

Química cuántica I: Aproximación de Born–Oppenheimer

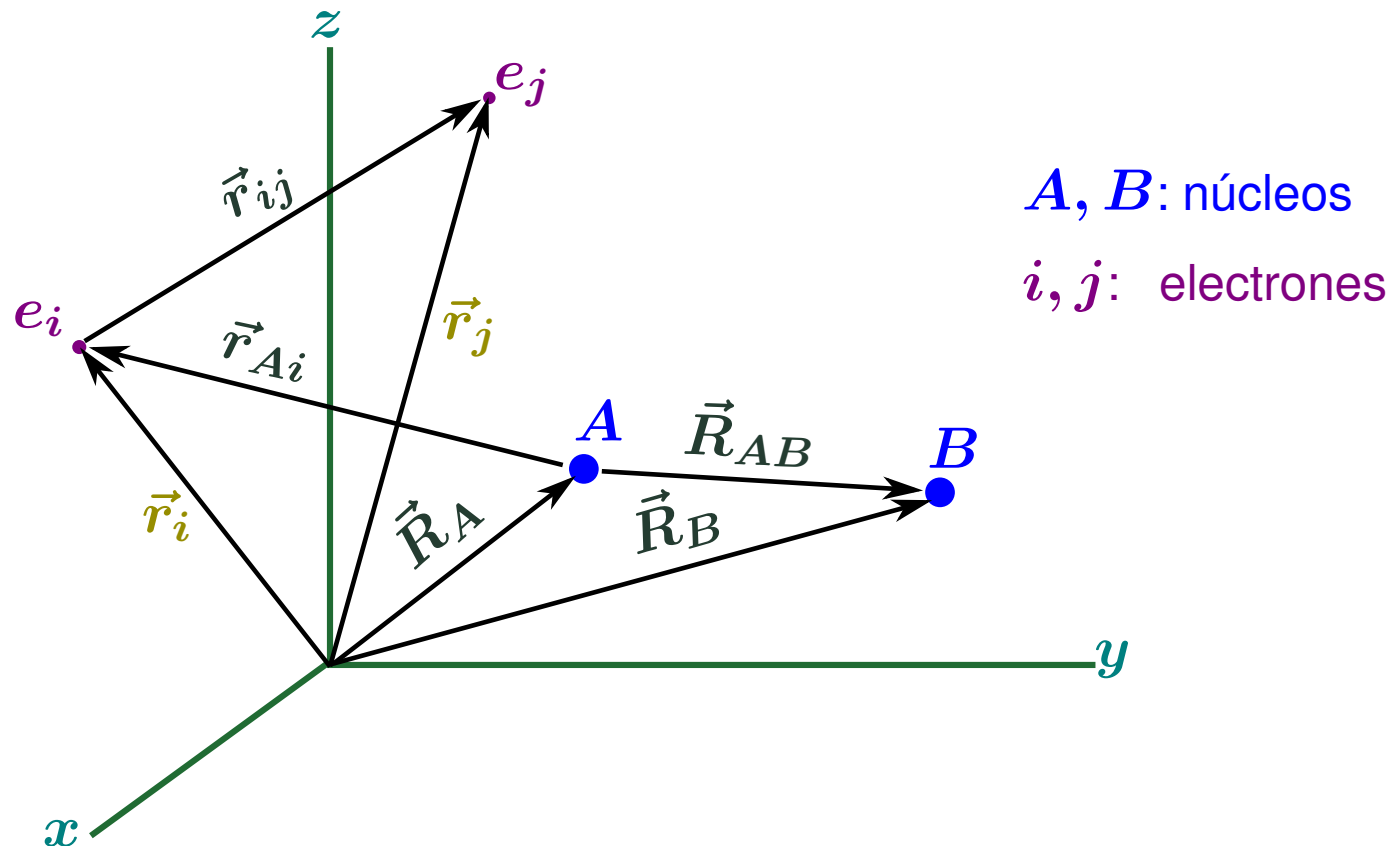
Jesús Hernández Trujillo

Aproximación de Born–Openheimer

Aproximación de
Born–Openheimer
Grados de libertad
nucleares
Superficie de energía
potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones
energéticas

Sea una molécula con M núcleos y N electrones.

Sistema de coordenadas:



Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

donde

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_n + \hat{T}_e}_{\text{energía cinética}} + \underbrace{\hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}}_{\text{energía potencial}} \quad (2)$$

Aproximación de
Born–Openheimer
Grados de libertad
nucleares
Superficie de energía
potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones
energéticas

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

donde

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_n + \hat{T}_e}_{\text{energía cinética}} + \underbrace{\hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}}_{\text{energía potencial}} \quad (2)$$

Contribuciones a \hat{H} (en uas):

$$\hat{T}_n(\vec{R}_A) = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (3)$$

$$\hat{T}_e(\vec{r}_i) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (4)$$

$$\hat{V}_{nn}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = \sum_{A>B}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5)$$

Z_A, M_A : número y masa atómicos, $R_{AB} = ||\vec{R}_{AB}||$, etc.

