ , donde el índice  $i$  recorre los espinorbitales moleculares que aparecen en  $\Psi$ . Estas funciones se designan como  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$ , etc., según  $\Lambda$  sea  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$ , etc.
- (b) El operador  $\hat{i}$  es de cuadrado unidad, por lo que sus autovalores son  $+1$  y  $-1$ . Los orbitales moleculares que pertenecen al valor  $+1$  son simétricos a la inversión o autokets pares de  $\hat{i}$  y llevan una  $g$ , de *gerade* = par, como subíndice de la letra griega que informa del valor de  $\lambda$ . Los que pertenecen al valor  $-1$  son antisimétricos o impares ante  $\hat{i}$  y llevan un subíndice  $u$  de *ungerade* = impar. Identifica los valores de  $\lambda$  y los autovalores de  $\hat{i}$  para los tipos de orbital molecular:  $|s_A\rangle \pm |s_B\rangle$ ,  $|p_{0A}\rangle \pm |p_{0B}\rangle$ ,  $|p_{1A}\rangle \pm |p_{1B}\rangle$ ,  $|p_{-1A}\rangle \pm |p_{-1B}\rangle$ ,  $|d_{0A}\rangle \pm |d_{0B}\rangle$ ,  $|d_{1A}\rangle \pm |d_{1B}\rangle$ ,  $|d_{-1A}\rangle \pm |d_{-1B}\rangle$ ,  $|d_{2A}\rangle \pm |d_{2B}\rangle$  y  $|d_{-2A}\rangle \pm |d_{-2B}\rangle$ .
- (c) Comprueba que los orbitales moleculares  $|\sigma\rangle$  son autokets del operador  $\hat{\sigma}_v$  pertenecientes al valor propio  $+1$ , mientras que los orbitales  $|\pi\rangle$ ,  $|\delta\rangle$ , etc., no son autokets de  $\hat{\sigma}_v$ , porque  $\hat{\sigma}_v |\pi\rangle = |\bar{\pi}\rangle$ ,  $\hat{\sigma}_v |\bar{\pi}\rangle = |\pi\rangle$ , etc. Esto significa que  $\hat{\sigma}_v$  no conmuta con  $\hat{L}_z$ , aunque sí lo hace con  $\hat{L}_z^2$ . Sin embargo, las formas reales  $|\pi_x\rangle = 2^{-1/2}(|\pi\rangle + |\bar{\pi}\rangle)$ ,  $|\pi_y\rangle = -i 2^{-1/2}(|\pi\rangle - |\bar{\pi}\rangle)$ , etc., sí son autokets de este operador.
- (d) La energía de los estados electrónicos de la molécula diatómica depende de  $\Lambda^2$ , por lo que los niveles con  $\Lambda = 0$  son no degenerados y los niveles con  $\Lambda \neq 0$  son doblemente degenerados ya que los estados con  $\Lambda$  y  $-\Lambda$  tiene la misma energía. Escribe todos los tipos de espinorbitales posibles en la diatómica homonuclear con  $|\lambda| \leq 2$ .
- (e) La asignación de electrones a espinorbitales de energía creciente da lugar a configuraciones electrónicas moleculares en completa analogía con el Principio atómico de *Aufbau*. Aparecen así configuraciones de capa cerrada y de capa abierta. Demuestra que toda configuración de capa cerrada da lugar a un único multiplete, con simetría  $^1\Sigma_g^+$ .
- (f) El resultado del apartado anterior indica que en las configuraciones formadas por un bloque de capa cerrada y otro de capa abierta, los multipletes resultantes vienen determinados por los modos posibles de ocupación del bloque de capa abierta. Encuentra los multipletes de los sistemas de capa abierta  $(\sigma_g)^1$ ,  $(\sigma_u)^1$ ,  $(\pi_g)^1$ ,  $(\pi_u)^1$ ,  $(\delta_g)^1$ ,  $(\delta_u)^1$ , e indica su degeneración.
- (g) Encuentra los multipletes compatibles con las configuraciones de capa abierta  $(\pi_u)^2$  y  $(\delta_g)^2$  utilizando el método de los determinantes de Slater: escribe todos los determinantes posibles y factorízalos en parte espacial y función de espín. Los dos determinantes no factorizables que aparecen en cada una de estas dos configuraciones pueden sumarse y restarse, dando lugar a dos funciones factorizables.
- (h) Prepara una tabla para las moléculas diatómicas homonucleares  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , y  $F_2$  y las especies ionizadas  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $N_2^-$  y  $O_2^-$  que contenga: (i) la configuración fundamental derivada de la imagen orbital molecular cualitativa ( $|\sigma_g 1s\rangle \approx (|\phi_{1sA}\rangle + |\phi_{1sB}\rangle)$ , etc.); (b) el símbolo del multiplete fundamental; (c) el orden de enlace, y (d) los tipos de enlace que pronostica esta aproximación cualitativa ( $\sigma + \pi$ , etc.).
- (i) Los valores experimentales de la distancia internuclear de equilibrio  $R_e$  y la energía de disociación  $D_e$  para varias de estas diatómicas son:

