

ELEMENTOS INTRODUCTORIOS DE ESTRUCTURA ATÓMICA Y MOLECULAR

Roberto Acevedo¹, Teodoro Meruane², Gustavo Navarro³

1) Departamento de Ciencias de los Materiales. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. Beauchef 850. Casilla 2777. Santiago-Chile

2) Departamento de Química Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación

3) Instituto de Ciencias Básicas. Facultad de Ingeniería. Universidad Diego Portales.
Av. Ejército 441. Casilla 298-V. Santiago-Chile

Resumen

El objetivo de estos escritos es introducir al lector a determinados temas que son relevantes, en los ciclos básicos de aprendizaje de los alumnos en diversas áreas de la física y de química. El material ha sido organizado, en forma de charlas motivacionales de carácter introductorio pero cuidando las formalidades y exigencias intelectuales. En el primer módulo, hemos introducido ideas centrales de la mecánica de objetos pequeños en sentido absoluto, iniciando la discusión con una visión del campo de radiación electromagnético (luz) y antecedentes básicos en absorción y emisión de fotones para continuar con el Principio de Incertidumbre de Heisenberg, naturaleza ondulatoria de la materia y Principio de Louis de Broglie. Al pasar, realizamos una discusión de la necesidad de la Mecánica Cuántica en la descripción de fenómenos a escala microscópica con referencia a sistemas hidrogenoides (al principio en una aproximación no relativista y con posterioridad, incluyendo la interacción espín-órbita (el espín electrónico se introduce discutiendo los resultados del experimento de Stern-Gerlach). El análisis del momento magnético total, considerado como una partición de una componente orbital y otra debida al espín electrónico, es analizada, desde un punto de vista formal, intentando cautivar al lector con una discusión más bien conceptual que teórica. Se intenta desarrollar con simplicidad, conceptos tales como los de estados y energías permitidas, en el caso de sistemas hidrogenoides.

La próxima etapa consiste en mostrar, en el caso de sistemas complejos poli-electrónicos, el álgebra asociada a los operadores de momentum angular, considerando los operadores de momentum angular que conmutan con el hamiltoniano del sistema, compartiendo al menos un conjunto común de funciones propias (estados permitidos). Todo lo anterior, con el propósito de encontrar los estados permitidos para una sistema, en particular con una configuración electrónica del tipo l^x . La referencia es esencialmente al estado fundamental del sistema atómico.

En el segundo módulo, hemos escogido el tema de los sistemas moleculares. La discusión comienza con moléculas diatómicas homonucleares y heteronucleares, conceptos de polarización de la densidad de cargas y estimación de momentos dipolares eléctricos. El problema es abordado usando la Mecánica Cuántica e introduciendo los conceptos de estados y energías permitidas. De igual forma, se abordan las ideas físicas en teoría de orbitales moleculares (combinaciones lineales de orbitales atómicos), enlazantes, anti-enlazantes y no-enlazantes. El estudio es avanzado a la introducción de ciertas reglas empíricas, con referencia a estabilidades asociadas a la regla del octeto, proyecciones en el plano de sistemas con enlaces covalentes polares (fórmulas estructurales de Lewis) y sistemas poli-atómicos del tipo AB_n . Para estos últimos, hemos desarrollado un esquema de obtención de los orbitales híbridos asociados al átomo central y su simetría asociada (σ).

Finalmente, en el tercer módulo se introducen algunas ideas formales con relación a la teoría de campo cristalino y los descensos de simetría por efecto del entorno constituido por los ligandos con referencia al átomo central. Se utiliza la expresión de campo cristalino, para el caso de nubes electrónicas separadas a una distancia lo suficientemente grande como para excluir el recubrimiento orbital y se consideran, configuraciones del tipo d^n del ión central en distintos entornos. Se analiza con cierto detalle, la ruptura de la degeneración de los orbitales d , por acción de un campo de simetría del tipo octaédrico, bi-pirámide trigonal, cuadrado plano, tetraedro regular, triangular, lineal, etc.

Índice general

1. Elementos de Estructura Atómica	4
1.1. Introducción	4
1.2. Descripción del Campo de Radiación	5
1.3. Elementos Introdutorios de Mecánica Cuántica	8
1.3.1. Relaciones de Incertidumbre	8
1.3.2. Naturaleza Ondulatoria de la Materia	9
1.3.3. Formulación Axiomática de la Mecánica Cuántica	9
1.4. Sistemas Polielectrónicos	16
2. Sistemas Moleculares	24
2.1. La Naturaleza del Enlace Covalente	24
2.2. Moléculas Diatómicas en General	31
2.3. Moléculas Poliatómicas	38
2.3.1. Principios Básicos de Estereoquímica.	40
2.4. Interpretación Mecanocuántico de la Moléculas Poliatómicas	44
2.4.1. Descripción del Sistema Sigma Localizado: orbitales híbridos	45
2.4.2. Descripción del Sistema Sigma en el enfoque Deslocalizado: funciones de simetría de los ligandos	49
2.4.3. Descripción del Sistema pi en Moléculas Poliatómicas	51
3. Teoría de Campo Cristalino y Aplicación a Compuestos de Coordinación	54
3.1. Introducción	54
3.2. Teoría de Campo Cristalino	55

Capítulo 1

Elementos de Estructura Atómica

1.1. Introducción

El concepto de “observable” es de importancia fundamental en física. Intentaremos en consecuencia, desarrollar con cierta formalidad este concepto. Para esto efectos, debemos necesariamente considerar la llamada interacción entre radiación y materia.

Esta interacción radiación-materia es compleja, y es interesante realizar ciertas consideraciones con relación al tamaño de los objetos bajo observación. El acto de observar es simple y consiste fundamentalmente en hacer incidir “radiación electromagnética” o simplemente luz sobre el cuerpo que deseamos observar. Esta luz incide sobre el objeto y como resultado de este proceso, la luz es dispersada en todas las direcciones del espacio físico. Por cierto, en la situación más simple posible, el acto de observación supone una alteración (perturbación) del objeto que deseamos observar. El concepto de perturbación del objeto, por la acción observarlo haciendo incidir luz sobre él, es de fundamental importancia para nuestros efectos inmediatos. De esta forma y en una primera aproximación, podemos distinguir dos tipos de objetos, en el sentido relativo:

1. Objetos grandes: Son aquellos, para los cuales la perturbación que experimentan por el acto de observarlos es pequeña.
2. Objetos pequeños: Son aquellos, para los cuales la perturbación que experimentan por el acto de observarlos es grande.

De modo que en sentido relativo, aprendemos que el tamaño de un objeto está íntimamente relacionado con la perturbación que estos experimentan cuando son observados, utilizando para estos efectos luz (radiación electromagnética). El concepto de grande o pequeño, puede ser aún afinado y definido con mayor exactitud. Para estos efectos, supondremos que con: (a) Independencia de la habilidad del experimentador y del (b) Avance tecnológico de los instrumentos de observación, debe existir un límite, el cual es inherente al objeto de observación. De esta forma en el “límite”, podemos hablar de objetos grandes y pequeños en sentido absoluto.

Sí en él límite, la perturbación que experimenta el objeto es pequeña, éste es grande y en caso contrario, será pequeño en ambas situaciones en sentido absoluto. Enfatizamos que este límite es inherente a la naturaleza

de las cosas, y que es imposible superarlo aunque se perfeccionen las técnicas y/o se aumente la habilidad práctica de observador.

El hecho fundamental es, en consecuencia: “A la Ciencia solo le incumben los objetos observables y solo puede observar un objeto dado sí interacciona con algún agente externo”. A la luz de lo expuesto anteriormente, es preciso revisar nuestras ideas de causalidad. La relación causal se aplica solamente a sistemas que no hayan sido alterados. Por cierto, si el objeto es pequeño resulta imposible aplicar una relación de causalidad, por cuanto el acto de observación produce en él una perturbación grande y resulta imposible encontrar una relación de causalidad entre los resultados de nuestras mediciones.

En este sentido para objetos pequeños, en sentido absoluto, existirá una indeterminación inevitable en el cálculo de observables y, en consecuencia la teoría solo nos permitirá calcular “una probabilidad” de obtener un resultado particular, en una medición dada. Es importante recalcar que fallos en la mecánica clásica no radican en una inexactitud de sus leyes del movimiento, sino más bien en la insuficiencia de sus conceptos para proporcionarnos una descripción de los fenómenos a escala atómica.

Finalmente, en esta introducción es importante señalar que a escala atómica los dos pilares fundamentales de la mecánica clásica pierden validez: (a) Determinismo: Toda la naturaleza se rige por leyes precisas, algunas conocidas por el hombre y otras por descubrir. No existe fenómeno natural que no-se rija por una ley matemática e inmutable y (b) Causalidad: Todo fenómeno tiene una causa y viceversa. Si se conoce la causa que ocasiona un efecto determinado, entonces cada vez que tengamos la misma causa, el efecto será siempre el mismo y totalmente previsible, si por otra parte, el efecto se repite, entonces será posible asignarle la causa que lo provocó. Resulta entonces necesario indagar en una nueva mecánica apta para la descripción de fenómenos a escala atómica. Esta mecánica como veremos en el transcurso de la presente guía de trabajo, nace como una necesidad de explicar los fenómenos a escala atómica, para los cuales la mecánica clásica pierde toda validez.

1.2. Descripción del Campo de Radiación

La interacción radiación materia es un fenómeno físico complejo, en el cual y como hemos señalado para objetos pequeños en sentido absoluto produce una gran alteración de estos.

La descripción del campo de radiación (Luz), en mecánica clásica, se realiza por medio de las llamadas ecuaciones del electromagnetismo de Maxwell-Lorentz. Se trata de cuatro ecuaciones diferenciales (cuyo estudio corresponde a cursos superiores del Plan común de Facultad), en las cuales aparecen los vectores de campo eléctrico \vec{E} , de campo magnético \vec{H} , la densidad de carga ρ y el vector de corriente eléctrica \vec{J} .

Dada la estructura de estas ecuaciones es corriente en la literatura, introducir el llamado potencial vectorial \vec{A} y el potencial escalar ϕ . De esta forma, en el vacío donde se cumple $\rho = 0$ y $\vec{J} = \vec{0}$, el campo de radiación queda determinado por los potenciales vectorial y escalar (\vec{A} y ϕ respectivamente). De igual forma, la imposición de una nueva restricción conocida como “Gauge de Lorentz”, nos permite caracterizar el campo de radiación simplemente por el campo vectorial \vec{A} , el cual es expresable de la forma que se indica a continuación:

$$\vec{A}(r, t) = \sum_{\lambda} \left\{ q_{\lambda}(t) \vec{A}_{\lambda}(\vec{r}) + q_{\lambda}^*(t) \vec{A}_{\lambda}^*(\vec{r}) \right\} \quad (1.1)$$

Examinemos cualitativamente, soluciones tipo a las ecuaciones de Maxwell-Lorentz. El trabajo matemático

co, nos conduce a identidades de la siguiente naturaleza:

$$q_\lambda(t) = |q_\lambda| \exp[-i\omega_\lambda t] \quad (1.2)$$

$$\vec{A}_\lambda(\vec{r}) = \vec{v} \exp\left[i\left(\vec{k} \cdot \vec{r}\right)\right] \quad (1.3)$$

El subíndice λ , representa las diversas soluciones posibles. Adicionalmente, se satisface la identidad.

$$\vec{v} \cdot \vec{k}_\lambda = 0 \quad (1.4)$$

es decir, los valores son ortogonales entre sí. De igual forma, el vector \vec{k}_λ se caracteriza por su valor absoluto:

$$\left|\vec{k}_\lambda\right| = \left(\frac{\omega_\lambda}{c}\right) \quad (1.5)$$

siendo “ c ” la velocidad de la luz.

De esta forma, el potencial vectorial $\vec{A}(\vec{r}, t)$ describe una “onda monocromática” de frecuencia $\left(\frac{\omega_\lambda}{2\pi}\right)$, cuya dirección de propagación está determinada por el vector de onda \vec{k} y su dirección de polarización por el vector \vec{v} .

Es importante, enfatizar que la descripción clásica del campo de radiación nos indica que la luz es de naturaleza ondulatoria y está caracterizada por: (a) dirección de propagación y de polarización, (b) frecuencia $\nu_\lambda = \left(\frac{\omega_\lambda}{2\pi}\right)$ y (c) velocidad de propagación, equivalente a la velocidad de la luz en el vacío ($\simeq 3 \times 10^8 \left[\frac{m}{s}\right]$).

Algunas relaciones importantes son las que se enseñan a continuación: (Atención: No confundir el subíndice de la sumatoria anterior y de las soluciones, son de índice λ que ocuparemos para introducir la longitud de onda).

$$c = \lambda\nu \quad (1.6)$$

donde λ es la longitud de onda y ν es la frecuencia de la radiación.

$$E = h\nu = \left(\frac{h}{2\pi}\right)\omega \quad (1.7)$$

donde h es la constante de Planck ($6,6260755 \times 10^{-34}$ [Js]). Es decir, al combinar, las ecuaciones (1.6) y (1.7), obtenemos para la energía de la radiación electromagnética las relaciones $E = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right) = hc\bar{\nu}$, donde $\bar{\nu}$ es el llamado número de ondas.

Introduzcamos algunas ideas preliminares, con relación a la descripción cuántica del campo de radiación. Para estos efectos, supongamos un colectivo de osciladores armónicos mecano-cuánticos, cuyas energías permitidas son de la forma siguiente:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad \text{donde } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.8)$$

siendo $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$, la energía en el punto cero de la oscilación. Es interesante en este punto de la discusión, observar que las energías permitidas, en el caso de un oscilador armónico cuántico son de naturaleza discreta (es decir, sólo los valores de E_n para $n = 0, 1, 2, \dots$ son permitidos). Este resultado de la mecánica cuántica, contrasta con el resultado clásico del resorte, en donde se cumple que las energías clásicas son todas permitidas, por cuanto son proporcionales a A^2 , donde A es la amplitud de la vibración.

De la identidad (1.8) se concluye que para dos valores de n consecutivos, por ejemplo $(n + 1)$ y n , la diferencia energética $\Delta E(n + 1, n) = h\nu$, que corresponde a la llamada condición de resonancia.

Extrapolemos estas ideas, a la descripción del campo de radiación: Para estos efectos, intentemos algunas soluciones estacionarias (independientes del tiempo) de la forma que se indica a continuación:

$$\Phi = \Phi(n_1, n_2, \dots, n_\lambda, \dots) \quad (1.9)$$

lo cual equivale, en un lenguaje simple considerar al campo de radiación como constituido por una colección infinita de osciladores armónicos cuánticos desacoplados. Es directo, demostrar que la energía total asociada a esta situación es de la forma siguiente:

$$E = \sum_{\lambda} n_{\lambda} h \nu_{\lambda} \quad (1.10)$$

y como el estado de referencia corresponde a la función:

$$\Phi_0 = \Phi(0, 0, \dots, 0, \dots) \quad (1.11)$$

entonces, la energía en el punto cero es exactamente igual a cero, en el caso de este colectivo.

Una diferencia importante, entre el tratamiento clásico y el cuántico, para el campo de radiación consiste fundamentalmente en lo siguiente:

Mecánica Clásica	Mecánica Cuántica
$q_{\lambda}(t)$	q_{λ}
$q_{\lambda}^*(t)$	q_{λ}^*

Lo cual nos indica que en mecánica cuántica, los operadores q_{λ} y q_{λ}^* son independientes del tiempo. Algunas propiedades de estos operadores cuánticos son las siguientes:

$$q_{\lambda_k} |n_{\lambda_1}, n_{\lambda_2}, \dots, n_{\lambda_k}, \dots\rangle = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda_k}}\right)^{\frac{1}{2}} |n_{\lambda_1}, n_{\lambda_2}, \dots, n_{\lambda_k} - 1, \dots\rangle \quad (1.12)$$

$$q_{\lambda_k}^* |n_{\lambda_1}, n_{\lambda_2}, \dots, n_{\lambda_k}, \dots\rangle = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda_k}}\right)^{\frac{1}{2}} |n_{\lambda_1}, n_{\lambda_2}, \dots, n_{\lambda_k} + 1, \dots\rangle \quad (1.13)$$

donde, se observa que los operadores q_{λ_k} son operadores de aniquilación asociados a absorciones, y los operadores $q_{\lambda_k}^*$ corresponden a operadores de creación, relacionados con emisiones.