Aproximación de
Born–Openheimer

Grados de libertad
nucleares

Superficie de energía
potencial

Coordenada de reacción

Oscilador no armónico

Transiciones

energéticas

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ne}(\vec{R}_A, \vec{r}_j) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (7)$$

contribución atractiva

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ne}(\vec{R}_A, \vec{r}_j) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (7)$$

contribución atractiva

- La ecuación (1) es una ecuación diferencial parcial de segundo orden en $3(M + N)$ variables.

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ne}(\vec{R}_A, \vec{r}_j) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (7)$$

contribución atractiva

- La ecuación (1) es una ecuación diferencial parcial de segundo orden en $3(M + N)$ variables.
- Por ejemplo: ¿Cuántas variables hay para:
 1. H_2 ?

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ne}(\vec{R}_A, \vec{r}_j) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (7)$$

contribución atractiva

- La ecuación (1) es una ecuación diferencial parcial de segundo orden en $3(M + N)$ variables.
- Por ejemplo: ¿Cuántas variables hay para:
 1. H_2 ?
 2. H_2O ?

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ne}(\vec{R}_A, \vec{r}_j) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (7)$$

contribución atractiva

- La ecuación (1) es una ecuación diferencial parcial de segundo orden en $3(M + N)$ variables.
- Por ejemplo: ¿Cuántas variables hay para:
 1. H_2 ?
 2. H_2O ?
 3. piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)?

Aproximación de Born–Oppenheimer (BO)

- La masa nuclear es mayor que la de los electrones:

$$T_n \lll T_e$$

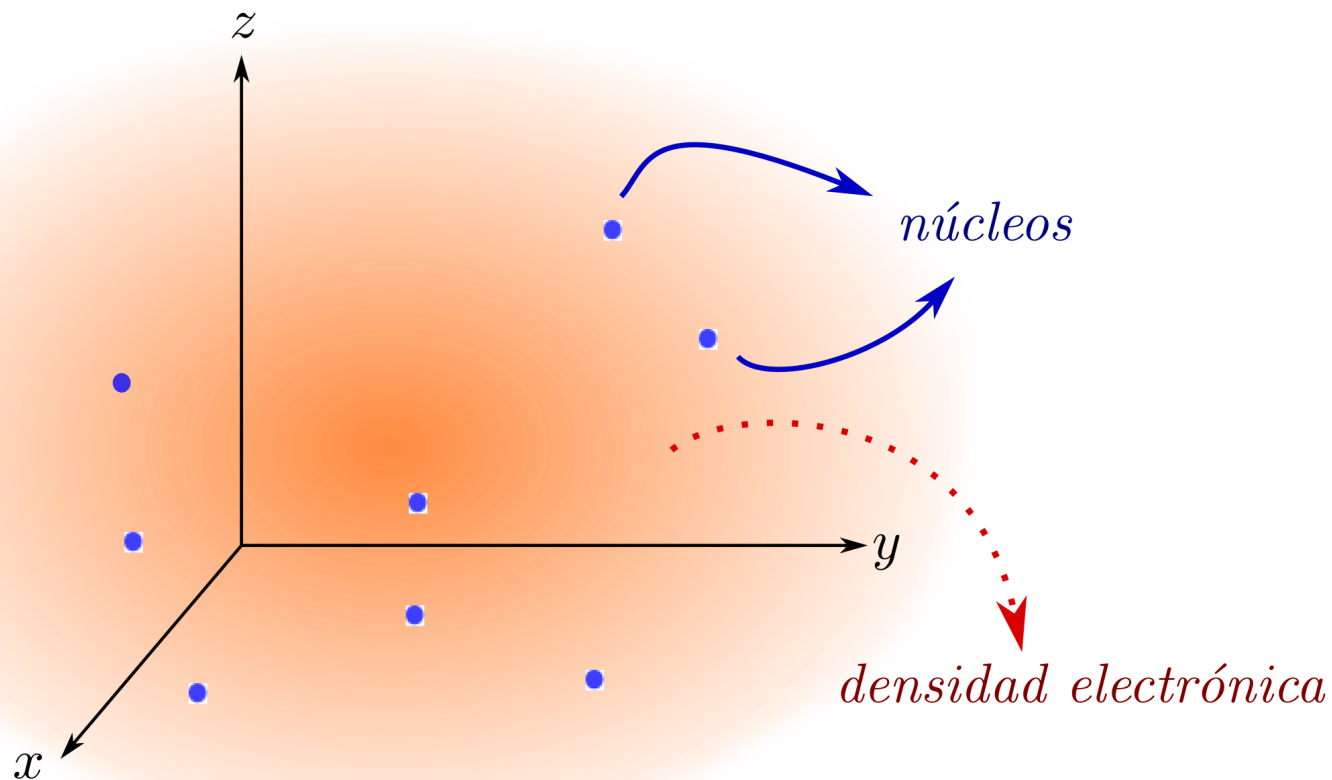
- Respecto a los electrones, los núcleos se consideran fijos:

$$V_{nn} \approx \text{constante}$$

- Respecto a los núcleos se puede describir en términos de densidad electrónica

Aproximación BO:

Separación de movimiento nuclear y movimiento electrónico



El Hamiltoniano molecular es

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{H}_e \quad (8)$$

donde

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (9)$$

es el Hamiltoniano electrónico.

