

QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2003-2004. SERIE 06
Teoría de la estructura atómica molecular. Moléculas diatómicas

El conjunto de operadores que conmutan con el hamiltoniano de una molécula diatómica homonuclear es $\{\hat{L}_z, \hat{i}, \hat{\sigma}_v, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$. 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 ϕ_i el acimut 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 ϕ 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 λ : $\hat{l}_z|\psi\rangle = \lambda\hbar|\psi\rangle$. 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 λ da nombre al orbital molecular de acuerdo con el código de origen espectroscópico: $\lambda = 0$ (σ), $+1$ (π), -1 ($\bar{\pi}$), $+2$ (δ), -2 ($\bar{\delta}$), etc. Las funciones multielectrónicas Ψ 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 Ψ . Estas funciones se designan como $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$, etc., según Λ 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 λ . 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 λ 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 $|\pi\rangle$, $|\bar{\delta}\rangle$, 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. Sin embargo, las formas reales $|\pi_x\rangle = 2^{-1/2}(|\pi\rangle + |\bar{\pi}\rangle)$, $|\pi_y\rangle = -i2^{-1/2}(|\pi\rangle - |\bar{\pi}\rangle)$, etc., sí son autokets de este operador.
- (d) La energía de los estados electrónicos de la molécula diatómica depende de Λ^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 Λ 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 (Å):	1.589	1.242	1.116	1.094	1.112	1.207	1.435
D_e (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^- .