Sobre la base de lo señalado anteriormente, podemos resumir las ideas principales en la siguiente forma:

- a) La función $\Phi = \Phi(n_{\lambda_1}, n_{\lambda_2}, \dots, n_{\lambda_k}, \dots)$ describe un campo de radiación, el cual depende de un conjunto de números cuánticos $n_{\lambda_1}, n_{\lambda_2}, \dots, n_{\lambda_k}, \dots$, cada uno de los cuales describe un oscilador del campo de frecuencia $\left(\frac{\omega_{\lambda}}{2\pi}\right)$. Estos números cuánticos se interpretan de la siguiente forma: n_{λ} representa el número de fotones de frecuencia $\frac{\omega_{\lambda}}{2\pi} = \nu_{\lambda}$.
- b) La función $\Phi = \Phi(n_{\lambda_1}, n_{\lambda_2}, \dots, n_{\lambda_k}, \dots)$ corresponde a un conjunto infinito de osciladores mecánico-cuántico de campo, existiendo n_{λ_1} fotones de la especie λ_1 , n_{λ_2} fotones de la especie $\lambda_2, \dots, \text{etc.}$

El próximo desafío, es intentar describir la interacción radiación materia, tema de gran interés para nuestros objetivos inmediatos. Este tema será tratado en detalle en secciones venideras de estos apuntes introductorios.

1.3. Elementos Introdutorios de Mecánica Cuántica

1.3.1. Relaciones de Incertidumbre

Se ha examinado, en cierto detalle, la necesidad de incorporar la mecánica cuántica para describir objetos pequeños en sentido absoluto. Al respecto, resulta de interés examinar el Principio de Incertidumbre de Heisenberg, el cual establece que es imposible determinar en forma exacta y simultánea dos variables dinámicas conjugadas.

Así y a modo de ejemplo, la posición y la componente de momentum lineal, a lo largo del eje x , no pueden ser determinadas en forma simultánea y exacta, existiendo una relación de la siguiente naturaleza:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1.14)$$

donde $(\Delta x)^2$ y $(\Delta p_x)^2$, corresponden a las variancias de los valores correspondientes a las variables x y p_x , respectivamente.

En un lenguaje simplista, podemos señalar que mientras mayor sea la certeza en el conocimiento de una de las dos variables involucradas, mayor será el grado de desconocimiento de la otra variable.

Recordemos que $h = 6,6260755 \times 10^{-34}$ Js, de modo que el grado de desconocimiento de la posición, digamos a lo largo del eje x es del orden de magnitud del radio atómico. Es interesante señalar que existe una variedad de relaciones de incertidumbre del tipo señalado en (1.14), involucrando pares de operadores asociados a variables dinámicas. Estas situaciones las presentaremos a lo largo del presente apunte, cuando sea conveniente para efectos inmediatos. Las relaciones de incertidumbre pueden ser analizadas en forma rigurosa utilizando el formalismo axiomático de la mecánica cuántica y los conmutadores cuánticos del tipo $[A, B]f = (AB - BA)f$, donde como hemos señalado “ f ” representa una función auxiliar.

Recordemos que existen dos posibilidades:

- Si los operadores A y B conmutan entre sí, es decir, $[A, B] = 0$, diremos que es posible conocer en forma exacta y simultánea a las variables dinámicas representadas por los operadores A y B .
- En caso contrario, es decir, cuando el valor del conmutador $[A, B]f$ es distinto de cero, debemos necesariamente concluir que resulta imposible conocer en forma exacta y simultánea a las variables dinámicas, representadas por los operadores A y B . En este caso, la incerteza en el conocimiento de las variables dinámicas asociadas es proporcional al valor del conmutador.

Algunos ejemplos típicos de conmutadores, son los que se indican a continuación (Ver tabla1).

Tabla 1

Conmutador	Producto de Incerteza
$[x, p_x] = i\hbar$	$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$
$[l_x, l_y] = i\hbar l_z$	$\Delta l_x \Delta l_y \geq \frac{\hbar}{2} \langle l_z \rangle $
$[x^2, p_x] = 2i\hbar x$	$(\Delta x)^2 (\Delta p_x) \geq \hbar \langle x \rangle $
$[x, p_x^2] = 2i\hbar p_x$	$(\Delta x) (\Delta p_x)^2 \geq \hbar \langle p_x \rangle $
$[x, l_z] = -i\hbar y$	$(\Delta x) (\Delta l_z) \geq \frac{\hbar}{2} \langle y \rangle $
$[p_x, l_z] = -i\hbar p_y$	$(\Delta p_x) (\Delta l_z) \geq \frac{\hbar}{2} \langle p_y \rangle $

Donde la barra $||$ indica módulo, y $\langle A \rangle = \int \psi^* A \psi d\tau$, corresponde al valor de esperanza del operador A (correspondiente a la variable dinámica, representada por este operador), en el estado descrito por la función de onda ψ . También, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Como resulta evidente, el cálculo de estos valores de esperanza requieren necesariamente del conocimiento de la función de ondas ψ . Al respecto es necesario enfatizar la imposibilidad de conocer en forma analítica y exacta la función de onda, salvo en situaciones de extrema simplicidad, tales como: Oscilador armónico, partículas en un pozo de potencial infinito, barrera de energía potencial simple, sistemas hidrogenoides (del tipo H , He^+ , Li^{2+} , ...), etc. Existen una variedad de métodos aproximados de solución, los cuales presentan diferentes grados de aproximación al problema que se desea resolver (La discusión de estos métodos de cálculo está fuera de los objetivos de este curso, de modo que nos limitaremos a discutir resultados derivados de estos, cuando sea apropiado en el estudio de problemas a escala atómica y molecular).

1.3.2. Naturaleza Ondulatoria de la Materia

Hacia 1925, Louis de Broglie sugirió el comportamiento dual onda partícula para la materia. De esta forma, para una partícula de momentum lineal $p = mv$, sugirió la siguiente relación:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.15)$$

donde λ es la longitud de onda asociado a la partícula caracterizada por un momentum Lineal p . La hipótesis de de Broglie, fue posteriormente ratificada por la experiencia efectuada por Davisson y Germer, los cuales demostraron que una haz de electrones sufre difracción (siendo esta última una característica del comportamiento ondulatorio). La onda difractada presenta una longitud de onda λ , dada por la ecuación de de Broglie. Este experimento sin lugar a dudas demuestra el **comportamiento dual** de la materia.

1.3.3. Formulación Axiomática de la Mecánica Cuántica

La formulación de la mecánica cuántica es corrientemente introducida en función de Postulados (estos últimos corresponden a aseveraciones no tan evidentes como axiomas, sin embargo, son aceptados sin demostración alguna).

Por razones de simplicidad, evitaremos la formalidad excesiva en la presentación de los Postulados de la Mecánica Cuántica, sin que esto signifique pérdida de generalidad y/o de rigurosidad.

El primer Postulado se refiere a la naturaleza y propiedades matemáticas de las funciones $\{\psi_i\}$, que se utilizan en mecánica cuántica. Estas representan bases bi-ortonormales en el espacio funcional (espacio de Hilbert). Entenderemos al espacio funcional, como un espacio vectorial complejo de dimensiones infinitas, cuyas bases de expansión gozan de propiedades matemáticas características, tales como: (a) Las funciones son Analíticas, (b) Son cuadráticamente integrables y (c) Constituyen bases bi-ortonormales.

Al respecto, la propiedad de analiticidad de estas funciones nos permiten diferenciarlas e integrarlas sobre todo el espacio físico. De igual forma, las funciones son cuadráticamente integrables en el sentido que integrales del tipo: $\int \psi_i^* \psi_i d\tau$ existen y dan como resultado escalares finitos en magnitud y finalmente, el concepto de bi-ortonormal se traduce en que las integrales del tipo $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$, donde $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{para } i=j \\ 0 & \text{para } i \neq j \end{cases}$.

El concepto de bases bi-ortonormales en el espacio funcional nos permite, expresar cualquier función de dicho espacio, digamos Ψ como una combinación lineal de las funciones de una base dada en dicho espacio, por

ejemplo la base de funciones $\{\psi\}$. De esta forma, es inmediato escribir la identidad $\Psi = \sum_i c_i \psi_i$, donde los coeficientes c_i son los llamados coeficientes de expansión.

Estos coeficientes, gozan de un significado bien preciso, el cual discutiremos en esta sección. El estado Ψ , como podemos apreciar, corresponde a un estado mezcla, lo cual origina el llamado principio de Superposición de Estados.

Analicemos, el Segundo Postulado de la Mecánica Cuántica, el cual se refiere a los llamados operadores cuánticos, los cuales están asociados, a una base en el espacio funcional y a los observables que nos interesa describir: De acuerdo a este postulado, los operadores de mecánica cuántica deben ser Lineales y Hermiticos.

Sea \hat{O} , un operador y $\{\psi_i\}$ una base en el espacio funcional, entonces \hat{O} es un operador lineal, sí satisface identidades de la siguiente forma: $\hat{O}\Psi = \hat{O} \left[\sum_i c_i \psi_i \right] = \sum_i c_i [\hat{O}\psi_i]$ y de igual forma, \hat{O} es un operador hermitico, si se satisface la relación general, $\int \psi_i^* \hat{O}\psi_j d\tau = \int \psi_j \hat{O}^* \psi_i^* d\tau$ (donde el asterisco “*” indica conjugado de la función y del operador, cuando corresponda).

Una consecuencia importante de la hermiticidad de los operadores de la mecánica cuántica es la siguiente:

Sea la ecuación de valores propios: $\hat{O}\psi_a = A\psi_a$, donde A es el valor propio y ψ_a es la función propia. De esta forma, aceptando que el conjunto funcional es bi-ortonormal se cumple la identidad: $\int \psi_a^* \hat{O}\psi_a d\tau = A$, sin embargo como \hat{O} , es hermitico entonces se satisface la identidad: $\int \psi_a^* \hat{O}\psi_a d\tau = \int \psi_a \hat{O}^* \psi_a^* d\tau$, y al igualar encontramos: $A = A^*$, lo cual significa que el valor propio de A es un real. Esta pequeña explicación nos permite decir con propiedad, lo siguiente: “Los valores propios de un operador hermitico son números reales”.

De igual forma, supongamos que en el espacio funcional $\{\psi_i\}$ se satisfacen las siguientes ecuaciones de valores propios (caso no degenerado, para el cual A es distinto de B).

$$\hat{O}\psi_a = A\psi_a \quad (1.16)$$

$$\hat{O}\psi_b = B\psi_b \quad (1.17)$$

en este caso, y después de cierta álgebra se puede demostrar que sí A es distinto de B , entonces las funciones propias del operador \hat{O} son ortogonales entre sí, es decir, se satisface la identidad: $\int \psi_a^* \psi_b d\tau = 0$. El caso degenerado, lo abordaremos más adelante de este apunte.

Al respecto, resulta razonable indicar que: “Funciones propias de un mismo operador cuántico, que difieren en su valor propio son ortogonales entre sí”.

Veamos algunas precisiones, con respecto de la ecuación fundamental de la mecánica cuántica, a saber:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.18)$$

donde, el operador \hat{H} representa al hamiltoniano del sistema, y la función de ondas Ψ depende de las coordenadas espaciales $\{q\}$ y del tiempo t . La forma explícita del Hamiltoniano H , depende de la naturaleza del problema físico que deseamos resolver. Así por ejemplo, sí deseamos formular la interacción radiación-materia, en una primera aproximación podemos considerar una partición del Hamiltoniano de la forma que se indica a continuación:

$$H = H^0 + H_{rad} + H_{int} \quad (1.19)$$

donde, podemos suponer que H^0 está asociado con la energía del sistema molecular aislado, H_{rad} representa

el operador que describe el campo de radiación (radiación electromagnética) y el operador H_{int} representa la interacción de la radiación con el sistema molecular.

Por razones de simplicidad, consideremos a un sistema atómico y/o molecular aislado, de modo que la ecuación de ondas adopta la forma:

$$\widehat{H}^0 \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.20)$$

A continuación, supongamos que $\widehat{H}^0 = \widehat{H}^0(q)$ es una función exclusiva de las coordenadas posicionales, y de igual forma en el caso estacionario, es posible expresar la función de ondas $\Psi(q, t)$ como una función del tipo producto, es decir:

$$\Psi(q, t) = \phi(q) T(t) \quad (1.21)$$

es decir, como un producto de función de ondas espacial $\phi(q)$ y de una función de onda temporal $T(t)$. Bajo estas condiciones, se puede realizar la separación de variables, donde la ecuación de onda se puede expresar de la siguiente forma: $T(t) \widehat{H}^0 \phi(q) = i\hbar \phi(q) \left[\frac{dT(t)}{dt} \right]$.

Para soluciones no triviales, la identidad anterior es rescrita de la forma: $\frac{1}{\phi(q)} \widehat{H}^0 \phi(q) = i\hbar \frac{1}{T(t)} \left[\frac{dT(t)}{dt} \right] = E$, donde E es la energía del sistema, se escoge como una constante de separación. Bajo estas condiciones, obtenemos un par de ecuaciones de la forma:

- (a) Ecuación de ondas espacial $\widehat{H}^0 \phi = E\phi$.
- (b) Ecuación de ondas temporal $\frac{dT(t)}{T(t)} = -\left(\frac{2\pi i E}{h}\right) dt$

De esta forma, obtenemos soluciones estacionarias de la siguiente forma:

$$\psi(q, t) = \phi(q) \exp \left[\frac{-2\pi i E t}{h} \right] \quad (1.22)$$

Es interesante, observar que el producto $\psi^*(q, t) \psi(q, t) d\tau = \phi^*(q) \phi(q) d\tau$ resulta ser independiente del tiempo. De lo anterior, se infiere que para estados estacionarios, los contornos de probabilidad resultan ser independientes del tiempo. En consecuencia, es crucial que indagemos en detalle, en relación a las soluciones de la ecuación de onda espacial; $\widehat{H}^0 \phi = E\phi$.

Para estos efectos, explicitaremos el Hamiltoniano, utilizando el Principio de Correspondencia de la Mecánica Cuántica, el cual establece: que a todo operador clásico, asociado a una variable dinámica dada, le corresponde un operador cuántico asociado a la misma variable.

El operador de momentum lineal, es en mecánica clásica: $\vec{p} = m\vec{v}$ y de acuerdo al principio de correspondencia: $\vec{p} \rightarrow i\hbar\vec{\nabla}$, donde $\vec{\nabla} = \hat{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) + \hat{j}\left(\frac{\partial}{\partial y}\right) + \hat{k}\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)$ es el gradiente. De esta forma, la función de Hamilton clásica, para una partícula de masa “ m ” y de velocidad “ \vec{v} ” que se mueve bajo la acción de un potencial, digamos $V = V(x, y, z)$ adopta la forma: $H = \frac{1}{2m}(p \cdot p) + V(x, y, z)$, y en consecuencia su representación en mecánica cuántica es:

$$H = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 + V(x, y, z) \quad (1.23)$$

y la ecuación de onda asociada es de la forma siguiente:

$$H\phi = E\phi \quad (1.24)$$

siendo $\{E\}$ las energías no relativistas del sistema.

Es importante enfatizar, que la ecuación de onda anterior, sólo puede ser resuelta en forma analítica exacta para sistemas muy simples, entre los cuales tenemos el caso de átomos Hidrogenoides, tales como H , He^+ , Li^{2+} , etc., los cuales poseen sólo un electrón.

