

13. Estructura electrónica de moléculas

DIATOMICAS

Despreciando la interacción espín-órbita, Hamiltoniano molecular: (13.9)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$$

Los núcleos pueden tener diferente masa

$$+ \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}}$$

$$+ \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}}$$

Electrones y núcleos infinitamente separados:

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}}$$

$$+ \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} = 0 = E. \text{ potencial}$$

Hamiltoniano puramente electrónico:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}}$$

(13.5)

$$+ \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}}$$

potencial entre núcleos y e⁻

Término de repulsión nuclear:

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (13.6)$$

Energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear U:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN}) \Psi_{el} = U \Psi_{el} \quad (13.4)$$

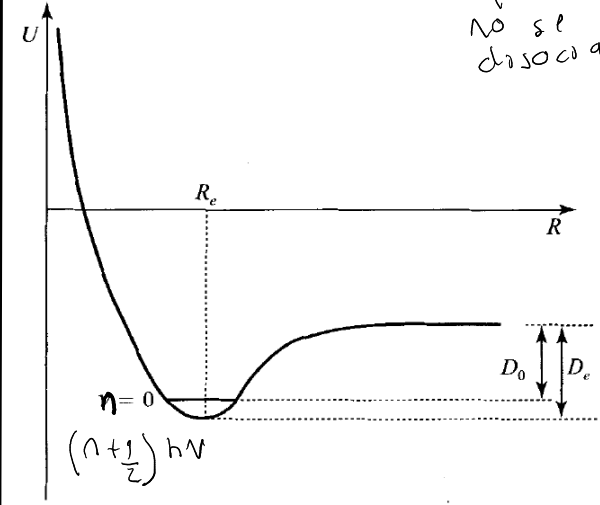
Eq. para el mov. electrónico.

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (13.8)$$

↑ energía puramente electrónica

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (13.7)$$

Molécula electrónica en un estado electrónico relajado



$$E_{el} = E_{el}(q_1, q_2, q_{\alpha}, q_{\beta})$$

Coordenadas de electrones coord. núcleos
se consideran parámetros para el H_{el}

Re: Distancia internuclear de equilibrio

Energía de disociación de equilibrio:

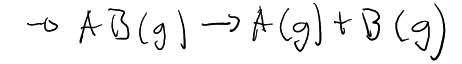
$$D_e = U(\infty) - U(R_e) \quad (13.9)$$

Energía vibracional no nula: → energía en el punto cero

$$D_0 \approx D_e - \frac{1}{2} h\nu$$

↑
mov. nuclear

Para la disociación de 1 mol de gas ideal de moles, diat:



$$\rightarrow N_A D_0 = \Delta U_0^{\circ} = \Delta H_0^{\circ}$$

↑
energía de disociación del estado fundamental

→ ΔU₀[°]: Variación termodinámica de energía interna

→ ΔH₀[°]: Variación termo. de la entalpía.

Movimiento nuclear:

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (13.11)$$

↑ energía de la molécula en la posición de equilibrio
(13.8)

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad (13.10)$$

↑ Energía total de la molécula

$$\rightarrow E \approx E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tr} \quad (13.14)$$

← particula en una (ca)ⁿ

↳ $U(R_e)$ mov. relativo interno → E_{int}

$$\rightarrow \Psi_N = \Psi_{N,tr} \cdot \Psi_{N,int} \quad (13.14)$$

Aprox. de Born-Oppenheimer:

Cuando $\left(\frac{M_e}{M_o}\right)^{1/4} \ll 1$: (13.12)

$$\Psi(q_i, q_{\alpha}) \approx \Psi_{el}(q_i, q_{\alpha}) \Psi_N(q_{\alpha}) \quad (13.7)$$

↑ separa mov. electrónico y nuclear

Para el mov. relativo interno de una molécula diatómica:

$$\mu = \frac{M_{\alpha} M_{\beta}}{M_{\alpha} + M_{\beta}} \quad (13.15)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R) \right] \Psi_{N,int} = E_{int} \Psi_{N,int}$$

↑ distancia inter nuclear

→ Si, tiene como energía potencial (de vibración)