Sistema:	$B_2$	$C_2$	$N_2^+$	$N_2$	$O_2^+$	$O_2$	$F_2$
$R_e(\text{Å})$ :	1.589	1.242	1.116	1.094	1.112	1.207	1.435
$D_e(\text{kJ/mol})$ :	290	614	855	955	653	503	119

Prepara una representación gráfica de  $R_e$  frente al orden de enlace  $n$  y otra de  $D_e$  frente a  $n$ . Obtén los valores óptimos de los parámetros para las aproximaciones lineales  $R_e = an + b$ ,  $D_e = cn + d$  y estima con ellos los valores de  $R_e$  y  $D_e$  para la molécula-ion  $O_2^-$ .

QUÍMICA FÍSICA II. SERIE 07

(a) Si el OM  $\psi$  es una combinación lineal de OA's  $\psi_j = \psi = \sum_j c_j \psi_j$ ,

con  $\hat{L}_z \psi_j = \lambda_j \psi_j$ ,

$\hat{L}_z \psi = \lambda \sum_j c_j \lambda_j \psi_j$ , que es  $\lambda \sum_j c_j \psi_j = \lambda \psi$  si y solo si  $\lambda_j = \lambda$ ,

para todo  $j$ . Entonces  $\psi$  es autoket de  $\hat{L}_z$  y tiene número cuántico

$\lambda$ . Por eso en la aproximación LCAO en diatómicas, todos los OA's que componen un OM dado deben tener igual  $\lambda$ .

(b) Respuesta de combinaciones sencillas de OA's a los operadores  $\hat{C}$  y  $\hat{L}_z$ .

<u>Combinación <math>\psi</math></u>	<u>Respuesta a <math>\hat{C}</math></u>	<u>Respuesta a <math>\hat{L}_z</math></u>	<u>nombre</u>
$s_A + s_B$	+	0	$ \sigma_g\rangle$
$s_A - s_B$	-	0	$ \sigma_u\rangle$
$p_{0A} + p_{0B}$	-	0	$ \sigma_u\rangle$
$p_{0A} - p_{0B}$	+	0	$ \sigma_g\rangle$
$p_{1A} + p_{1B}$	-	1	$ \pi_u\rangle$
$p_{1A} - p_{1B}$	+	1	$ \pi_g\rangle$
$p_{\bar{1}A} + p_{\bar{1}B}$	-	-1	$ \bar{\pi}_u\rangle$
$p_{\bar{1}A} - p_{\bar{1}B}$	+	-1	$ \bar{\pi}_g\rangle$
$d_{0A} + d_{0B}$	+	0	$ \sigma_g\rangle$
$d_{0A} - d_{0B}$	-	0	$ \sigma_u\rangle$
$d_{1A} + d_{1B}$	+	1	$ \pi_g\rangle$
$d_{1A} - d_{1B}$	-	1	$ \pi_u\rangle$
$d_{\bar{1}A} + d_{\bar{1}B}$	+	-1	$ \bar{\pi}_g\rangle$
$d_{\bar{1}A} - d_{\bar{1}B}$	-	-1	$ \bar{\pi}_u\rangle$
$d_{2A} + d_{2B}$	+	2	$ \delta_g\rangle$
$d_{2A} - d_{2B}$	-	2	$ \delta_u\rangle$
$d_{\bar{2}A} + d_{\bar{2}B}$	+	-2	$ \bar{\delta}_g\rangle$
$d_{\bar{2}A} - d_{\bar{2}B}$	-	-2	$ \bar{\delta}_u\rangle$