Para efectos ilustrativos, consideremos el problema de dos partículas interactuantes entre sí, siendo esta interacción de naturaleza Coulombiana. La función de onda de Hamilton adopta la forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2) \quad (1.25)$$

donde: $V(x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2) = V(x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2) = \frac{-Ze^2}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}}$

Aceptando una simetría esférica o cuasi-esférica, resulta conveniente introducir sistemas de coordenadas esféricas, de forma que se satisfacen las siguientes identidades: $(x_1 - x_2) = r \sin \theta \cos \phi$, $(y_1 - y_2) = r \sin \theta \sin \phi$ y $(z_1 - z_2) = r \cos \theta$. Bajo estas condiciones, el potencial Coulómbico es: $V(x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2) = \frac{-Ze^2}{r}$.

La función de Hamilton, es posible describirla en forma más conveniente introduciendo las coordenadas relativas (x, y, z) y las coordenadas de centro de masa (X, Y, Z) por medio de las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} x &= x_1 - x_2 & y &= y_1 - y_2 & z &= z_1 - z_2 \\ MX &= m_1 x_1 - m_2 x_2 & MY &= m_1 y_1 - m_2 y_2 & MZ &= m_1 z_1 - m_2 z_2 \end{aligned} \quad (1.26)$$

donde $M = m_1 + m_2$ es la masa total del sistema. La ecuación (1.25) podemos describirla en termino de las nuevas de las nuevas coordendas:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.27)$$

donde:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.28)$$

y μ se define como la masa reducida del sistema. El análisis directo de los términos de la expresión anterior nos indica lo siguiente: el Primer término de la ecuación (1.27) corresponde a la energía cinética de una partícula libre de masa $M = m_1 + m_2$, mientras que el segundo y tercer término corresponden a la energía asociada a un sistema interactuante y como en el átomo de Hidrógeno este tipo de sistemas solo consideraremos estos términos en el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.29)$$

Dada la simetría esférica o cuasi esférica, introduciremos las coordenadas, por medio de las conocidas transformaciones $x = r \sin \theta \cos \varphi$, $y = r \sin \theta \sin \varphi$ y $z = r \cos \theta$, donde las coordenadas cartesianas x, y, z representan las coordenadas de desplazamiento relativo del electrón respecto del núcleo atómico. En estas condiciones, el laplaciano ∇^2 adopta la forma conocida:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (1.30)$$

La estructura espacial de este operador, sugiere la separación de la función de onda espacial, como se indica a continuación:

$$\phi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$$

es decir, como el producto de la función de onda radial $R(r)$ y de una función de onda angular $Y(\theta, \varphi)$. La resolución explícita de estas ecuaciones diferenciales radiales y angular, es directa no obstante larga y tediosa. Las soluciones analíticas son perfectamente conocidas y al imponer las condiciones de borde: (a) Funciones analíticas, (b) funciones cuadráticamente integrables y (c) Nulidad de las funciones en los confines del espacio físico, es posible demostrar que las soluciones espaciales no relativistas son de la forma simbólica:

$$\Phi_{n \ l \ m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n \ l}(r) Y_{l \ m_l}(\theta, \phi) \quad (1.31)$$

donde los valores permitidos de los números cuánticos n, l y m_l son los que se indican a continuación:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.32)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1) \quad (1.33)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.34)$$

donde “ n ” es el número cuántico principal, “ l ” es el número cuántico secundario o azimutal y “ m_l ” es el número cuántico magnético. A esta altura de la discusión, resulta interesante explicitar los valores propios E_n (energías no relativistas) producto de la resolución de la ecuación de onda radial. La expresión que se obtiene es la siguiente:

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 E_H}{n^2} \right) \quad (1.35)$$

donde $E_H = 13,60 \text{ eV}$. De la expresión anterior, vemos que el espectro discreto (discontinuo) asociado al átomo de Hidrógeno proporciona estados permitidos exclusivamente para $n = 1, 2, 3, \dots$.

La expresión anterior, nos indica que en el caso no relativista, las energías dependen exclusivamente del número cuántico principal, lo cual resulta ser contradictorio con las observaciones experimentales. Esta contradicción es posible removerla introduciendo la corrección relativista a las energías, conocida como interacción espín órbita (la cual corresponde al acoplamiento entre el momentum angular de espín y el momentum angular orbital).

La introducción de esta corrección relativista, nos proporciona energías Hidrogenoides del tipo (en esta expresión no incluiremos el espín electrónico).

$$E_{nl} = E_n + \frac{|E_n| Z^2 \alpha^2}{n} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right] \quad (1.36)$$

En la expresión anterior, α es la constante de estructura fina y su valor es aproximadamente igual a $\left(\frac{1}{137}\right)$. De lo señalado anteriormente, varias conclusiones pueden ser obtenidas:

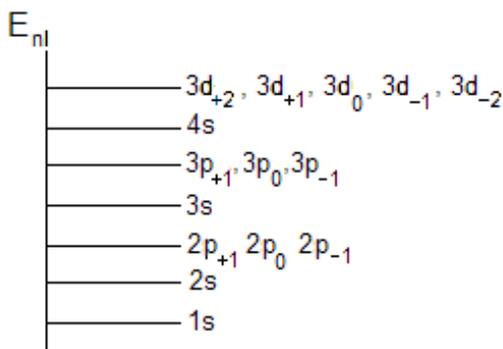
- Las energías de los niveles hidrogenoides dependen de la suma de los números cuánticos n y l .
- El o los estados de menor energía presentan el valor de la suma $(n + l)$.
- Sí dos o más estados presentan igual valor para la suma $(n + l)$, el estado de menor energía será el que presente el menor valor del número cuántico principal.

Vimos que las soluciones de la parte espacial de la ecuación de ondas para los sistemas hidrogenoides son de la forma siguiente: $\Phi_{n \ l \ m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n \ l}(r) Y_{l \ m_l}(\theta, \phi)$, siendo la notación abreviada de los estados representada por la triada $(n \ l \ m_l)$. De esta forma, tenemos la siguientes situaciones:

a)	$n = 1$	$l = 0$ y $m_l = 0$	Estado	$(100) = 1s$
b)	$n = 2$	$l = 0$ y $m_l = 0$	Estado	$(200) = 2s$
		$l = 1$ y $m_l = 0, \pm 1$	Estado	$(210) = 2p_0$
c)	$n = 3$	$l = 0$ y $m_l = 0$	Estado	$(300) = 3s$
		$l = 1$ y $m_l = 0, \pm 1$	Estado	$(310) = 3p_0$
	$l = 2$ y $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$	Estado	$(320) = 3d_0$	
				$(321) = 3d_{+1}$ $(32 - 1) = 3d_{-1}$
				$(322) = 3d_{+2}$ $(32 - 2) = 3d_{-2}$

y así sucesivamente.

De esta forma la ordenación energética relativa de los niveles de energías hidrogenoides, es de la forma siguiente:



Lo cual nos proporciona un ordenamiento energético consistente con el modelo físico para los sistemas Hidrogenoides. La introducción explícita del espín electrónico proporciona una ruptura adicional de los niveles energéticos, siendo este un tema de interés en la presente discusión.

La existencia del espín electrónico está confirmada por una serie de observaciones experimentales. Así, por ejemplo, en el año 1924 Stern y Gerlach, realizaron el siguiente experimento: Al hacer pasar un haz de electrones a través de un campo magnético no homogéneo, en el cual la intensidad del campo magnético aumente de Sur a Norte. El resultado del experimento es que el campo magnético desdobra el haz de electrones en dos haces, y en consecuencia se deduce que el espín del electrón sólo puede tener dos orientaciones posibles con respecto al campo magnético, a saber: Paralelo o Antiparalelo.

Como el electrón es una partícula cargada, el espín electrónico debe dar origen a un momento magnético

intrínseco y este momento magnético toma la forma:

$$\vec{\mu}_S = -g_s \left(\frac{e}{2m} \right) \vec{s} \quad (1.37)$$

donde: $g_s = 2,0024$ y corresponde a la razón giro magnético del electrón y \vec{s} corresponde al momentum angular de espín electrónico. Respecto del espín electrónico, la mecánica cuántica nos enseña que aparecen dos números cuánticos de espín, a saber $s = \frac{1}{2}$ y $m_s = \pm \frac{1}{2}$, originando funciones de onda electrónicas del tipo: $|\alpha\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ y $\beta = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$.

Es interesante observar que en nuestra notación, hemos indicado las funciones de espín utilizando la notación $|s, m_s\rangle$.

De igual forma, los electrones también poseen un momento orbital \vec{l} , y un momento magnético orbital de la forma siguiente:

$$\vec{\mu}_L = - \left(\frac{e}{2m} \right) \vec{l} \quad (1.38)$$

con lo cual el momento magnético total es la suma de estas dos contribuciones:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L = - \left(\frac{e}{2m} \right) (\vec{l} + g_s \vec{s}) \quad (1.39)$$

donde $\vec{l} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$ (Principio de Correspondencia de la Mecánica Cuántica).

A continuación introduzcamos algunas ideas básicas con relación al momentum angular total del electrón, el cual es la simple suma de los momenta angulares \vec{l} y el espín \vec{s} , es decir:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad (1.40)$$

de esta forma podemos observar que se satisface la siguiente identidad: $j^2 = l^2 + s^2 + 2(\vec{l} \cdot \vec{s})$ de donde: $\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2}(j^2 - l^2 - s^2)$ y de esta forma, podemos introducir formalmente el operador de interacción espín órbita por medio de la relación:

$$H_{SO} = \xi(\vec{r}) \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (1.41)$$

donde: $\xi(r) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \right) \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{dV}{dr} \right)$. Observe que ésta es, una función complicada que involucra la primera derivada del potencial de interacción con respecto del vector de posición "r".

Es importante enfatizar algunos aspectos esbozados en estos apuntes.

- La funciones propias del Hamiltoniano no relativista son de la siguiente forma $|n l m_l\rangle$.
- La inclusión del espín electrónico, nos conduce a estados de la siguiente forma: $|n l m_l s m_s\rangle$, para electrones $s = \frac{1}{2}$ y $m_s = \pm \frac{1}{2}$.
- Los estados permitidos correspondientes al momentum angular total, $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ los designaremos como: $|(ls) j m_j\rangle$, donde j y m_j corresponden a dos nuevos números cuánticos de momentum angular total. La mecánica cuántica nos enseña que para sistemas hidrogenoides, los valores permitidos son: $j = l + \frac{1}{2}$ y $j = l - \frac{1}{2}$, con la restricción de que el valor de j sea un número positivo.

En forma general: $j = (l + s), \dots, |l - s|$. De esta forma, tenemos las siguientes situaciones:

- $n = 1, l = 0, m_l = 0, s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$. En este caso, $j = \frac{1}{2}$, en consecuencia no se produce ruptura adicional para $n = 1$, por inclusión de la corrección espín-órbita.

(ii) $n = 2$. Acá tenemos dos situaciones, para $l = 0, 1$. Así para $l = 0$ tenemos $j = \frac{1}{2}$ y para $l = 1$ las posibilidades de j son: $j = \frac{3}{2}$ y $j = \frac{1}{2}$ y así sucesivamente.

(iii) $n = 3$. Las situaciones son las siguientes: Como $l = 2, 1, 0$ entonces $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ y $\frac{5}{2}$.

Una observación importante es la siguiente: “Para un valor dado de j , existe un total de $(2j + 1)$ funciones con la misma energía, frente a la interacción espín-órbita”. De igual forma, para $j = \frac{1}{2}$ hablamos de “doblete”, para $j = 1$ el término es “triplete”, para $j = \frac{3}{2}$ se usa el término “cuadruplete”, para $j = 2$ tenemos “quintuplete”, etc.

De esta forma para $n = 3$, tenemos dos dobletes, dos cuadrupletes y un sextuplete ($j = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; j = \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; j = \frac{5}{2}$).

Retomemos las ecuaciones anteriores, y escribamos el operador de interacción espín-órbita de la forma que se indica a continuación:

$$H_{SO} = \left[\frac{\xi(r)}{2} \right] (j^2 - l^2 - s^2) \rightarrow H_{SO} |n l m_l s m_s\rangle = \left[\frac{\xi(r)}{2} \right] \hbar^2 [j(j+1) - l(l-1) - s(s-1)] \quad (1.42)$$

Para electrones $s = \frac{1}{2}$, modo que la expresión anterior adopta la forma:

$$H_{SO} = \left[\frac{\xi(r)}{2} \right] \hbar^2 \left[j(j+1) - l(l-1) - \frac{3}{4} \right] \quad (1.43)$$

Así entonces para electrones con espín $|\alpha\rangle$ obtenemos las energías ($E_{SO} = l\hbar^2 \left[\frac{1}{2}\xi(\vec{r}) \right]$, $j = l + \frac{1}{2}$) y para el caso de electrones de tipo $|\beta\rangle$ obtenemos la expresión general: ($E_{SO} = -(l+1)\hbar^2 \left[\frac{1}{2}\xi(\vec{r}) \right]$, $j = l - \frac{1}{2}$).

En virtud de los antecedentes entregados a lo largo de estos apuntes, la ecuación: $E_{nl} = E_n + \frac{|E_n|Z^2\alpha^2}{n} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+\frac{1}{2}} \right]$, debe ser remplazada por la expresión general:

$$E_{nl} = E_n + \frac{|E_n|Z^2\alpha^2}{n} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right] \quad (1.44)$$

1.4. Sistemas Polieletrónicos

El problema de sistemas polieletrónicos es sin lugar a duda de envergadura, y precisa de a lo menos de un manejo formal de la teoría de momentum angular. Así por ejemplo para ilustrar la naturaleza del problema consideremos un sistema del tipo He ($Z = 2$), sistema que representa dos electrones.

Para un sistema de tres partículas, a saber un núcleo y dos electrones, la función clásica de hamilton es expresable de la forma siguiente:

$$H = T_1 + T_2 + T_N + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Z_{eff} e^2}{r_1} - \frac{Z_{eff} e^2}{r_2} + \sum_{i=1}^2 \xi(\vec{r}_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (1.45)$$

En la notación utilizada $Z_{eff} = Z - S$ y representa la carga nuclear efectiva (siendo Z en núcleo atómico y S el efecto pantalla), los operadores de energía cinética de los electrones 1 y 2 están simbolizados por T_1 y T_2 , en cambio T_N representa la energía cinética del núcleo. Los otros términos representan las atracciones: electrón1-núcleo, electrón2-núcleo y la repulsión electrón-electrón.

Finalmente los términos $\sum_{i=1}^2 \xi(\vec{r}_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$, dan cuenta del acoplamiento espín-orbita, uno para cada uno de los electrones del sistema. Existen diversas formas de intentar abordar un problema de esta complejidad. Al respecto, recordemos que el cociente entre la masa del protón y el electrón es $\left[\frac{1,00757}{0,0005486} \right] > 1836$, es decir, para efectos prácticos podemos considerar el movimiento de los núcleos como congelados en relación al movimiento de los electrones.

Lo anterior, nos permite en forma razonable suponer: $(|T_1| + |T_2|) > T_N$, y en virtud de esto despreciar en una primera aproximación el término de energía cinética del núcleo con respecto a los términos de energías cinéticas de los electrones. Bajo esta simple consideración, podemos reescribir, la función de Hamilton en forma aproximada para obtener:

$$H = \left(T_1 - \frac{Z_{eff} e^2}{r_1} \right) + \left(T_2 - \frac{Z_{eff} e^2}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} + \sum_{i=1}^2 \xi(\vec{r}_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (1.46)$$

A continuación procederemos a introducir la “aproximación de campo autocompatible”, la cual nos permite suponer, que un electrón dado del sistema se mueve en un campo potencial efectivo, producido por los electrones restantes y el núcleo. Bajo estas consideraciones, es posible simplificar aún más la forma de nuestras ecuaciones.

$$H = \sum_{i=1}^2 h_i^{eff} + \frac{e^2}{r_{12}} + \sum_{i=1}^2 \xi(\vec{r}_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (1.47)$$

donde, $h_i^{eff} = T_i - \frac{Z_{eff} e^2}{r_i}$ son los operadores efectivos monoeléctricos.