Aproximación de
Born–Openheimer

Grados de libertad
nucleares

Superficie de energía
potencial

Coordenada de reacción

Oscilador no armónico

Transiciones
energéticas

El Hamiltoniano molecular es

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{H}_e \quad (8)$$

donde

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (9)$$

es el Hamiltoniano electrónico.

En la aproximación de Born–Oppenheimer:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = \Psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_A) \Phi_n(\vec{R}_A) \quad (10)$$

■ Ecuación electrónica:

$$\hat{H}_e \Psi_e = \epsilon \Psi_e \quad (11)$$

Aproximación de
Born–Openheimer

Grados de libertad
nucleares

Superficie de energía
potencial

Coordenada de reacción

Oscilador no armónico

Transiciones
energéticas

Además:

$$\varepsilon + V_{nn} = E(\vec{R}_A) \quad (12)$$

$\Rightarrow E(\vec{R}_A)$: energía molecular para una configuración nuclear fija.

Aproximación de
Born–Openheimer

Grados de libertad
nucleares

Superficie de energía
potencial

Coordenada de reacción

Oscilador no armónico

Transiciones
energéticas

Además:

$$\varepsilon + V_{nn} = E(\vec{R}_A) \quad (12)$$

$\Rightarrow E(\vec{R}_A)$: energía molecular para una configuración nuclear fija.

- Ecuación nuclear:

$$[\hat{T}_n + E(\vec{R}_A)]\Phi = E\Phi \quad (13)$$

potencial para el movimiento nuclear

Al resolver (11) se obtiene:

- Ψ_e
- $E(\vec{R}_A)$, se usa para resolver (13)

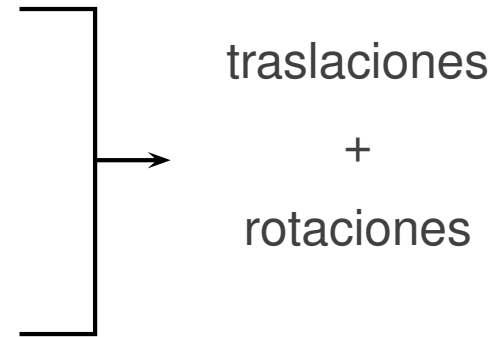
Hay ℓ grados internos de libertad:

Molécula lineal:

$$\ell = 3M - 5$$

Molécula no lineal:

$$\ell = 3M - 6$$



Ejemplos: ¿Cuántos grados de libertad internos tienen las siguientes moléculas?

- HCl: $\ell = 3 \times 2 - 5 = 1$.

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

- Agua: $\ell = 3 \times 3 - 6 = 3$.

- Formaldehído:

Grados de libertad nucleares

Aproximación de
Born–Openheimer
Grados de libertad
nucleares
Superficie de energía
potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones
energéticas

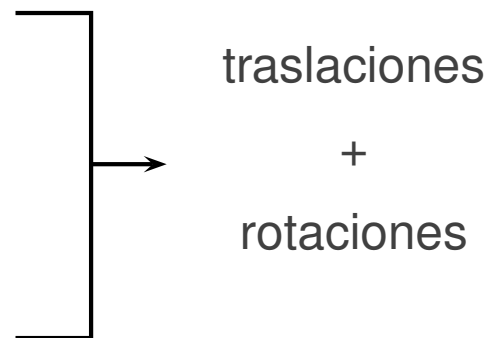
Hay ℓ grados internos de libertad:

Molécula lineal:

$$\ell = 3M - 5$$

Molécula no lineal:

$$\ell = 3M - 6$$



Ejemplos: ¿Cuántos grados de libertad internos tienen las siguientes moléculas?

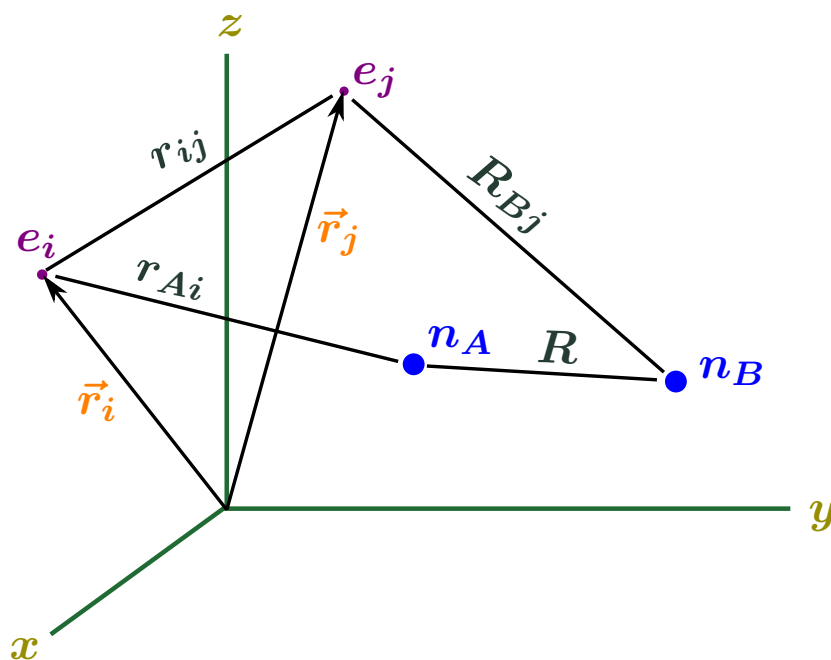
- HCl: $\ell = 3 \times 2 - 5 = 1$.