(C) La acción de  $\hat{S}_v$  es cambiar el signo del ángulo  $\varphi$  de los OA's. Los orbitales  $|\pi\rangle$  no dependen del ángulo  $\varphi$ , luego son invariantes ante el cambio de signo de  $\varphi$  y pertenecen al valor propio  $+1$  del operador  $\hat{S}_v$ .

Los  $|\pi\rangle$  satisfacen la ecuación  $\frac{d|\pi\rangle}{d\varphi} = |\pi\rangle$ , que se integra a  $|\pi\rangle = A e^{\varphi}$

y los  $|\bar{\pi}\rangle$  satisfacen  $\frac{d|\bar{\pi}\rangle}{d\varphi} = -|\bar{\pi}\rangle \rightarrow |\bar{\pi}\rangle = A e^{-\varphi}$ , que es la respuesta a  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ . Por tanto  $\hat{S}_v |\pi\rangle = |\pi\rangle$  y  $\hat{S}_v |\bar{\pi}\rangle = |\bar{\pi}\rangle$ . Como

$$|\pi\rangle = A e^{\varphi} = A \cos \varphi + i A \sin \varphi$$

$$|\bar{\pi}\rangle = A e^{-\varphi} = A \cos \varphi - i A \sin \varphi,$$

$$\text{la combinación } = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\rangle + |\bar{\pi}\rangle) = \sqrt{2} A \cos \varphi = |\pi_x\rangle \sim x$$

$$\text{y la combinación } - \frac{i}{\sqrt{2}} (|\pi\rangle - |\bar{\pi}\rangle) = +\sqrt{2} A \sin \varphi = |\pi_y\rangle \sim y$$

La primera es proporcional a la coordenada cartesiana  $x$  y es invariante al plano  $\hat{S}_v(xz)$  pues  $\cos(-\varphi) = \cos \varphi$ . La segunda es proporcional a  $y$ , y cambia el signo ante  $\hat{S}_v = \sin(-\varphi) = -\sin \varphi$ . Por tanto  $|\pi_x\rangle$  pertenece al autovalor  $+1$  de  $\hat{S}_v$  y  $|\pi_y\rangle$  al  $-1$ .

(d) Con  $|\lambda| \leq 2$  tenemos los orbitales moleculares  $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u, \delta_g, \delta_u$  y los espinoorbitales moleculares:

$$\sigma_g \alpha, \sigma_g \beta, \sigma_u \alpha, \sigma_u \beta; \pi_g \alpha, \pi_g \beta, \bar{\pi}_g \alpha, \bar{\pi}_g \beta, \pi_u \alpha, \pi_u \beta, \bar{\pi}_u \alpha, \bar{\pi}_u \beta,$$

$$\delta_g \alpha, \delta_g \beta, \bar{\delta}_g \alpha, \bar{\delta}_g \beta, \delta_u \alpha, \delta_u \beta, \bar{\delta}_u \alpha, \bar{\delta}_u \beta.$$

(e) Una configuración de capa cerrada es de la forma  $(\sigma_g)^2, (\sigma_u)^2, (\pi_g)^4, (\pi_u)^4, (\delta_g)^4, (\delta_u)^4$ . La mitad de los espinores ocupados tienen  $m_s = 1/2$  y la otra mitad  $m_s = -1/2$  por lo que  $M_S = \sum m_s = 0$  y este único valor implica  $S=0$ , por lo que la función de espín del único multiplete de capa cerrada es el singlete  $|S=0, M_S=0\rangle$ .

Los  $(\sigma)^2$  tienen ambos espinores con  $\lambda=0$  y producen un  $^1\Sigma$ .