Es inmediato observar la forma de estos operadores monoeléctricos efectivos h_i^{eff} , que de no existir otros términos en la función de Hamilton sería posible retener la concepción de orbital atómico de tipo Hidrogenoide (por cierto, la función de onda radial es distinta a las del átomo de hidrógeno, reteniéndose la parte angular de la función de onda). Sin embargo, la presencia de los otros términos en la función de onda de Hamilton nos obliga a repensar nuestra concepción familiar de orbitales del tipo Hidrogenoide y en cambio introducir un concepto más general, el cual es la densidad de carga. Para sistemas livianos ($1 \leq Z \leq 12$), es posible suponer a los términos de interacción espín-órbita como una “pequeña perturbación a las energías del sistema”, y en consecuencia definir un Hamiltoniano de orden cero de la forma que se indica, que en el caso de átomo de Helio ($Z = 2$) toma la siguiente forma:

$$H^0 = \sum_{i=1}^2 h_i^{eff} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1.48)$$

de tal forma, que la función de Hamilton total es expresable como:

$$H = H^0 + \sum_{i=1}^2 \xi(\vec{r}_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (1.49)$$

Una herramienta poderosa para la obtención de las funciones de orden cero (excluyendo la interacción espín-órbita), es la teoría de momentum angular. Para estos efectos, resulta conveniente enfatizar que los siguientes operadores conmutan entre sí $\{H^0, L^2, L_z, S^2, S_z\}$. En nuestra notación L^2 y L_z representan el cuadrado y la componente en z del momentum angular orbital del sistema, y por cierto los operadores S^2 y S_z representan el cuadrado y la componente z del momentum angular de espín total.

Indaguemos, en un formalismo simple algunas propiedades de estos operadores de momentum angular orbital y espín.

Para estos efectos, definamos un operador de momentum angular, digamos \vec{K} como aquél que satisface en unidades \hbar , la identidad:

$$\vec{K} \times \vec{K} = i\vec{K} \quad (1.50)$$

es decir, se cumple:

$$\begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{z} \\ K_x & K_y & K_z \\ K_x & K_y & K_z \end{vmatrix} = i(\hat{i}K_x + \hat{j}K_y + \hat{k}K_z) \quad (1.51)$$

y los conmutadores asociados:

$$[K_y, K_z] = iK_x, \quad [K_z, K_x] = iK_y \quad \text{y} \quad [K_x, K_y] = iK_z \quad (1.52)$$

Así para el momentum angular orbital $\vec{K} = \vec{L}$, en cambio para el momentum angular de espín $\vec{K} = \vec{S}$.

De igual forma, para N -electrones se cumple: $\vec{K} = \sum_{i=1}^N \vec{k}_i$ y de igual forma para la componente en z , tenemos la identidad $K_z = \sum_{i=1}^N k_{zi}$. De esta forma, podemos racionalizar $K^2 = \vec{K} \cdot \vec{K}$, es decir, obtenemos la expresión general:

$$K^2 = \left[\sum_{i=1}^N \vec{k}_i \right] \cdot \left[\sum_{j=1}^N \vec{k}_j \right] = \sum_i k_i^2 + \sum_{i,j} (k_{xi}k_{xj} + k_{yi}k_{yj} + k_{zi}k_{zj}) \quad (1.53)$$

donde la prima sobre la sumatoria, excluye la posibilidad $i = j$. La identidad anterior, es posible describirla, utilizando operadores auxiliares (los cuales son sólo de utilidad practica, por cuanto son operadores lineales pero no hermiticos). Definamos los operadores escalera $k_+ = k_x + ik_y$ y $k_- = k_x - ik_y$, de forma tal que para la pareja de electrones i -ésimo y j -ésimo, podemos escribir los productos: $k_{i+}k_{j-} = (k_{xi} + ik_{yi})(k_{xj} - ik_{yj})$ y de igual forma podemos obtener una expresión para $k_{i-}k_{j+}$ resultando:

$$k_{xi}k_{xj} + k_{yi}k_{yj} = \frac{1}{2}(k_{i+}k_{j-} + k_{i-}k_{j+}) \quad (1.54)$$

En estos términos, la expresión para K^2 es:

$$K^2 = \sum_i k_i^2 + 2 \sum_{i < j} k_{zi}k_{zj} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j} (k_{i+}k_{j-} + k_{i-}k_{j+}) \quad (1.55)$$

De igual forma, tenemos para la componente en z del operador de momentum angular \vec{K} la identidad:

$$K_z = \sum_{i=1}^N k_{zi} \quad (1.56)$$

Los operadores de momentum angular satisfacen ciertas relaciones que en este apunte se entregan sin demostración.

A) Ecuaciones de valores propios:

$$K^2 |kq\rangle = k(k+1)\hbar^2 |kq\rangle \quad \text{y} \quad K_z |kq\rangle = q\hbar |kq\rangle \quad (1.57)$$

donde $q = -k, \dots, +k$, es decir, para cada uno de los valores de k existe un total de $(2k+1)$ valores posibles de q .

B) Relaciones con los operadores escalera:

$$k_+ |k, q\rangle = \hbar\sqrt{(k-q)(k+q+1)} |k, q+1\rangle \quad (1.58)$$

$$k_- |k, q\rangle = \hbar\sqrt{(k+q)(k-q+1)} |k, q-1\rangle \quad (1.59)$$

En función de este formalismo mínimo intentaremos describir la situación para sistemas polielectrónicos simples.

Retomemos, el problema inicial: Suponiendo que el acoplamiento espín-órbita es sólo una pequeña perturbación sobre las energías del sistema, en estudio, estamos enfrentados a resolver el problema de orden cero, el cual involucra obtener las funciones propias del Hamiltoniano:

$$H^0 = \sum_i h_i^{eff} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Para estos efectos, precisamos conocer el Principio de Antisimetría, el cual establece que la función de ondas total que describe a un colectivo de electrones (fermiones) debe ser antisimétrica con respecto del intercambio de las coordenadas (espín - orbitales) de cualquier pareja de electrones. En estos términos, para un sistema de N-electrones, escribamos la función de onda total en la forma simbólica siguiente:

$$\psi = \psi(1, 2, \dots, N) \quad (1.60)$$

donde, los índices $1, 2, \dots, N$ indican los espín-orbitales asociados a los electrones. En este punto, debemos enfatizar la indistinguibilidad de los electrones, en consecuencia los índices $1, 2, \dots, N$ los ocupamos sólo para efectos prácticos.

Introduzcamos, los operadores de permutación P_{ij} , cuya acción sobre la función de ondas total será la de permutar los espín-orbitales de los electrones i -ésimo y j -ésimo. En consecuencia, tenemos la Identidad:

$$P_{ij}^r \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = (-1)^r \psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (1.61)$$

donde “ r ” indica el número de transposiciones, de modo tal que para $(-1)^r = 1$, hablamos de permutaciones simétricas, en cambio para $(-1)^r = -1$ tenemos la situación de permutaciones antisimétricas.

Para efectos ilustrativos, consideremos un sistema de dos electrones. En este caso, la función de onda es de la forma $\psi(1, 2)$ y las permutaciones posibles son dos, a saber:

$$\text{a) } \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} = E, \text{ correspondiente a la identidad.}$$

$$\text{b) } \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix} = (1\ 2), \text{ que corresponde a intercambiar el 1 por el 2 y el 2 por el 1.}$$

Para tres electrones, las permutaciones posibles son seis en total, y las simbolizaremos de la forma que se indica a continuación:

$$\text{c) } \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} = E \text{ identidad}$$

d) $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{bmatrix} = (23)$ correspondiente a dejar al 1 en la misma posición e intercambiar al 2 por el 3 y al 3 por el 2

e) $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{bmatrix} = (12)$

f) $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{bmatrix} = (123)$

g) $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{bmatrix} = (132)$

h) $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix} = (13)$

De esta forma, al aplicar las permutaciones sobre la función de tres electrones $\psi(1, 2, 3)$ obtenemos los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} E\psi(1, 2, 3) &= +\psi(1, 2, 3) \\ (2, 3)\psi(1, 2, 3) &= -\psi(1, 3, 2) \\ (1, 2)\psi(1, 2, 3) &= -\psi(2, 1, 3) \\ (1, 2, 3)\psi(1, 2, 3) &= +\psi(2, 3, 1) \\ (1, 3, 2)\psi(1, 2, 3) &= +\psi(3, 1, 2) \\ (1, 3)\psi(1, 2, 3) &= -\psi(3, 2, 1) \end{aligned}$$

Observe que con excepción de la identidad todas las permutaciones son antisimétricas y aquellas representadas por los símbolos $(1, 2, 3)$ y $(1, 3, 2)$ son expresables como el producto de dos permutaciones sucesivas. Así por ejemplo:

$$(12)(13) = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{bmatrix} = (132)$$

y adicionalmente: $(12)(23) = (123)$

La operación identidad es expresable de la siguiente forma:

$$E = EE = (12)(12) = (13)(13) = (23)(23) = (132)(123) = (123)(132)$$

J. C. Slater, introdujo funciones del tipo determinantaes, las cuales satisfacen el Principio de Antisimetría. Así por ejemplo, las funciones de orden cero (excluyendo los operadores de repulsión electrón-electrón y los operadores de interacción espín-órbita) son funciones propias de un Hamiltoniano de orden cero de la forma:

$$H^0 = \sum_i h_i^{eff} \quad (1.62)$$

donde, los operadores monoeléctricos efectivos h_i^{eff} han sido definidos utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer (basada en la diferencia de masas entre el núcleo atómico y los electrones) y la aproximación del campo autocompatible.

En estas condiciones para un sistema monoeléctrico, los espín-orbitales son de la forma conocida: $|nlm_l m_s\rangle$, donde para electrones $s = \frac{1}{2}$ y $m_s = \pm\frac{1}{2}$, es decir, estas funciones son expresables como funciones producto de la forma:

$$|nlm_l m_s\rangle = |nlm_l\rangle |s m_s\rangle = \begin{cases} |nlm_l\rangle |\alpha\rangle & \text{para } m_s = +\frac{1}{2} \\ |nlm_l\rangle |\beta\rangle & \text{para } m_s = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (1.63)$$

Así tenemos para el átomo de Hidrógeno, el estado basal representado por dos espín-orbitales de la forma: $|1s\rangle |\alpha\rangle$ y $|1s\rangle |\beta\rangle$. Ambos estados corresponden a $l = 0$ y $s = \frac{1}{2}$. Es costumbre, en la literatura, designar a los estados con como $l = 0$ estados de tipo “s” e introducir la multiplicidad de espín de la forma: $(2s + 1)$, que en nuestro caso corresponde al valor 2, dado que $s = \frac{1}{2}$. Estos estados de múltiplete, se designan de acuerdo a la notación general: $(2s+1)L$, que en el caso del átomo de Hidrógeno corresponde a un estado del tipo 2S (doblete s). Estas funciones (dos en total) son funciones propias del Hamiltoniano de orden cero.

Adicionalmente, para Hidrogeno no existen términos de repulsión electrón-electrón, de modo que es solo necesario introducir la corrección espín-orbita, que corresponde a un término de la forma: $\xi(r) (\vec{l} \cdot \vec{s})$, donde:

$$(\vec{l} \cdot \vec{s}) = l_z s_z + \frac{1}{2} (l_+ s_- + l_- s_+) \quad (1.64)$$

en nuestro caso tenemos las identidades:

$$l_+ s_- |1s\rangle |\alpha\rangle = l_+ |1s\rangle s_- |\alpha\rangle = +\hbar (l_+ |1s\rangle) |\beta\rangle = 0 \quad (1.65)$$

$$l_- s_+ |1s\rangle |\beta\rangle = l_- |1s\rangle s_+ |\beta\rangle = +\hbar (l_- |1s\rangle) |\alpha\rangle = 0 \quad (1.66)$$

De las identidades anteriores, vemos que $l_+ |1s\rangle = l_- |1s\rangle = 0$, puesto que para estados de tipo $|s\rangle$, tenemos $l = 0$ y $m_l = 0$. Por otra parte:

$$l_z s_z |1s\rangle |\alpha\rangle = 0 \quad \text{y} \quad l_z s_z |1s\rangle |\beta\rangle = 0 \quad (1.67)$$

resultados consistentes con nuestras consideraciones anteriores, en el sentido que para estados del tipo $(1s)$ no existe una ruptura adicional de la degeneración por la interacción espín-órbita. Una situación similar debe ocurrir para los estados del tipo (ns) , siendo n el número cuántico principal, sin embargo la ruptura de la degeneración por efecto de la interacción espín-órbita para estados del tipo (np) , (nd) , (nf) ..., es de gran importancia si se desea estudiar la estructura fina del espectro del átomo de Hidrógeno.

Para concluir nuestra discusión, con relación al estado fundamental del átomo de Hidrógeno, introduzcamos la notación $(2s+1)L_j$ para los diversos términos de múltiplete. En consecuencia, para el estado basal $(1s)$, el término espectroscópico asociado es $^2S_{\frac{1}{2}}$, donde $j = (l + s), \dots, |l - s|$.

A continuación, consideremos el caso de dos electrones, situación que ocurre en el átomo de Helio ($Z = 2$). Siguiendo el mismo procedimiento anterior, introduzcamos los espín-orbitales asociados a los electrones del sistema. Por razones ilustrativas, supongamos la configuración basal de sistema. En este caso, podemos localizar a los dos electrones en el estado $(1s)$ de Helio, uno con espín α y el otro con espín β , de modo que la función determinantal única de Slater es de la forma:

$$\psi(12) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) 1\alpha & 1s(2) \alpha \\ 1s(1) \beta & 1s(2) \beta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1s(1) 1\alpha & 1s(2) \beta \end{vmatrix} \quad (1.68)$$

Observe que en la identidad anterior, hemos utilizado una notación abreviada, mostrando exclusivamente los elementos de la diagonal principal del determinante de Slater. La notación puede aún ser simplificada utilizando la nueva notación: $\left| 1s(1) \ 1\bar{s}(2) \right|$, donde el primer electrón posee espín α y el segundo espín β .

En todo caso, es posible resumir la notación de las funciones determinantes de Slater, escribiendo estos de la forma que se indica a continuación: $\left| m_1(1) \ m_2(2) \right|$, incorporando el espín. De esta forma, para el estado fundamental del átomo de Helio podemos escribir:

$$\psi(12) =: \left| O(1) \ \bar{O}(2) \right| =: \left| O \ \bar{O} \right| \quad (1.69)$$

En este caso, ambos electrones poseen $l = 0$ (estados del tipo s), $m_{s_1} = \frac{1}{2}$ y $m_{s_2} = -\frac{1}{2}$. Para un estado de esta naturaleza tenemos que el valor del número cuántico azimutal es cero para ambos electrones y en consecuencia ocurre exactamente lo mismo para los valores de los números cuánticos magnéticos (m_l). Es inmediato demostrar que esta función $\psi(12)$ para He presenta $L = 0$ y $S = 0$, es decir, corresponde a un estado 1S . Considerando que $L = S = 0$, tenemos que $J = 0$, con lo cual la notación del término espectroscópico permitido es 1S .

Consideremos a continuación el caso de Li ($Z = 3$). Esta situación es extremadamente simple, por cuanto nos basta considerar para el estado fundamental los espín orbitales $|2s\alpha\rangle$ y $|2s\beta\rangle$. Recordemos que la capa cerrada $(1s)^2$ produce un estado basal, con $S = 0$ y $L = 0$, es decir, no existe aporte ni al momentum angular orbital como tampoco al momentum angular de espín. De modo que para Li ($Z = 3$), el estado fundamental es 2S . El próximo caso corresponde a Be ($Z=4$) cuyo estado fundamental es trivialmente: 1S_0 .