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

- Agua: $\ell = 3 \times 3 - 6 = 3$.

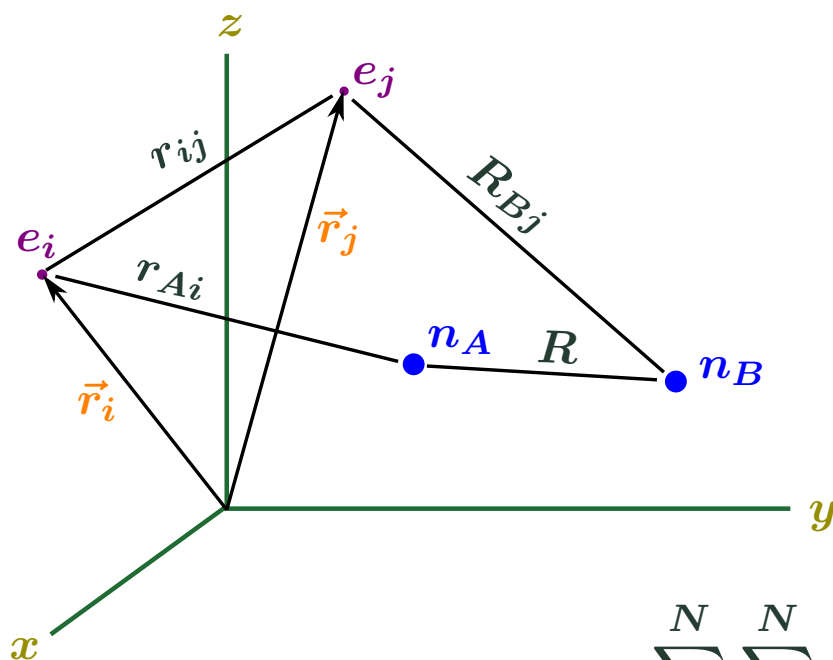
- Formaldehído: $\ell = 3 \times 4 - 6 = 6$.

Hamiltoniano electrónico de una molécula diatómica:



Aproximación de
Born–Openheimer
Grados de libertad
nucleares
Superficie de energía
potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones
energéticas

Hamiltoniano electrónico de una molécula diatómica:



$$\hat{H}_e = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e}$$

$$+ \underbrace{\sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}}}_{\hat{V}_{ne}}$$

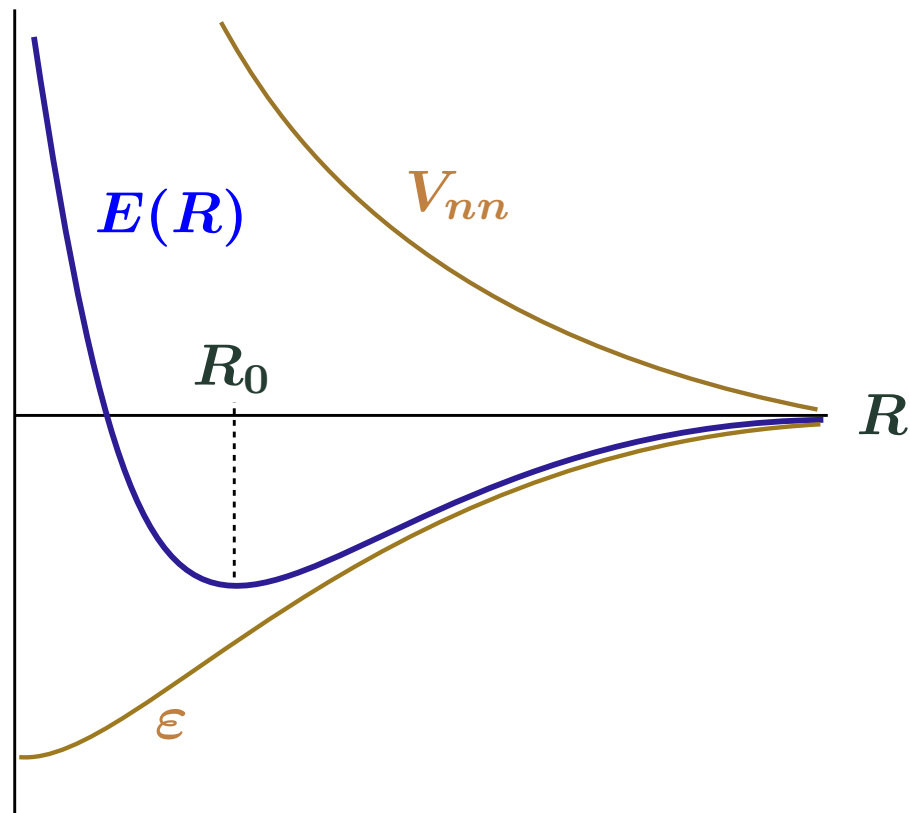
Además

$$V_{nn}(R) = \frac{Z_A Z_B}{R}$$

Aproximación de
Born–Openheimer
Grados de libertad
nucleares
Superficie de energía
potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones
energéticas