Los productos  $g \times g$  y  $u \times u$  tienen simetría  $g$ , luego el multiplete es  $^1\Sigma_g$ .

Los  $(\pi)^4$  tienen 2 espinores con  $\lambda=1$  y 2 con  $\lambda=-1$ , por lo que  $\Lambda = \sum \lambda_i = 0$  y el estado es  $^1\Sigma$ . Los cuatro espinores con  $g$  o  $u$  y el producto es en todo caso  $g$ , luego es  $^1\Sigma_g$ . Lo mismo puede decirse de las  $(\delta)^4$ .

El efecto de  $\hat{S}_V$  es  $\hat{S}_V |\sigma\rangle = |\sigma\rangle$ ,  $\hat{S}_V |\pi\rangle = |\bar{\pi}\rangle$ ,  $\hat{S}_V |\bar{\pi}\rangle = |\pi\rangle$ , etc.

En la capa cerrada la forma es  $|\pi\alpha \pi\beta \bar{\pi}\alpha \bar{\pi}\beta\rangle$ , invariante ante  $\hat{S}_V$  que la convierte en  $|\bar{\pi}\alpha \bar{\pi}\beta \pi\alpha \pi\beta\rangle$ . Este cambio implica 2 permutaciones

$|\pi\alpha \pi\beta \bar{\pi}\alpha \bar{\pi}\beta\rangle \rightarrow |\bar{\pi}\alpha \pi\beta \pi\alpha \bar{\pi}\beta\rangle \rightarrow |\bar{\pi}\alpha \bar{\pi}\beta \pi\alpha \pi\beta\rangle$ , luego no cambia el signo del determinante. Se trata de un  $^1\Sigma_g^+$ . El argumento para las configuraciones  $(\delta)^4$  es idéntico.

(f) Multipletes de capa abierta: con 1 electrón no hay acoplamiento y el nombre del multiplete es el del orbital molecular. Así, en todo caso, dobles, los componentes  $|S=1/2, M_S=1/2\rangle$  y  $|S=1/2, M_S=-1/2\rangle$ .

$(\sigma_g)^1 \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ ;  $(\sigma_u)^1 \rightarrow ^2\Sigma_u^+$ ;  $(\pi_g)^1 \rightarrow ^2\Pi_g$  (no lleva superíndice de signo porque es 4 veces degenerado, con componentes  $|^2\Pi_g, \Lambda=1, M_S=1/2\rangle \equiv \pi_g^\alpha$ ,

$$|{}^2\Pi_g, \Lambda=1, M_S=-1/2\rangle, |{}^2\Pi_g, \Lambda=-1, M_S=1/2\rangle, |{}^2\Pi_g, \Lambda=-1, M_S=-1/2\rangle.$$

$$\Pi_{g\beta}, \quad \bar{\Pi}_{g\alpha}, \quad \bar{\Pi}_{g\beta}.$$

Adicionalmente:

$$(\Pi_u)' \rightarrow {}^2\Pi_u, \text{ 4 veces degenerado.}$$

$$(\delta_g)' \rightarrow {}^2\Delta_g, \text{ degeneración 4.}$$

$$(\delta_u)' \rightarrow {}^2\Delta_g, \text{ degeneración 4.}$$

(g) Multipletes de la configuración  $(\Pi_u)^2$ .

Se 2 OM:  $\Pi_u$  y  $\bar{\Pi}_u$ , y por tanto 4 espinoorbitales:  $\Pi_{u\alpha}, \Pi_{u\beta}, \bar{\Pi}_{u\alpha}$  y  $\bar{\Pi}_{u\beta}$ . Como hay 2 electrones, el número de determinantes de Slater  $2 \times 2$  es  $\binom{4}{2} = 6$ :

$$(1): |\Pi_{u\alpha} \Pi_{u\beta}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Pi_{u\alpha}(1) \Pi_{u\beta}(2) - \Pi_{u\beta}(1) \Pi_{u\alpha}(2)) = \Pi_u(1) \Pi_u(2) (\alpha\beta - \beta\alpha) / \sqrt{2} = |{}^1\Delta_g, \Lambda=2\rangle,$$

es un singlete de espín porque reconocemos la función de espín:

$$|S=0, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \text{ Es } \Delta \text{ porque } \Lambda = |\lambda_1 + \lambda_2| = |1+1| = 2.$$