Una situación más interesante ocurre para B ($Z = 5$), sistema que puede ser tratado como el correspondiente a un único electrón de tipo p , dando origen a los espín-orbitales siguientes: $|p_{+1}\alpha\rangle$, $|p_{+1}\beta\rangle$, $|p_0\alpha\rangle$, $|p_0\beta\rangle$, $|p_{-1}\alpha\rangle$ y finalmente $|p_{-1}\beta\rangle$. Un electrón de tipo p tiene $l = 1$, de modo que estamos hablando de un término espectroscópico del tipo 2P , donde $l = 1$ y $s = \frac{1}{2}$, de modo que los valores permitidos de j son $\frac{3}{2}$ y $\frac{1}{2}$, resultando los términos $^2P_{\frac{3}{2}}$ y $^2P_{\frac{1}{2}}$.

A esta altura de la discusión es importante introducir un conjunto de reglas de utilidad debidas Hund. Estas reglas son sólo aplicables al estado basal (fundamental) del sistema atómico y simultáneamente para configuraciones con una sola capa abierta.

1. El estado más estable (de menor energía) corresponde a aquél que presenta la máxima multiplicidad de espín ($2s + 1$).
2. Si dos o más estados presentan la misma multiplicidad de espín ($2s + 1$), el estado de menor energía será aquél que presenta el mayor valor de L .
3. Para sistemas con sólo una capa abierta de electrones, existe también una regla de Hund, correspondiente al número cuántico de momentum angular total J .
 - a) Si la capa de valencia posee una configuración cuyo número de ocupación es menor que la mitad, entonces el estado más estable corresponde al que posee el menor valor de J .
 - b) Si la capa de valencia presenta un número de ocupación mayor que la mitad, el estado de menor energía corresponde al valor máximo de J .

Así para el caso $Z = 5$, tenemos 1 electrón de valencia de tipo p ($l = 1$), siendo el número máximo de ocupación de estos orbitales igual a seis. Recordemos que existe un total de tres orbitales de tipo p , y en cada

uno de ellos podemos ubicar un máximo de dos electrones con espín distintos. De esta forma, para un electrón de este tipo tenemos una configuración de una sola capa abierta con un número de ocupación menor que tres, siendo éste último la mitad del número de ocupación total. Por lo tanto, el estado fundamental para $Z = 5$ es ${}^2P_{\frac{1}{2}}$.

El próximo caso a ser considerado es el correspondiente al Carbono ($Z = 6$). En este caso, la configuración a ser considerada corresponde a dos electrones de tipo “ p ” equivalentes. Una forma de encontrar el término espectroscópico del estado fundamental es acoplar los términos asociados a cada uno de los electrones, es decir, un acoplamiento del tipo: $p \times p$ lo cual es equivalente a escribir: ${}^2P \times {}^2P = {}^1D + {}^3P + {}^1S$. Esto por cuanto, los términos 3D , 1P y 3D no son permitidos por el Principio de Antisimetría, para el caso de dos electrones equivalentes.

De esta forma, de acuerdo a las reglas de Hund, el estado fundamental corresponde al triplete P , es decir, es de la forma siguiente: 3P . Adicionalmente, para este término $L = l$ y $S = 1$, de modo que $J = 2, 1, 0$. Existe, en consecuencia una ruptura adicional, por efecto del acoplamiento espín-órbita, lo cual nos conduce a los términos: 3P_2 , 3P_1 y 3P_0 . De esta forma, el estado fundamental para Carbono corresponde al 3P_0 .

De esta forma, es posible continuar con la obtención del término espectroscópico correspondiente al estado fundamental para diversas configuraciones de interés en Química. Son varios los aspectos que aún deben ser discutidos, tales como la obtención de funciones propias de los operadores de momentum angular total $\{J^2, J_z\}$ y su diagonalización frente al Hamiltoniano polieletrónico relativista. Estos tópicos son necesariamente abordados en cursos formales de mecánica cuántica y en consecuencia están más allá de los objetivos de estos apuntes introductorios.

Capítulo 2

Sistemas Moleculares

2.1. La Naturaleza del Enlace Covalente

Un sistema molecular es aquel en que los electrones interactúan no solamente entre sí, sino también con dos o más núcleos que pueden ser iguales o diferentes. El caso más sencillo es el de la molécula ion de hidrógeno (H_2^+), en donde un electrón se mueve en el campo potencial de dos núcleos de carga $+e$ (Figura 1).

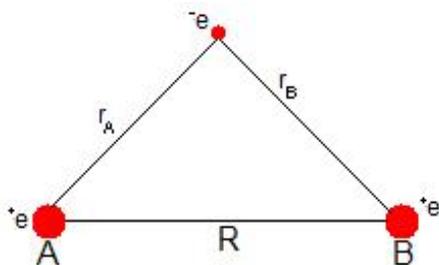


Figura 1

Para este sistema, el operador de energía (Hamiltoniano), contempla los siguientes términos:

1. La energía cinética del electrón.
2. Dos atracciones electrón-núcleo.
3. La repulsión internuclear.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \quad (2.1)$$

En una primera aproximación, se puede suponer constante la distancia internuclear R , con lo que la repulsión $\frac{e^2}{R}$ se puede considerar como un simple factor aditivo al operador de energía. Cuando en su movimiento el electrón se halla en las proximidades del núcleo A , la atracción $\frac{e^2}{r_B}$ resulta desdeñable en relación con $\frac{e^2}{r_A}$. En esa situación particular, el hamiltoniano se asemeja al de un átomo de Hidrógeno centrado en A y el electrón

puede ser descrito por la función atómica $1s_A$. De igual manera, cuando el electrón en su trayectoria se encuentre en las proximidades del núcleo B, la función de onda más apropiada sería el orbital hidrogenoide $1s_B$. Es evidente que lo más probable es que el electrón se encuentre la mayor parte del tiempo entre ambos núcleos, interactuando simultáneamente con ambos. La función general es entonces una combinación lineal de $1s_A$ y $1s_B$.

$$\Phi = N (c_A (1s_A) + c_B (1s_B)) \quad (2.2)$$

en donde c_A y c_B indican el grado de participación de cada orbital hidrogenoide en la función de onda del electrón, N por su parte, es un coeficiente de normalización, tal que la integral $\langle \Phi | \Phi \rangle$ sea 1:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = N^2 (c_A^2 S_{AA}^2 + c_B^2 S_{BB}^2 + c_A c_B S_{AB} + c_B c_A S_{BA}) = 1 \quad (2.3)$$

en donde, $S_{AA} = \langle 1s_A | 1s_A \rangle$, $S_{AB} = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$, etc. son las integrales de recubrimiento entre las funciones atómicas. La energía media del sistema molecular es:

$$\bar{E} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (2.4)$$

Los coeficientes c_A y c_B deben ser tales que aseguren un valor mínimo para la energía. Esto implica que las derivadas parciales de E , con respecto a cada coeficiente, deben ser nulas. Lo anterior nos conduce a un sistema de ecuaciones lineales homogéneas:

$$\begin{aligned} c_A (H_{AA} - ES_{AA}) + c_B (H_{AB} - ES_{AB}) &= 0 \\ c_A (H_{BA} - ES_{BA}) + c_B (H_{BB} - ES_{BB}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

La condición necesaria y suficiente para que el sistema de ecuaciones (2.5) tenga soluciones diferentes a $c_A = 0$ y $c_B = 0$, es:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - ES_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.6)$$

Por razones de simetría, $H_{AB} = H_{BA}$ y $S_{AB} = S_{BA} = S$. Por otra parte, si los orbitales hidrogenoides $1s_A$ y $1s_B$ se escojen normalizados, entonces $S_{AA} = S_{BB} = 1$. Con ello, el determinante (2.6) queda:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{AA} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.7)$$

La resolución de esta ecuación nos conduce a dos valores para la energía mínima:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \\ E_2 &= \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Sustituyendo estos valores en (2.5) obtenemos: para

$$E_1 : c_A = c_B = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} \quad \text{y} \quad E_2 : c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} \quad (2.9)$$

La integral H_{AA} prácticamente la energía de un átomo de Hidrógeno aislado. La integral H_{AB} corresponde a una energía de interacción del electrón en el campo de los dos núcleos. Es la magnitud que caracteriza la unión química. Al igual que H_{AA} , H_{AB} es negativa. De aquí entonces que E_1 sea menor que E_2 . El valor de las integrales H_{AB} y de recubrimiento S dependen de la distancia internuclear R . La Figura 2 indica la variación de las energías E_1 y E_2 de acuerdo a R .

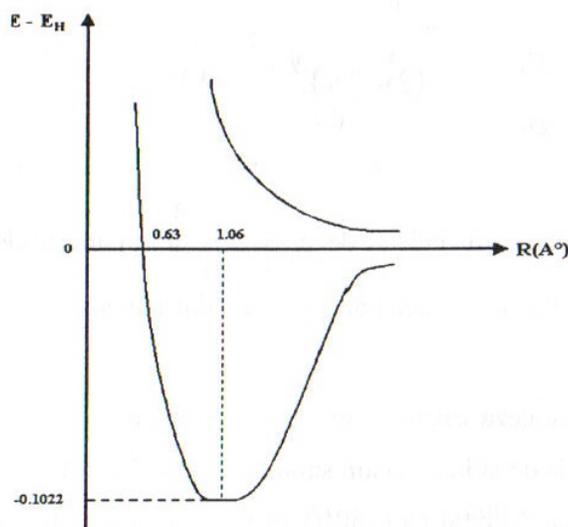


Figura 2

Nótese que la energía E_2 posee siempre valores superiores a E_H (energía del átomo de Hidrógeno aislado), y sólo se aproxima a E_H cuando R es infinitamente grande. Por otra parte, E_1 , para $R > 0,63\text{Å}$, es siempre menor que E_H aproximándose asintóticamente a E_H cuando R tiende a infinito. Obviamente, la energía E_1 debe describir el estado fundamental de la molécula y es interesante apreciar su comportamiento. Cuando R tiende a infinito, E_1 tiende a E_H o sea tenemos el caso del átomo de Hidrógeno aislado. A medida que R disminuye, también disminuye E_1 , hasta alcanzar un mínimo. A valores de R muy pequeños, la repulsión entre los núcleos supera a las atracciones electrón-núcleos y el sistema se hace inestable para todo $R < 0,63\text{Å}$. El valor mínimo de energía se obtiene para $R = 1,06\text{Å}$ y corresponde a $E - E_H = -0,1022E_H$. El sistema se halla estabilizado con una energía de $0,1022E_H$ (1,39 eV). La distancia $R = 1,06\text{Å}$, que corresponde al mínimo de energía, se conoce como longitud de enlace. La densidad electrónica, o probabilidad de presencia en una región determinada del espacio, es proporcional a $|\Phi|^2$. Para cada estado del electrón, tenemos:

$$\begin{aligned}\rho_1 &= |\Phi_1|^2 = \frac{1}{(2+2S)} (|\phi_A|^2 + |\phi_B|^2 + 2|\phi_A\phi_B|) \\ \rho_2 &= |\Phi_2|^2 = \frac{1}{(2-2S)} (|\phi_A|^2 + |\phi_B|^2 - 2|\phi_A\phi_B|)\end{aligned}\quad (2.10)$$

En el punto medio entre ambos núcleos, $|\phi_A|^2 = |\phi_B|^2 = 2|\phi_A\phi_B|$ y:

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \frac{2}{(1+S)} |\phi_A|^2 \\ \rho_2 &= 0\end{aligned}\quad (2.11)$$

La función Φ_2 implica una probabilidad de presencia nula para el electrón entre ambos núcleos. En cambio, para Φ_1 dicha probabilidad alcanza su valor máximo.

En resumen, podemos decir:

- La unión química es de naturaleza esencialmente electrostática, y la estabilidad del sistema molecular es una consecuencia de la interacción simultánea del electrón con ambos núcleos.

- b) La función de onda molecular (orbital molecular) es una combinación lineal de los orbitales atómicos correspondientes a la interacción exclusiva del electrón con uno de los núcleos.
- c) Para cada interacción electrón-núcleos se generan dos orbitales moleculares: uno **enlazante** y otro **antienlazante**. El estado enlazante se caracteriza por una alta densidad electrónica en la región internuclear, en tanto que en el antienlazante la densidad es nula entre ambos núcleos.
- d) El OM enlazante presenta un mínimo de energía, inferior a la del electrón en el átomo aislado, lo que estabiliza el sistema molecular. En el OM antienlazante en cambio, la energía es siempre superior a la del átomo aislado. Obviamente, el OM antienlazante contribuye a desestabilizar el sistema molecular.
- e) El mínimo de energía (energía de enlace) se obtiene a una distancia internuclear R_0 determinada (longitud de enlace).
- f) En el estado fundamental de la molécula, el electrón debe hallarse en el estado enlazante. En caso contrario, la molécula no existe, ya que resultara más estable el sistema aislados.

El sistema que sigue en complejidad al H_2^+ es el de la molécula de hidrógeno (H_2). En este caso, se trata de dos electrones interactuando con dos núcleos de carga $+e$, separados por una distancia de equilibrio R_0 (Figura 3).

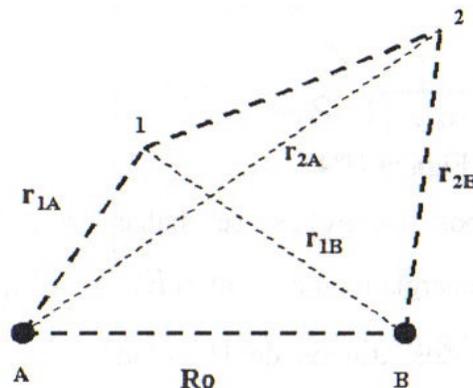


Figura 3

El hamiltoniano de este sistema es:

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} \right) + \frac{e^2}{R_0} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.12)$$

Con la excepción de la repulsión interelectrónica $\frac{e^2}{r_{12}}$ el operador es semejante a la suma de dos hamiltonianos de H_2^+ . La función de onda molecular puede plantearse entonces como una función producto de los OM monoeléctricos:

$$\Phi = (c_1 \phi_A(1) + c_B \phi_B(1)) (c_A \phi_A(2) + c_B \phi_B(2)) \quad (2.13)$$

A cada electrón le corresponde una función que describe su movimiento en el campo potencial de los dos núcleos y del otro electrón. Sin entrar al detalle matemático, el resultado es que para cada electrón existe una

función enlazante y otra antienlazante, del tipo:

$$\Phi_1 = N_1 (\phi_A + \phi_B) \quad (2.14)$$

$$\Phi_2 = N_2 (\phi_A - \phi_B)$$

con energías:

$$E_1 = E_H + \beta \quad (2.15)$$

$$E_2 = E_H - \beta$$

donde β es una magnitud negativa (es decir $E_1 < E_2$). Los niveles energéticos monoelectrónicos son:

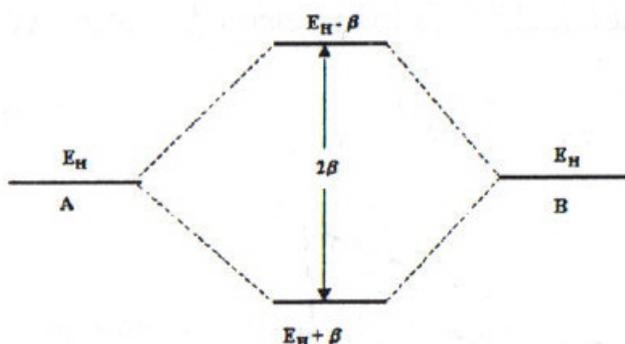


Figura 4

En el estado fundamental ambos electrones se hallan con la misma función espacial (Φ_1) pero con diferente espín. La energía fundamental es $E_N = 2(E_H + \beta)$.