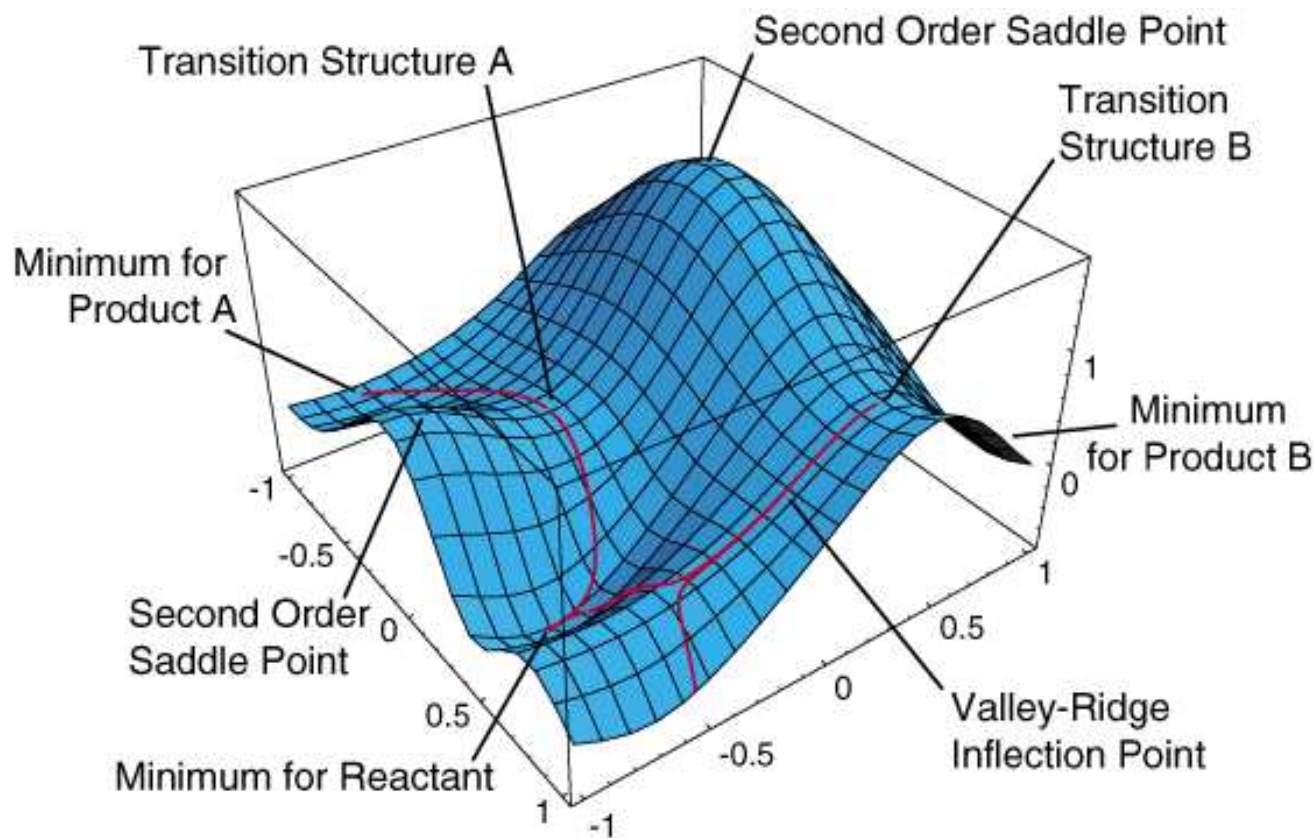
Superficie de energía potencial

Para una molécula diatómica



Aproximación de
Born–Openheimer
Grados de libertad
nucleares
Superficie de energía
potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones
energéticas

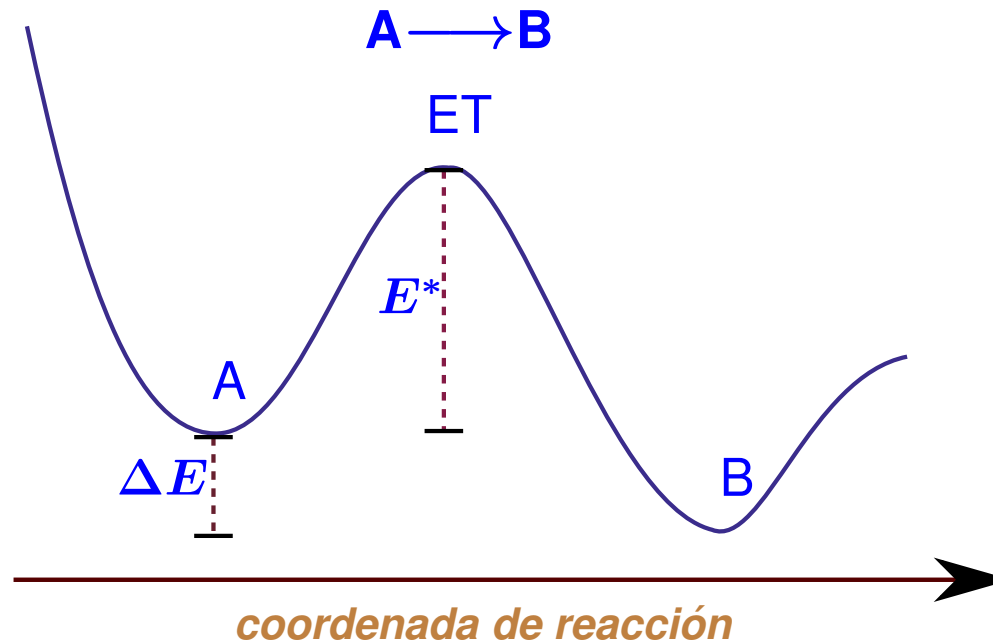
⇒ En ℓ variables, se obtiene una hipersuperficie en $\mathbb{R}^{\ell+1}$