Y es g porque  $uxu = g$ . Este singlete es 2 veces degenerado porque hay un  $\Lambda = -2$ .

$$(2): |\Pi_{u\alpha} \bar{\Pi}_{u\alpha}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Pi_u(1) \bar{\Pi}_u(2) - \bar{\Pi}_u(1) \Pi_u(2)] \alpha(1)\alpha(2) = |{}^3\Sigma_g^-, M_S=1\rangle,$$

es un triplete porque reconocemos  $|S=1, M_S=1\rangle = \alpha\alpha$ .

Es  $\Sigma$  porque  $\Lambda = \sum \lambda_i = 1 + (-1) + (-1) + 1 = 0$ . Es g porque  $uxu = g$ .

Y es super(-) porque  $\hat{\sigma}_v (\Pi_u \bar{\Pi}_u - \bar{\Pi}_u \Pi_u) = \bar{\Pi}_u \Pi_u - \Pi_u \bar{\Pi}_u$ , que es el negativo de la función original:  $\hat{\sigma}_v |\Pi_{u\alpha} \bar{\Pi}_{u\alpha}\rangle = |\bar{\Pi}_{u\alpha} \Pi_{u\alpha}\rangle = -|\Pi_{u\alpha} \bar{\Pi}_{u\alpha}\rangle$ .

(3):  $|\Pi_{u\alpha} \bar{\Pi}_{u\beta}\rangle$  y (4):  $|\Pi_{u\beta} \bar{\Pi}_{u\alpha}\rangle$  son ambos no factorizables, pero la suma normalizada:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [ |3\rangle + |4\rangle ] = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} [ \Pi_{u\alpha} \bar{\Pi}_{u\beta} - \bar{\Pi}_{u\beta} \Pi_{u\alpha} + \Pi_{u\beta} \bar{\Pi}_{u\alpha} - \bar{\Pi}_{u\alpha} \Pi_{u\beta} ]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [ \Pi_u \bar{\Pi}_u - \bar{\Pi}_u \Pi_u ] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [ \alpha\beta + \beta\alpha ] = |{}^3\Sigma_g^-, M_S=0\rangle.$$

que reconocemos como el componente  $M_S=0$  del triplete. Tiene la parte espacial idéntica a la del determinante  $2 = |\pi_u \alpha \bar{\pi}_u \alpha|$ , porque los tres componentes del triplete tienen una función espacial común y se diferencian en la función de espín. La resta  $\frac{1}{\sqrt{2}} [3\rangle - 14\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\pi_u \bar{\pi}_u + \bar{\pi}_u \pi_u] |00\rangle = |^1\Sigma_g^+\rangle$ .

$$(5): |\pi_u \beta \bar{\pi}_u \beta| = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\pi_u \bar{\pi}_u - \bar{\pi}_u \pi_u)] \beta\beta = |^3\Sigma_g^-, M_S = -1\rangle,$$

que es el tercer componente del triplete, y

$$(6): |\bar{\pi}_u \alpha \bar{\pi}_u \beta| = \bar{\pi}_u(1) \bar{\pi}_u(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = |^1\Delta_g, \Lambda = -2\rangle$$

es el segundo componente del  $^1\Delta_g$  doblemente degenerado. Así pues, los determinantes (1) y (6) son componentes, ambos con  $M_S=0$ , del  $^1\Delta_g$  y dependen en el tipo de  $\Lambda$ .

El análisis de la configuración  $(\delta u)^2$  es idéntico, cambiando  $\pi$  por  $\delta$ .