El sistema H_2 es más estable que dos átomos de H aislados, en la cantidad 2β . La función que describe al estado fundamental es:

$$\Psi_N = |\Phi_1 \bar{\Phi}_1| \quad (2.16)$$

y corresponde a un singlete ($S = 0$). Otra posibilidad es que un electrón se ubique en Φ_1 y el otro en Φ_2 (monoexcitación). En ese caso, existen 4 funciones para describir dicha situación:

- El singlete ($S = 0$):

$$\Psi_S = \sqrt{\frac{1}{2}} (|\Phi_1 \bar{\Phi}_2| + |\bar{\Phi}_1 \Phi_2|) \quad (2.17)$$

- El triplete ($S = 1$):

$$\begin{aligned} \Psi_T (M_S = 1) &= |\Phi_1 \Phi_2| \\ \Psi_T (M_S = 0) &= \sqrt{\frac{1}{2}} (|\Phi_1 \bar{\Phi}_2| - |\bar{\Phi}_1 \Phi_2|) \\ \Psi_T (M_S = -1) &= |\Phi_1 \bar{\Phi}_2| \end{aligned} \quad (2.18)$$

Si ambos electrones se ubican en el nivel antienlazante (biexcitación), la función es el singlete:

$$\Psi_z = |\Phi_2 \bar{\Phi}_2| \quad (2.19)$$

De acuerdo al principio de máxima multiplicidad, en las monoexcitaciones la energía del triplete es menor que la del singlete. Los niveles energéticos de la molécula H_2 son, entonces:

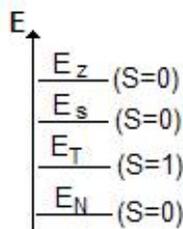


Figura 5

En una muestra de gas H_2 , las moléculas se distribuyen entre estos estados energéticos de acuerdo a la ley de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \quad (2.20)$$

La energía de la configuración fundamental es, como ya vimos: $E_N = 2(E_H + \beta)$. Para la biexcitación tenemos: $E_z = 2(E_H - \beta)$. Las monoexcitaciones, en promedio, pueden aproximarse a: $E_{(T \text{ o } S)} = 2E_H$. Así entonces, tenemos:

$$\frac{N_{T \text{ o } S}}{N_N} = \exp\left(\frac{2\beta}{kT}\right) \quad \text{y} \quad \frac{N_z}{N_N} = \exp\left(\frac{4\beta}{kT}\right) \quad (2.21)$$

Experimentalmente, $\beta = -2,36$ [eV] = $-3,78 \times 10^{-12}$ [erg]. A temperatura ambiente (295 K), $kT = 4 \times 10^{-14}$ [erg], con lo que: $\frac{N_{T \text{ o } S}}{N_N} = \exp(-189)$ y $\frac{N_z}{N_N} = \exp(-378)$.

En condiciones ambientales, prácticamente todas las moléculas de la muestra se hallan con la energía E_N .

Volvamos a la función molecular general (ecuación 2.13). Desarrollando el producto, y obviando la notación de los coeficientes c_A y c_B , tenemos:

$$\Phi = \phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)$$

El primero término y el último término representan distribuciones de densidad electrónica en las que ambos electrones se hallan en el mismo núcleo. Es decir, corresponden a estados iónicos como: H^-H^+ o H^+H^- . Debido a la idéntica naturaleza de ambos átomos (igual electroafinidad e igual potencial de ionización) resulta muy poco probable que estas estructuras tengan alguna posible realidad física. En cambio, los términos segundo y tercero representan situaciones de covalencia típica, bastante más plausibles. La función de onda general puede entonces plantearse como:

$$\Phi = N(\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1)) \quad (2.22)$$

Lo que hemos visto, constituye la base de los dos grandes enfoques para el tratamiento teórico de los sistemas moleculares:

- a) **El método de los orbitales moleculares:** a cada electrón se le asigna una función de onda que describe su comportamiento en el campo de todos los núcleos presentes. La función de onda molecular es el producto de estas funciones monoeléctricas. Un ejemplo es la función (12).

- b) El **método valencial**: la función de onda molecular se expresa como una combinación lineal de posibles configuraciones moleculares. En este contexto mediante criterios químicos o físicos apropiados, es posible considerar solamente aquellas configuraciones que presenten alguna posibilidad física de representar a la molécula. La función (21) es un ejemplo de este enfoque.

Un buen ejemplo adicional para ilustrar ambos enfoques lo constituye el tratamiento del sistema pi del benceno: los seis electrones $2p_z$ (uno de cada Carbono (C)) que no forman parte del esqueleto molecular (sistema sigma). El método orbital molecular considera a cada uno de estos electrones moviéndose en el campo potencial de los seis átomos de C.

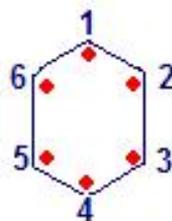


Figura 6

Cada electrón puede ser descrito entonces por una función del tipo:

$$\phi_i = c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 + c_{i3}\chi_3 + c_{i4}\chi_4 + c_{i5}\chi_5 + c_{i6}\chi_6 \quad (2.23)$$

en que $i = 1, 2, \dots, 6$ y las representan los orbitales atómicos de cada átomo de C. La función de onda del sistema pi es el producto de dichos orbitales moleculares:

$$\Psi = |\phi_1(1) \phi_2(2) \phi_3(3) \cdot \phi_6(6)| \quad (2.24)$$

El enfoque valencial considera previamente, algunas estructuras localizadas razonables para los seis electrones pi, en términos de enlaces a dos electrones. Por ejemplo:

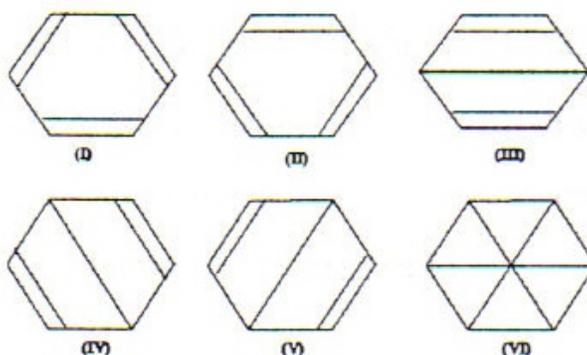


Figura 7

La función molecular es la combinación lineal de las funciones que describen a cada una de las estructuras anteriores:

$$\Psi = c_I\Psi_I + c_{II}\Psi_{II} + c_{III}\Psi_{III} + c_{IV}\Psi_{IV} + c_V\Psi_V + c_{VI}\Psi_{VI} \quad (2.25)$$

en donde los coeficientes indican la ponderación de cada configuración en la función molecular. En este caso resulta evidente que $c_I = c_{II} = c_{III} = c_{IV} = c_V = c_{VI}$. Por otra parte, las dos primeras configuraciones deben ser las de mayor peso, dado que representan interacciones más próximas.

Desde el momento que el método valencial considera sólo algunas configuraciones (estructuras **canónicas** o de **resonancia**), resulta ser un caso especial del enfoque orbital molecular, que considera cada electrón sin restricciones en su desplazamiento en todo el campo molecular. Este carácter más general del método OM lo hace ser más apropiado para el tratamiento de moléculas con muchos átomos (donde no resulta fácil decidir por las estructuras más razonables). En cambio, en sistemas muy simples, como la molécula H_2 , la no restricción al movimiento de los electrones permite la presencia, en la función de onda, de configuraciones H^+H^- con igual peso que las covalentes, situación que escapa a cualquier criterio químico razonable.

2.2. Moléculas Diatómicas en General

En una molécula diatómica, como O_2 , N_2 , Cl_2 , etc. El número de electrones que aporta cada átomo es lo suficientemente grande como para que el número posible de interacciones entre ellos sea muy elevado. La situación se puede simplificar notablemente si reconocemos que:

- a) La interacción entre dos OA es tanto más eficaz mientras más comparable sean las energías de cada OA. Interacciones entre OA de energías muy diferentes son desdeñables, en comparación con aquellos de energías parecidas.
- b) Los OA interactúan efectivamente sólo si poseen la misma **simetría**, en caso contrario, la interacción es nula.

En las moléculas diatómicas la simetría está referida al eje internuclear. Al respecto, aquellos OA cuya orientación es coincidente con dicho eje, poseen, la simetría sigma (σ); en cambio, los OA perpendiculares al eje internuclear presentan la simetría pí (π).

El OA ns , dada su forma esférica, presenta una orientación isotrópica y evidentemente es de simetría sigma. Entre los OA np , sólo uno de ellos (p_x , p_y o p_z) se orienta en el eje internuclear. Los otros dos son necesariamente perpendiculares a dicho eje, es decir, de los OA np , uno es sigma y los otros dos son pi.

La integral de recubrimiento S es no nula solamente si ambos OA son de la misma simetría.

Recordemos, al respecto, que la función ns es positiva en todas las direcciones, en cambio, los OA np son positivos en la dirección positiva del eje cartesiano, y negativos en la dirección opuesta. La Fig. 8 ilustra gráficamente lo expresado.

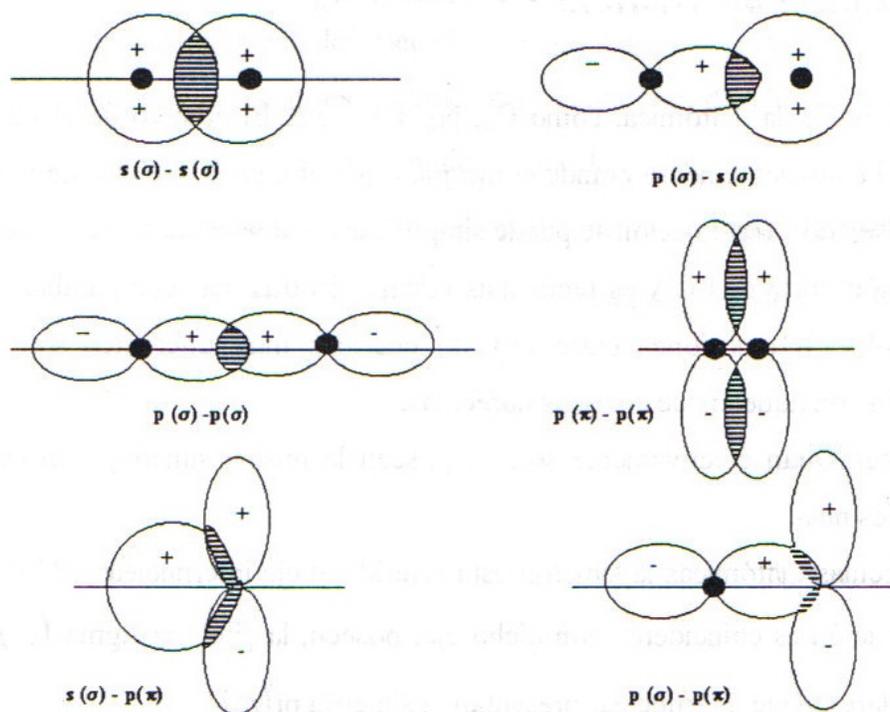


Figura 8

Los criterios anteriormente expuestos son aplicables a moléculas diatómicas en las que cada átomo aporta más de un tipo de orbital diferente. Veamos, por ejemplo, la molécula Li_2 .

Este es un problema de seis electrones, en que cada átomo aporta los OA $1s$ y $2s$. El diagrama de interacción es el indicado en la Figura 9. Aquí sólo se considera la interacción entre OA de igual energía. La posible interacción $1s - 2s$ se ha desdenado, en atención a la elevada diferencia de energía entre estos OA. En el estado fundamental los electrones se disponen, por pareja de diferente espín en cada uno de los OM a contar desde el de más baja energía. De esta manera; el OM enlazante $2s\sigma$ resulta ser el responsable de la estabilidad de la molécula.

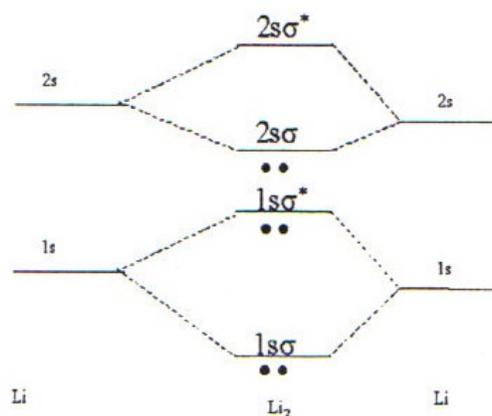


Figura 9

Para una situación algo más complicada, como la molécula F_2 , el diagrama es el indicado en la Figura 10.

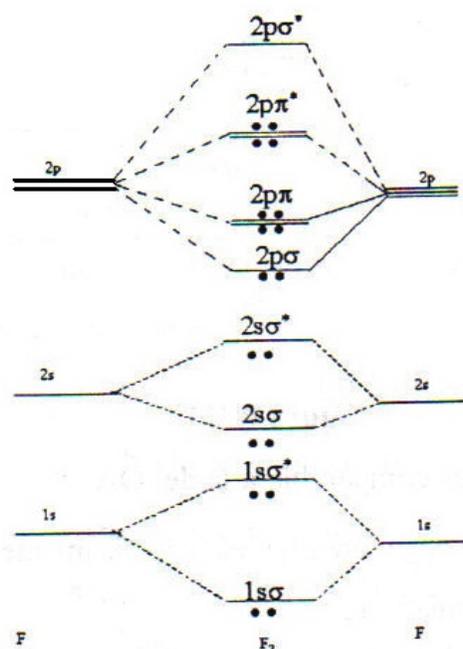


Figura 10

Los niveles energéticos de la molécula se han construido con los criterios de interacción entre OA de energía comparable e igual simetría. El orden de los OM en el diagrama está de acuerdo con los datos experimentales para este tipo de moléculas. El sistema F_2 debe su estabilidad a un par enlazante $2p$. En general, para moléculas diatómicas homonucleares, la energía de los OM sigue el orden:

$$1s\sigma < 1s\sigma^* < 2s\sigma < 2s\sigma^* < 2p\sigma < 2p\pi < 2p\pi^* < 2p\sigma^* \quad (2.26)$$

Así entonces la configuración electrónica de la molécula F_2 es:

$$(1s\sigma)^2 (1s\sigma^*)^2 (2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^4 (2p\pi^*)^4 \quad (2.27)$$

Para O_2 (16 electrones), tenemos:

$$(1s\sigma)^2 (1s\sigma^*)^2 (2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^4 (2p\pi^*)^2$$

Aquí la resultante es de cuatro electrones enlazantes: el par $2p\sigma$ y dos electrones $2p\pi$; últimos no constituyen un par, ya que, de acuerdo al principio de máxima multiplicidad, cada uno de los OM $2p\pi^*$ se halla ocupado por un electrón. El estado fundamental del O_2 es un triplete, y debe presentar un paramagnetismo debido a los dos electrones desapareados.

Los mismos argumentos y generalizaciones pueden aplicarse para el caso de moléculas diatómicas heteronucleares. Así por ejemplo, para el HF tenemos:

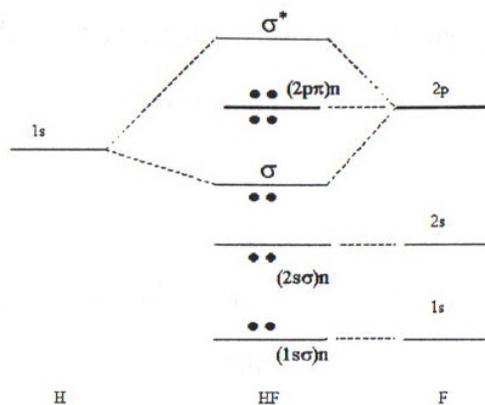


Figura 11

La energía del OA $1s$ del H es comparable a la del OA $p\sigma$ del F . Los OA $1s$, $2s$ y $2p$ del F constituyen OM **no enlazantes**, cuya energía es prácticamente la misma de los OA. La estabilidad del HF se debe al par σ enlazante.