H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem*, **24**, 1514-1527 (2003).

Energía de punto cero:

$$E_0^{vib} = \begin{cases} \sum_{i=1}^{\ell} \frac{1}{2} h \nu_i : & \text{mínimo local} \\ \sum_{i \neq j}^{\ell} \frac{1}{2} h \nu_i : & \text{estado de transición} \end{cases}$$



Algunos problema de interés:

- Encontrar la trayectoria que conecta un estado de transición con los dos mínimos asociados.
- Calcular parámetros cinéticos de un proceso.

Ejemplos:

Aproximación de
Born–Openheimer
Grados de libertad
nucleares
Superficie de energía
potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones
energéticas

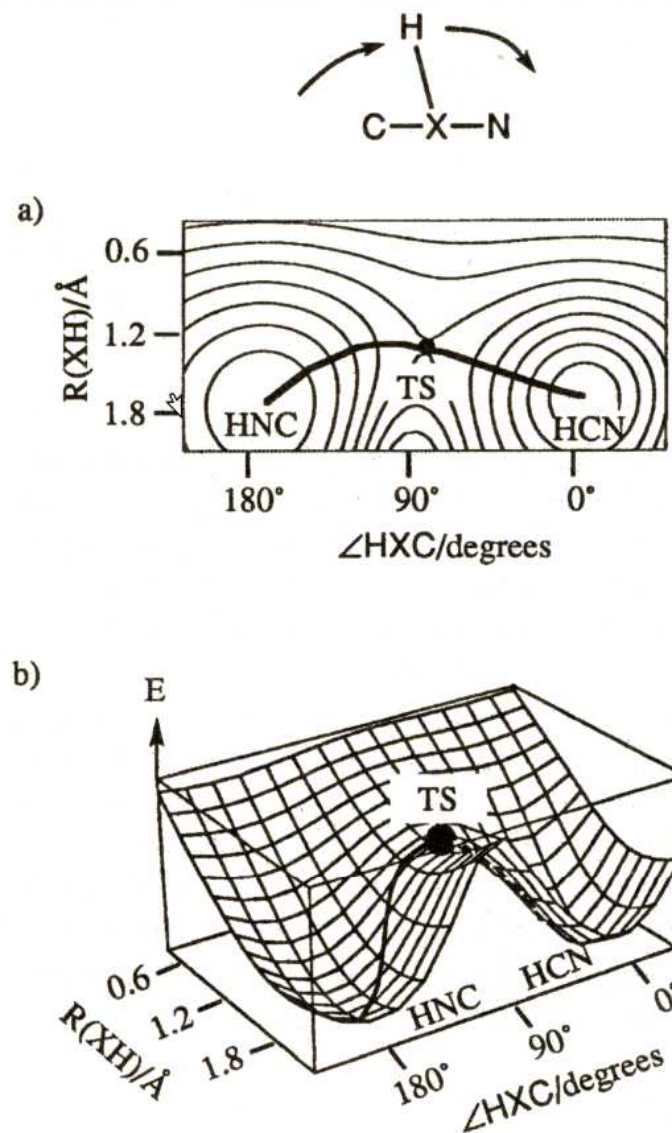
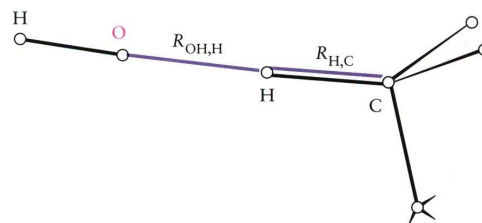
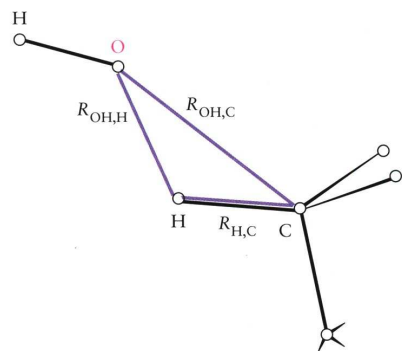
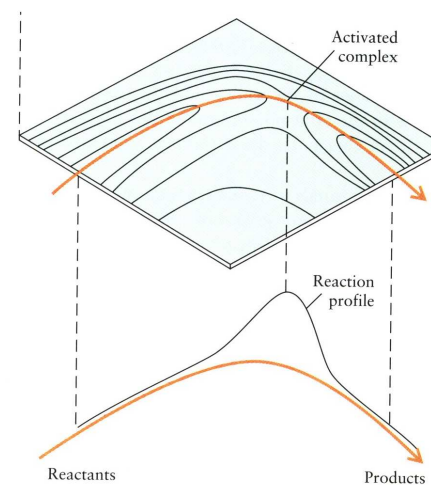
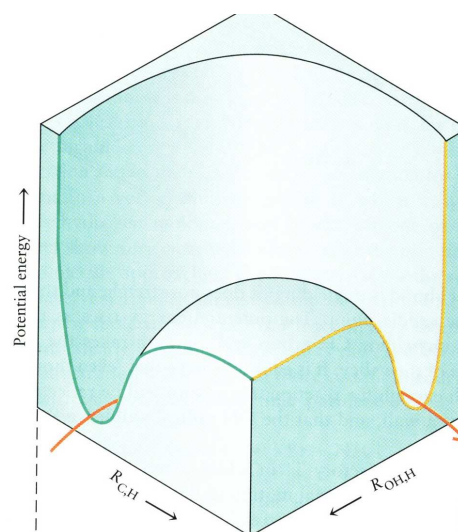