Aparece un  $^3\Sigma_g^-$  con 3 componentes  $M_S=1, M_S=0, M_S=-1$  y una parte espacial igual a  $\frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_u(1)\bar{\delta}_u(2) - \bar{\delta}_u(1)\delta_u(2)]$ . Un  $^1\Gamma_g$  doblemente degenerado

con componentes  $|^1\Gamma_g, \Lambda = +4, M_S=0\rangle$  y  $|^1\Gamma_g, \Lambda = -4, M_S=0\rangle$ . Y un  $^1\Sigma_g^+$

como resta de los determinantes  $|\delta_u \alpha \bar{\delta}_u \beta| - |\delta_u \beta \bar{\delta}_u \alpha|$ , con función espacial  $\frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_u(1)\bar{\delta}_u(2) + \bar{\delta}_u(1)\delta_u(2)]$ , que es simétrica al intercambio electrónico

y que va multiplicada por la función de espín antisimétrica del triplete

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = |S=0, M_S=0\rangle.$$

Las energías de los multipletes de la configuración  $(\pi u)^2$  son:

$$E(^1\Delta_g) = 2h(\pi_u) + J(\pi_u, \pi_u)$$

$$E(^3\Sigma_g^-) = h(\pi_u) + h(\bar{\pi}_u) + J(\pi_u, \bar{\pi}_u) - K(\pi_u, \bar{\pi}_u) = 2h(\pi_u) + J(\pi_u, \bar{\pi}_u) - K(\pi_u, \bar{\pi}_u)$$

$$E(^1\Sigma_g^+) = h(\pi_u) + h(\bar{\pi}_u) + J(\pi_u, \bar{\pi}_u) + K(\pi_u, \bar{\pi}_u) = 2h(\pi_u) + J(\pi_u, \bar{\pi}_u) + K(\pi_u, \bar{\pi}_u)$$

porque  $h(\pi_u) = h(\bar{\pi}_u)$  por simetría.

(u) Tabla de moléculas diatómicas

Sistema	Configuración	Estado	Orden	Tipos de enlace
B <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ] (π <sub>u</sub> ) <sup>2</sup>	3Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup>	1	π
C <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ] (π <sub>u</sub> ) <sup>4</sup>	1Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	2	π+π
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[Be <sub>2</sub> ] (π <sub>u</sub> ) <sup>4</sup> (3σ <sub>g</sub> ) <sup>1</sup>	2Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	5/2	π+π+σ'
N <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ] (3σ <sub>g</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>u</sub> ) <sup>4</sup>	1Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	3	σ+π+π
N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	[N <sub>2</sub> ] (π <sub>g</sub> ) <sup>1</sup>	2Π <sub>g</sub>	5/2	σ+π+π'
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[N <sub>2</sub> ] (π <sub>g</sub> ) <sup>1</sup>	2Π <sub>g</sub>	5/2	σ+π+π'
O <sub>2</sub>	[N <sub>2</sub> ] (π <sub>g</sub> ) <sup>2</sup>	3Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup>	2	σ+π
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	[N <sub>2</sub> ] (π <sub>g</sub> ) <sup>3</sup>	2Π <sub>g</sub>	3/2	σ+π'
F <sub>2</sub>	[N <sub>2</sub> ] (π <sub>g</sub> ) <sup>4</sup>	1Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1	σ

Los tipos con "prima" corresponden a enlaces que utilizan un OM semiocupado y son más débiles que los que implican doble ocupación.

(i) Valores de Re y De de diatómicas

Sistema:	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
Re(Å)	1.589	1.242	1.116	1.094	1.112	1.207	1.435
De(kJ/mol)	290	614	855	955	653	503	119
Orden	1	2	2.5	3	2.5	2	1

La mejor recta para Re(Å) es:

$$Re(\text{Å}) = -0.2331u + 1.7227, \text{ con } r^2 = 0.947$$

y el pronóstico para O<sub>2</sub><sup>-</sup>, con u = 1.5 es Re(O<sub>2</sub><sup>-</sup>) = 1.37 Å.

La mejor recta para De(kJ/mol) es

$$De(\text{kJ/mol}) = 371u - 173, \text{ con } r^2 = 0.959$$

y el pronóstico para O<sub>2</sub><sup>-</sup> es De = 384 kJ/mol.

Distancia de equilibrio  $R_e$  (Angstrom) en diatomicas