Un caso interesante lo constituye la molécula NO (15 electrones): La molécula presenta un electrón desapareado en un OM antienlazante. Esto se traduce en que, a pesar de ser el NO una molécula impar, no se comporta como un radical libre y la dimerización para formar la molécula N_2O_2 es imposible (ya que implicaría aparear dos electrones antienlazante).

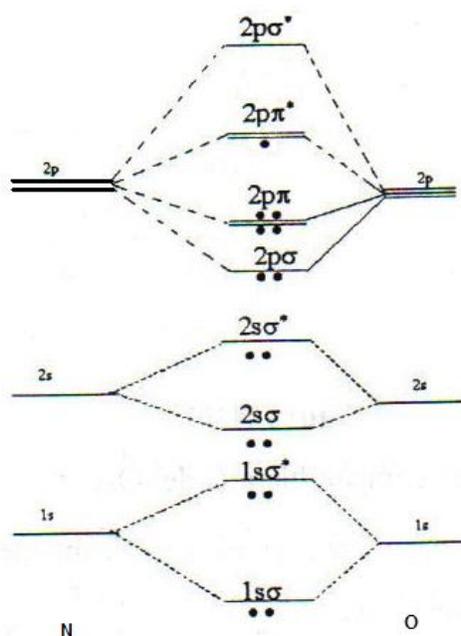


Figura 12

En una molécula diatómica heteronuclear, cada OM está descrito por una función del tipo:

$$\Phi = N(\phi_A + k\phi_B) \quad (2.28)$$

en que $k < 1$ si la electronegatividad de B es menor que la de A , y $k > 1$ si ocurre lo contrario. La constante de normalización resulta ser:

$$N = \frac{1}{\sqrt{1 + 2kS + k^2}} \quad (2.29)$$

La densidad electrónica, en el OM ocupado, no es simétrica en torno a ambos núcleos, sino que se halla más concentrada alrededor del átomo más electronegativo. La polarización de la nube electrónica, en la molécula diatómica, se traduce experimentalmente en la existencia de un **momento dipolar** permanente, resultante.

Clásicamente el momento dipolar entre dos cargas, $+e$ y $-e$, separadas por una distancia R , es el vector $\vec{\mu} = e\vec{R}$, orientado hacia la carga negativa (Figura 13). En los sistemas atómicos y moleculares no tenemos una carga negativa puntual, sino una distribución de carga, algo así como una nube negativa difusa. Para el estado fundamental del átomo de H , por ejemplo, el centro de carga positiva se halla radicado en el núcleo, y la carga negativa se halla distribuida en torno a él, en una nube de simetría esférica perfecta. Los infinitos vectores que se establecen entre la carga $+e$ y cada uno de los puntos de la nube negativa, se compensan totalmente (debido a la simetría de la distribución de la carga), dando un momento dipolar resultante nulo. Si consideramos ahora una molécula, diatómica homonuclear, podemos ver que la nube electrónica correspondiente al par de electrones enlazantes (por ejemplo, en el H_2) se distribuye simétricamente entre ambos núcleos, en una nube de forma elipsoidal:

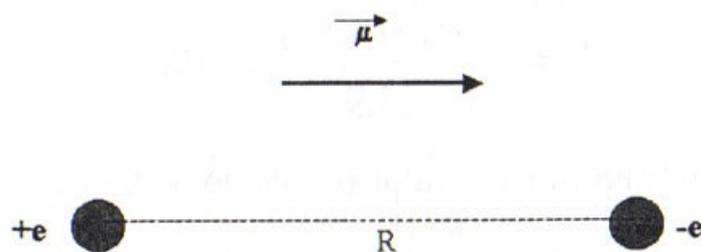


Figura 13

El centro de carga negativa (centroide) se halla precisamente en el centro geométrico de la nube, equidistante de ambos núcleos. Los momentos que se establecen entre cada núcleo y el centroide se compensan exactamente y la molécula no presenta momento dipolar resultante.

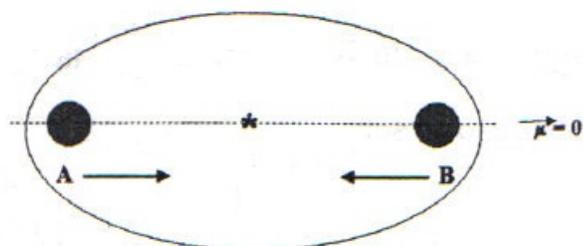


Figura 14

Distinto es el caso de una molécula heteronuclear. Aquí existe una polarización de la nube de enlace: el centroide se haya más próximo a *B* y, por lo tanto, existe un momento dipolar resultante orientado hacia *B*, al que suponemos nuestro átomo más electronegativo.

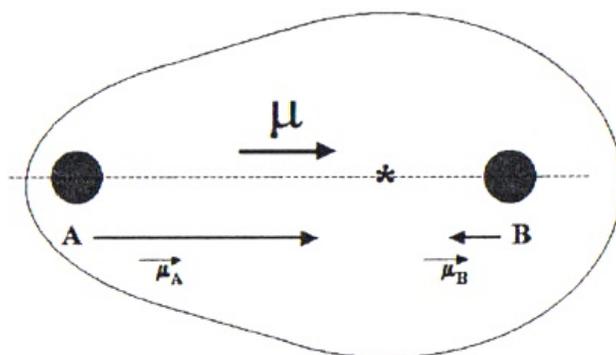


Figura 15

Cuantifiquemos un poco más estas observaciones. En la figura 15, orientada la molécula AB en el eje x , el punto C está en la posición del centro de carga negativo: La función de onda del OM enlazante es:

$$N = \frac{(\phi_A + k\phi_B)}{\sqrt{1 + 1Sk + k^2}} \quad (2.30)$$

La posición del centroide equivale al valor promedio de x de la función de onda, es decir;

$$\bar{x} = \langle \Phi | x | \Phi \rangle = \frac{\langle \phi_A | x | \phi_A \rangle + k^2 \langle \phi_B | x | \phi_B \rangle + 2k \langle \phi_A | x | \phi_B \rangle}{(1 + 1Sk + k^2)} = \frac{\bar{x}_A + k^2 \bar{x}_B + 2k \bar{x}_{AB}}{(1 + 1Sk + k^2)} \quad (2.31)$$

donde \bar{x}_A y \bar{x}_B son los valores medios de x para los OA ϕ_A y ϕ_B , respectivamente. Obviamente:

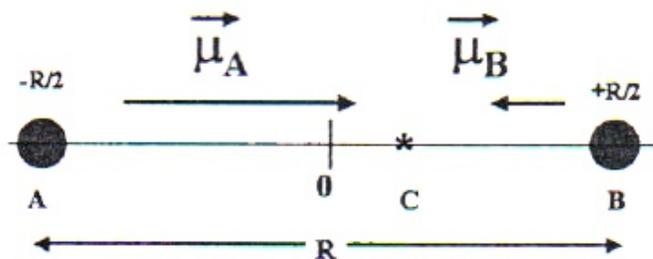
$$\bar{x}_A = -\frac{R}{2} \quad \text{y} \quad \bar{x}_B = \frac{R}{2} \quad (2.32)$$

\bar{x}_{AB} , por su parte, debe hallarse muy cerca al punto medio entre A y B . Como una buena aproximación podemos poner:

$$\bar{x}_{AB} = 0 \quad (2.33)$$

De acuerdo a lo anterior tenemos:

$$\bar{x} = \frac{(k^2 - 1)}{(1 + 1Sk + k^2)} \left(\frac{R}{2} \right) \quad (2.34)$$



El momento dipolar entre el núcleo A y el centroide C es:

$$\mu_A = e \left(\frac{R}{2} + \bar{x} \right) \quad (2.35)$$

y el correspondiente a B:

$$\mu_B = e \left(\frac{R}{2} - \bar{x} \right) \quad (2.36)$$

El momento resultante es:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_A - \vec{\mu}_B$$

o sea:

$$\mu = e \left(\frac{R}{2} + \bar{x} \right) - e \left(\frac{R}{2} - \bar{x} \right) = 2e\bar{x} = \frac{eR(k^2 - 1)}{(1 + 1Sk + k^2)} \quad (2.37)$$

Si el centroide coincidiera con B, entonces $\bar{x} = \frac{R}{2}$ y $\mu = eR$. Esta situación correspondiente a $k \rightarrow \infty$ y, en este caso, se trataría de un par de iones separados por una distancia R , situación análoga a la clásica (fig.13).

En la medida que k disminuye, el momento dipolar es menor que eR y se hace cero cuando $k = 1$ (molécula homonuclear, o con átomo de igual electronegatividad).

Como tanto μ como R se pueden conocer experimentalmente, la ecuación (2.37) puede resolverse para k y tener de esta manera una medida del grado de polaridad de la molécula. Vemos, como, ejemplo, el caso de los haluros de hidrógeno. Suponiendo un valor general de 0,30 para la integral de recubrimiento S , y de acuerdo a los datos experimentales de momento dipolar y longitud de enlace, tenemos la siguiente tabla:

Molécula	$\mu (D)$	$R (\text{Å})$	$\frac{\mu}{eR}$	k
<i>HF</i>	2,00	0,92	0,45	1,89
<i>HCl</i>	1,03	1,27	1,17	1,25
<i>HBr</i>	0,79	1,41	0,12	1,17
<i>HI</i>	0,38	1,61	0,05	1,07

Los momentos dipolares están expresados en “debyes” ($1D = 10^{-18}$ [ues·cm]). El parámetro k se refiere la coeficiente del orbital $p\sigma$ del halógeno, en el OM enlazante del compuesto HX . Los valores de $\frac{\mu}{eR}$ indican el grado de polaridad del enlace. Así, en el *HF*, se puede decir que hay un 45% de polarización de la nube (45% de carácter iónico del enlace), o lo que es lo mismo, que se trata de una situación análoga a la de las cargas puntuales: $+0,45e$ y $-0,45e$, separadas una distancia $R = 0,92\text{Å}$.

El grado de polaridad se los enlaces varía de acuerdo a la diferencia de electronegatividades de los átomos implicados. En la escala de Pauling, las electronegatividades son: $H = 2,1$, $F = 4,0$, $Cl = 3,0$, $Br = 2,8$, $I = 2,5$. Una útil relación funcional entre estas variables es:

$$\frac{\mu}{eR} = 0,16(\Delta) + 0,035(\Delta)^2 \quad (2.38)$$

en donde Δ es la diferencia de electronegatividades.

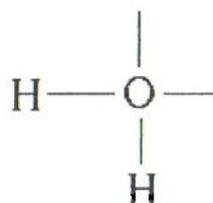
2.3. Moléculas Poliatómicas

En toda molécula poliatómica podemos distinguir un **átomo central** y **los átomos enlazantes o ligados**. En una molécula puede haber más de un átomo central. Lo importante es tener presente que:

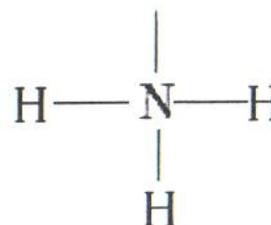
- Las interacciones de enlace realmente efectivas ocurren entre los electrones de la capa de valencia (nivel cuántico más externo) de cada átomo. Los niveles inferiores, totalmente ocupados, generan OM enlazantes y antienlazantes en igual número, y con el máximo grado de ocupación, compensándose mutuamente entre sí. En la práctica, no contribuyen mayormente ni a estabilizar ni a desestabilizar el sistema, y pueden considerarse como niveles no enlazantes.
- Las interacciones se establecen entre (o los) átomos central y los ligados, como también entre los átomos centrales vecinos. Las interacciones entre los ligados son de escasa relevancia y, en la práctica no se toman en cuenta.
- Cuando el átomo central es *C*, *N*, *O* o *F*, la configuración fundamental de la molécula es aquella en que dicho átomo se halla rodeado de cuatro pares electrónicos, los que pueden estar compartidos o no con ligados. Esta es la llamada regla del octeto y solamente es válida para los elementos cuyo nivel electrónico externo corresponde a $n = 2$. Si el átomo central es un elemento del tercer periodo ($n = 3$) o superior, puede presentar un mayor número de pares electrónicos a su alrededor, por cuanto para $n = 3$, existe un mayor grado de ocupación (debido a la presencia de orbitales *nd*).

Algunos ejemplos de formulas estructurales (formulas de Lewis), que ilustran lo anterior son:

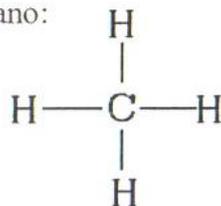
Agua:

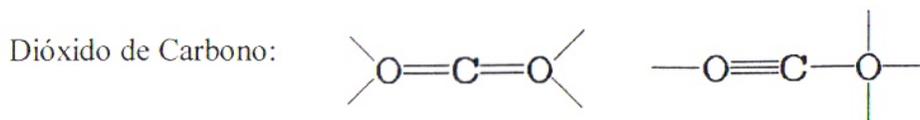


Amoniaco:

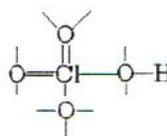
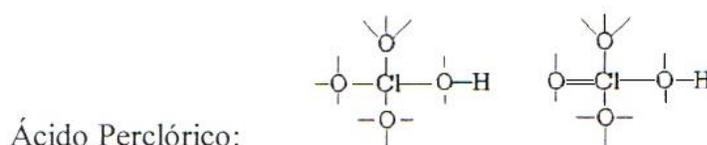
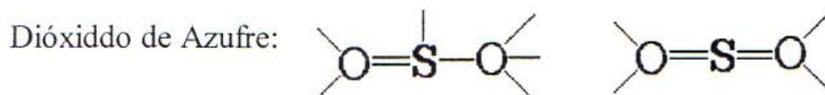


Metano:





En los primeros tres ejemplos, la fórmula estructural es única. En cambio en el CO_2 y N_2O es posible asignarle una estructura plausible, cualquiera de las estructuras planteadas es razonable y es un enfoque de tipo valencial, la molécula podría describirse como una combinación lineal de estas estructuras canónicas. Más adelante tendremos ocasión de establecer algunos criterios de selección que nos permita descartar alguna estructura inviable. La hidrazina y el pentóxido de N son ejemplos de moléculas con más de un átomo central. Como ejemplo del octeto en el átomo central. Como ejemplos de expansión del octeto en el átomo central, tenemos:



Cada reglon representa un par de electrones.

2.3.1. Principios Básicos de Estereoquímica.

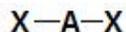
Gran parte de las propiedades de las moléculas poliatómicas es una consecuencia de su configuración espacial. Es conveniente entonces disponer de alguna herramienta sencilla que nos permita establecer la forma espacial de una molécula. Para ello aceptamos dos criterios básicos:

- La configuración espacial, es decir, la disposición de los ligandos en torno al átomo central, depende exclusivamente de dicho átomo central.
- Los pares electrónicos que rodean al átomo central se repelen entre sí, y tratan de mantenerse a la mayor distancia posible entre sí.

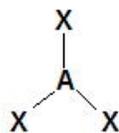
Para los efectos estereoquímicos representaremos a las moléculas con una fórmula general del tipo: AX_mE_n , en donde A es el átomo central, X son los ligandos y E los pares electrónicos no compartidos (pares libres). Así, por ejemplo, el NH_3 es una molécula del tipo AX_3E , el agua es del tipo AX_2E_2 , el metano es AX_4 , etc. La idea es que aquellas moléculas que presentan la misma fórmula estereoquímica deben presentar también la misma configuración espacial. Los dos pares de un enlace doble, o los tres de uno triple, están obligados a mantenerse confinados entre el átomo central y el átomo ligado que corresponda, de tal modo que, en la práctica se comportan como si fuesen un solo par.