Fig.2.1 Potential energy surface for rearrangement between HCN and HNC. a) Contour map and b) its three-dimensional plot. X is a midpoint between C and N.

Abstracción de H de un hidrocarburo por OH



acercamiento lineal

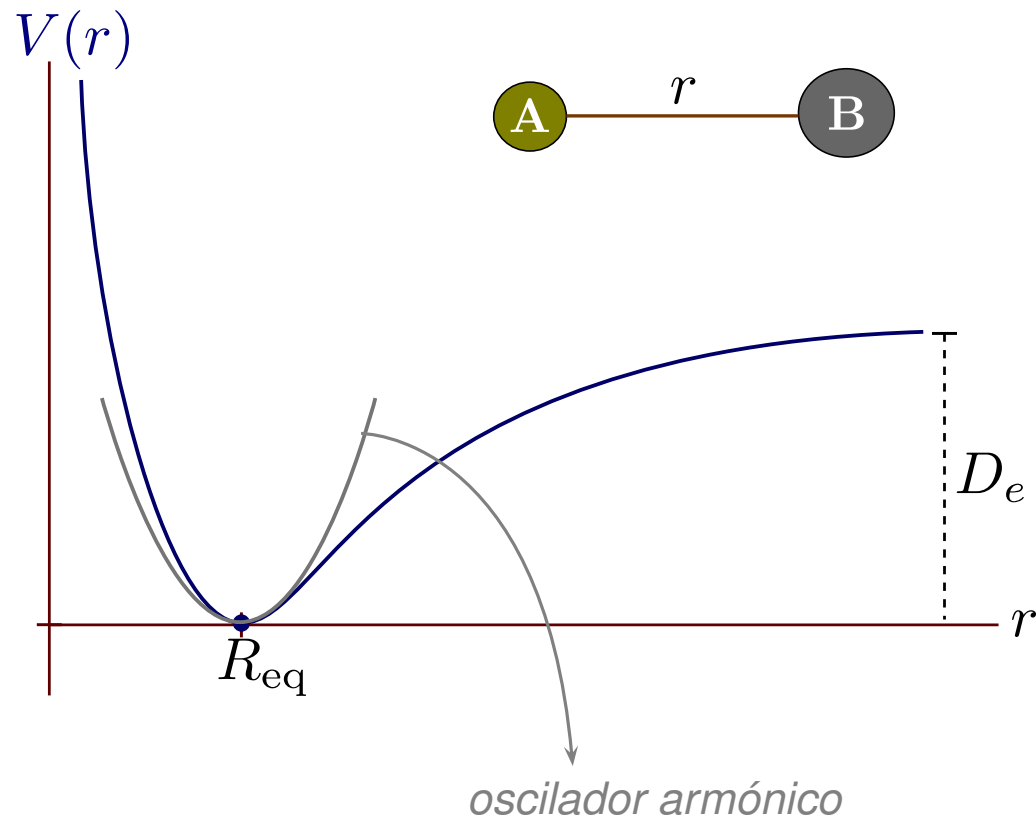


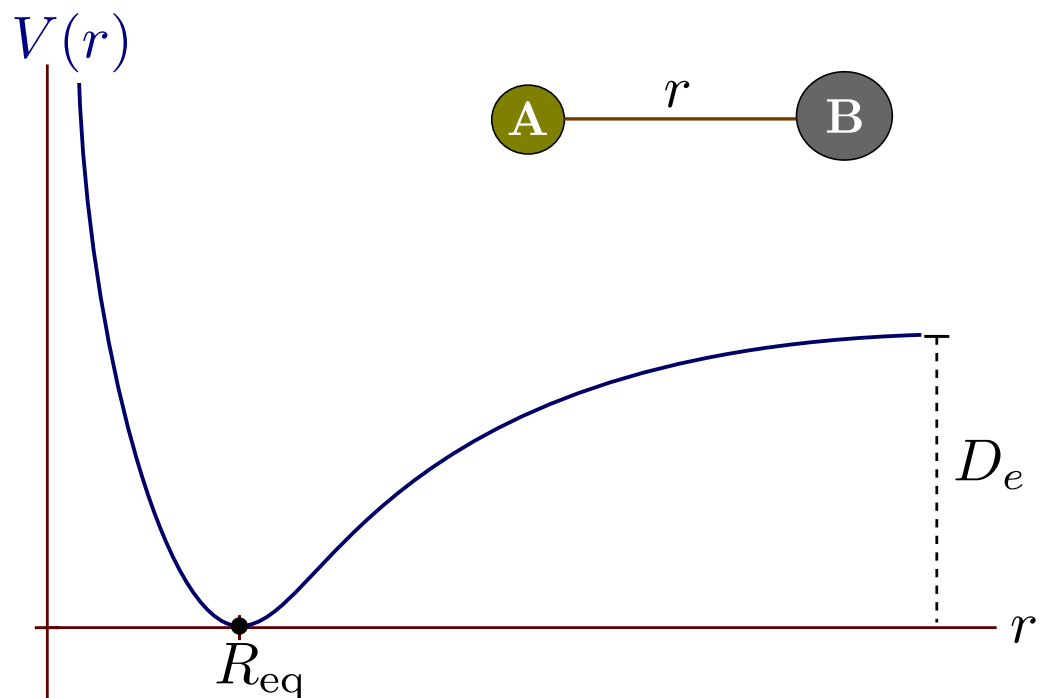
Tomado de *Atoms, electrons and change*
P.W. Atkins, Scientific American Library 1990

Aproximación de Born–Openheimer
Grados de libertad nucleares
Superficie de energía potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones energéticas

Oscilador no armónico

Aproximación de
Born–Openheimer
Grados de libertad
nucleares
Superficie de energía
potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones
energéticas





Ejemplo:

- Potencial de Morse:

$$V(r) = D_e[1 - e^{-\beta(r-R_{eq})}]^2$$

$\{D_e, \beta, R_{eq}\}$: constantes.

$V(R)$ en series de Taylor alrededor de $r = R_{\text{eq}}$:

$$V(r) = V(R_{\text{eq}}) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{R_{\text{eq}}} (r - R_{\text{eq}}) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{R_{\text{eq}}} (r - R_{\text{eq}})^2 \\ + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3V}{dr^3} \right|_{R_{\text{eq}}} (r - R_{\text{eq}})^3 + \dots$$

Aproximación de
Born–Openheimer
Grados de libertad
nucleares
Superficie de energía
potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones
energéticas

$V(R)$ en series de Taylor alrededor de $r = R_{\text{eq}}$:

$$V(r) = V(R_{\text{eq}}) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{R_{\text{eq}}} (r - R_{\text{eq}}) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{R_{\text{eq}}} (r - R_{\text{eq}})^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3V}{dr^3} \right|_{R_{\text{eq}}} (r - R_{\text{eq}})^3 + \dots$$

Dado que $V(R_{\text{eq}}) = 0$ y $V(r)$ es mínimo en $r = R_{\text{eq}}$:

$$V(r) = \frac{1}{2}k (r - R_{\text{eq}})^2 + \frac{1}{6}\gamma (r - R_{\text{eq}})^3 + \dots$$

donde

$$k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{R_{\text{eq}}}, \quad \gamma = \left. \frac{d^3V}{dr^3} \right|_{R_{\text{eq}}}$$

En términos de la deformación, $x = r - R_{\text{eq}}$:

$$V(x) = \frac{1}{2}k x^2 + \frac{1}{6}\gamma x^3 + \dots$$

donde

$$k = \left. \frac{d^2 V}{dx^2} \right|_{x=0}, \quad \gamma = \left. \frac{d^3 V}{dx^3} \right|_{x=0}$$

En términos de la deformación, $x = r - R_{\text{eq}}$:

$$V(x) = \frac{1}{2}k x^2 + \frac{1}{6}\gamma x^3 + \dots$$

donde

$$k = \left. \frac{d^2V}{dx^2} \right|_{x=0}, \quad \gamma = \left. \frac{d^3V}{dx^3} \right|_{x=0}$$

A segundo orden, se recupera el oscilador armónico simple:

$$V(x) = \frac{1}{2}k x^2$$

⇒ *Funciona bien a deformaciones pequeñas*

Ejercicio:

1. Expresa al potencial de Morse como serie de Taylor a tercer orden en términos de x .
2. Para $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$: $\nu = 8.658 \times 10^{13}$ Hz y $D_e = 440.2$ kJ/mol. Obtén los valores de k y γ para esta molécula.

Respuesta:

$$k = 481.5 \text{ N/m}, \quad \gamma = -2.622 \times 10^{13} \text{ (unidades?)}$$

3. Puedes trazar la gráfica del potencial de Morse y sus aproximaciones a órdenes 2 y 3, respectivamente, para hacer las comparaciones pertinentes.

Transiciones energéticas

Aproximación de
Born–Openheimer
Grados de libertad
nucleares
Superficie de energía
potencial
Coordenada de reacción
Oscilador no armónico
Transiciones
energéticas