Examinemos las situaciones de mayor relevancia con que nos podemos enfrentar:

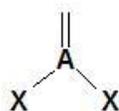
- Dos pares compartidos: molécula del tipo AX_2 . Configuración espacial lineal (pares alejados 180°). Ejemplos BeH_2 , CO_2 , HCN .



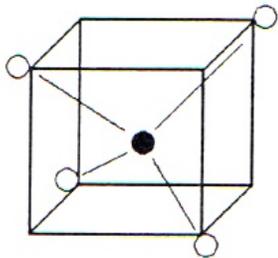
- Tres pares compartidos: molécula del tipo AX_3 . Configuración espacial triangular (ángulos de 120°). Ejemplos BF_2 , NO_3^- , SO_3 , CO_3^- .



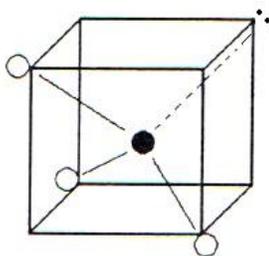
- Dos pares compartidos y un par libre: tipo AX_2E . Configuración espacial angular (ángulo cercano a 120° , el tercer vértice del triángulo equilátero está ocupado por el par libre). Ejemplos $SnCl_2$, NO_2 , SO_2 , O_3 .



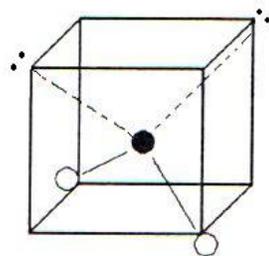
4. Cuatro pares compartidos: tipo AX_4 . Configuración espacial tetraedro regular (ángulos de $109^\circ 28'$). Ejemplos CH_4 , NH_4^+ , ClO_4^- , SO_4^{2-} .



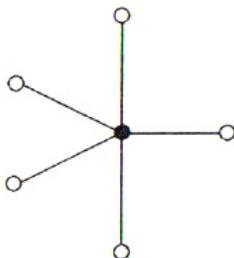
5. Tres pares compartidos y un par libre: tipo AX_3E . Configuración espacial piramidal (uno de los vértices del tetraedro está ocupado por el par libre). Ejemplos NH_3 , ClO_3^- , SO_3^{2-} .



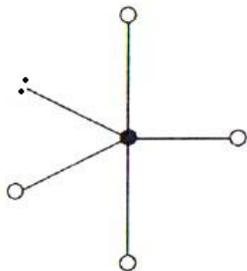
6. Dos pares compartidos y dos pares libres: tipo AX_2E_2 . Configuración espacial angular (dos de los vértices del tetraedro están ocupados por pares libres). Ejemplos H_2O , SCl_2 .



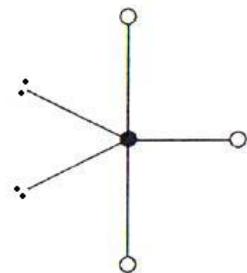
7. Cinco pares compartidos: tipo AX_5 . Configuración espacial Bipirámide trigonal (los ligandos ya no son equivalentes. Hay un conjunto basal o ecuatorial con ángulo de 120° entre sí, y en ángulo de 90° con cada uno de los ecuatoriales). Ejemplo PCl_5 .



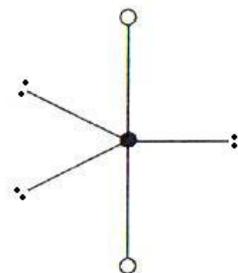
8. Cuatro pares compartidos y uno libre: tipo AX_4E . Configuración espacial tetraedro irregular (el par libre ocupa uno de los vértices de la base triangular de la bipirámide). Ejemplos SCl_4 , PF_4^- .



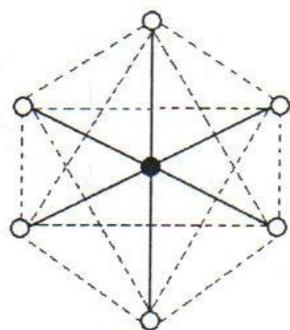
9. Tres pares compartidos y dos libres: tipo AX_3E_2 . Configuración espacial forma de T (los dos pares libres se ubican en la base trigonal de la bipirámide). Ejemplo ICl_3 , $BrCl_3$.



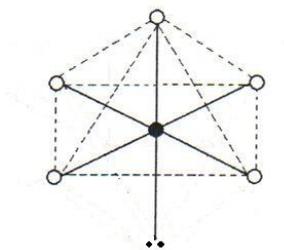
10. Dos pares compartidos y tres libres: tipo AX_2E_3 . Configuración espacial lineal (los tres pares libres se hallan en la base trigonal). Ejemplo ICl_2^- .



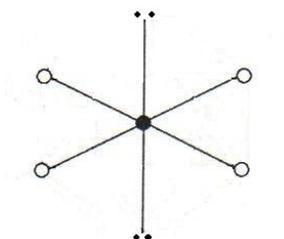
11. Seis pares compartidos: tipo AX_6 . Configuración espacial Octaedro Regular. Ejemplos, SF_6 , PCl_6^- .



12. Cinco pares compartidos y uno libre: tipo AX_5E . Configuración: pirámide de base cuadrada. Ejemplos, IF_5 , BrF_5 .

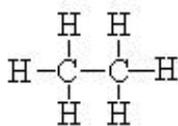


13. Cuatro pares compartidos y dos libres: tipo AX_4E_2 . Configuración: cuadrado (los pares libres se disponen en ángulo de 180° entre sí). Ejemplo, BrF_4^- , ICl_4^- .



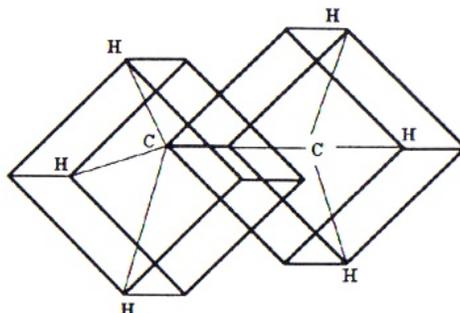
Como se puede ver, las configuraciones espaciales básicas están definidas por las estructuras del tipo AX_m . Estas son lineal (AX_2), triangular equilátera (AX_3), tetraédrica regular (AX_4), bipirámide trigonal (AX_5) y octaédrica regular (AX_6). Las configuraciones del tipo AX_mE_n se pueden considerar derivadas de las anteriores, en que el o los pares electrónicos libres ocupan posiciones de la estructura primaria.

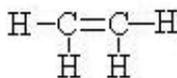
Los criterios expresados son aplicables a moléculas más complicadas en las que existen más de un átomo central. Veamos algunos ejemplos:



- a) Etano: fórmula estructural:

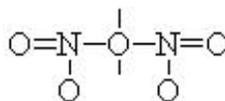
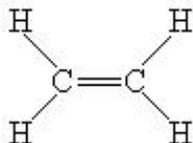
Aquí cada átomo de C es del tipo AX_4 . La molécula no es entonces plana. Se trataría de dos tetraedros unidos de tal modo que cada átomo de C es el centro de un tetraedro, y simultáneamente al vértice del otro:





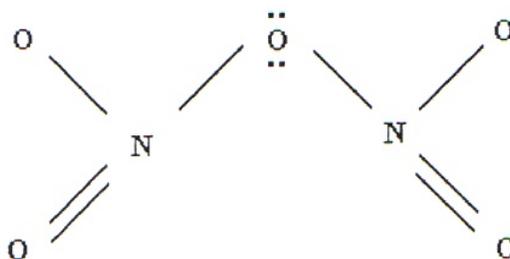
b) Eteno: fórmula estructural:

Cada C es del tipo AX_3 . Los ángulos HCH y HCC son de 120° . La molécula es plana:



c) pentóxido de nitrógeno: fórmula estructural:

Cada N es del tipo AX_3 , en tanto que el O es AX_2E_2 . La forma espacial es:



2.4. Interpretación Mecanocuántico de la Moléculas Poliatómicas

Se ha hecho tradicional, en la teoría de sistemas moleculares poliatómicos separar los electrones de valencia implicados en el sistema, en dos grupos:

- Un sistema **sigma**, asociado al esqueleto molecular y responsable de la configuración espacial de la molécula.
- Un sistema **pi**, deslocalizado entre los diferentes átomos.

Las condiciones básicas de esta separación son:

- a) Los OA del átomo central y de los ligandos satisfacen prioritariamente las exigencias del sistema sigma; una vez constituido el esqueleto sigma, si todavía existen orbitales de valencia en el átomo central y ligandos, éstos pueden constituir un sistema pi.
- b) Los OA ocupados en la construcción del sistema sigma no pueden ocuparse en la gestación de un sistema pi.

Estos requisitos implican que un tipo de orbital, ya sea del átomo central o de los ligandos, sólo puede participar en el sistema sigma, o en el pi, pero no en ambos a la vez. Por otra parte, la formación de un sistema sigma es prioritario. Una molécula puede o no tener un sistema pi, pero no puede carecer de esqueleto.

El sistema sigma puede enfocarse de dos maneras alternativas:

1. Localizado: cada OA del átomo central interactúa con un OA de un ligando. Esta es la típica descripción en términos de enlaces localizados a dos centros. Cada enlace $A - X$ ($A =$ átomo central y $X =$ ligando), se expresa por una función del tipo:

$$\Psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \quad (2.39)$$

2. Deslocalizado: cada OA del átomo central interactúa simultáneamente con todos los ligandos. En esta concepción, la descripción de la molécula, en términos de un sistema sigma constituido por enlaces definidos entre el átomo central y cada ligando, se pierde totalmente. Ahora, entre el sistema sigma y el pi, ambos igualmente deslocalizados, no existe mayor diferencia que la simetría de ambos. La función molecular sigma deslocalizada es del tipo:

$$\Psi = c_A\phi_A + \sum_i c_{xi}\phi_{xi} \quad (2.40)$$

El OA del átomo central interactúa con una combinación lineal de OA de los ligandos.

2.4.1. Descripción del Sistema Sigma Localizado: orbitales híbridos

En este esquema, cada ligando aporta un OA puro, ya sea $1s$ (si el ligando es H), o np (si es otro elemento representativo), para interactuar con el átomo central. Este último, por su parte, aporta un OA **híbrido**, que es una combinación lineal de sus OA puros. Los híbridos del átomo central deben orientarse de tal forma que satisfagan las condiciones estereoquímicas de la molécula. Esto significa que la orientación espacial de los híbridos debe corresponder a la configuración espacial de la molécula.

En la construcción de los OA híbridos debemos tener en cuenta los siguientes requisitos:

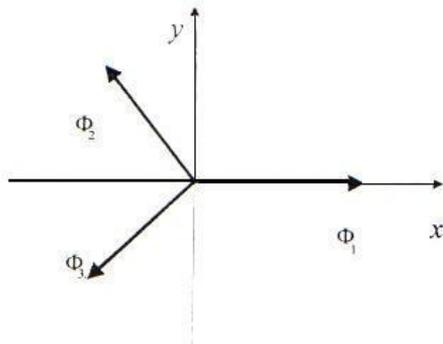
1. Los híbridos se consideran: se consideran como "vectores" normalizados a la unidad e independientes entre sí.
2. Deben transformarse adecuadamente entre sí, de acuerdo a las operaciones de simetría del sistema molecular.

Examinemos estas características: la condición de normalización a la unidad significa que la suma de los cuadrados de los coeficientes, con que aparece cada OA puro en el híbrido, debe ser 1, es decir, un híbrido es

equivalente a un vector unitario. La independencia lineal entre los híbridos se traduce en que son mutuamente ortogonales, es decir, la suma de los productos entre coeficientes correspondientes debe ser cero.

Veamos, al respecto, algunas situaciones particulares:

a) Molécula triangular, orientada en el plano xy :



Cada vector representa un OA híbrido. En este caso, si el átomo central es un elemento representativo entonces los OA puros que aporta a los híbridos son: s , p_x y p_y . Cada híbrido corresponde entonces a combinaciones del tipo:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= a_1s + a_2p_x + a_3p_y \\ \Phi_2 &= b_1s + b_2p_x + b_3p_y \\ \Phi_3 &= c_1s + c_2p_x + c_3p_y\end{aligned}\quad (2.41)$$

Como el OA es esférico, se reparte por igual entre los 3 híbridos, es decir, $|a_1|^2 = |b_1|^2 = |c_1|^2 = \frac{1}{3}$. O sea $a_1 = b_1 = c_1 = \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$. Por otra parte, el híbrido Φ_1 se halla orientado en el eje x ; la contribución del p_y en este híbrido es entonces nula ($a_3 = 0$). Φ_2 tiene participación negativa de p_x y positiva de p_y . El híbrido Φ_3 tiene participación de p_x y p_y . De acuerdo a lo anterior, las funciones adquieren la forma:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} s + a_2p_x \\ \Phi_2 &= \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} s - b_2p_x + b_3p_y \\ \Phi_3 &= \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} s - c_2p_x - c_3p_y\end{aligned}\quad (2.42)$$

La condición de normalización aplicada a Φ_1 nos dice que $a_2 = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$. Las normalizaciones de Φ_2 y Φ_3 implican:

$$\begin{aligned}b_2^2 + b_3^2 &= \frac{2}{3} \\ c_2^2 + c_3^2 &= \frac{2}{3}\end{aligned}$$

Por otra parte, la ortogonalidad entre los tres híbridos se traduce en:

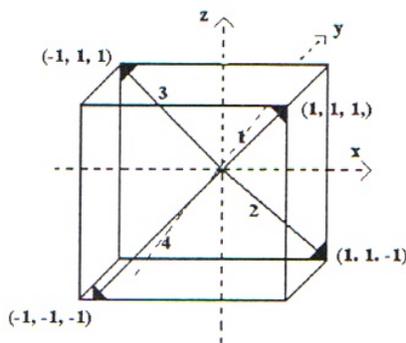
$$\begin{aligned}\frac{1}{3} - \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} b_2 &= 0 \\ \frac{1}{3} - \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} c_2 &= 0\end{aligned}$$

Estas relaciones son suficientes para llegar a:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} s + \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} p_x \\ \Phi_2 &= \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} s - \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}} p_x + \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_y \\ \Phi_3 &= \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} s - \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_y\end{aligned}\tag{2.43}$$

Es fácil ver que estas funciones se transforman entre sí por las operaciones de simetría del triángulo equilátero; por ejemplo, una rotación en 120° de Φ_1 (en torno al eje z), a izquierda o derecha, lo convierte en Φ_2 y Φ_3 , respectivamente.

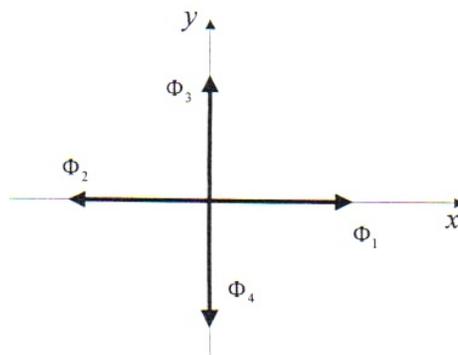
- b) Molécula tetraédrica regular: si fijamos el átomo central en el origen del sistema de coordenadas cartesianas, cada vértice del cubo es equidistante del origen. La orientación tetraédrica de los híbridos se traduce en 4 vectores orientados hacia vértices alternados del cubo (ver Figura). Las coordenadas posicionales de dichos vértices son las indicadas en la figura. Como el orbital s se reparte por igual en los cuatro híbridos, el coeficiente de participación de cada uno es $\frac{1}{2}$.



La función de cada híbrido se traduce finalmente:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z) \\ \Phi_2 &= \frac{1}{2} (s + p_x + p_y - p_z) \\ \Phi_3 &= \frac{1}{2} (s - p_x + p_y + p_z) \\ \Phi_4 &= \frac{1}{2} (s - p_x - p_y - p_z)\end{aligned}\tag{2.44}$$

- c) Molécula cuadrada plana: aquí la hibridación involucra el orbital $d_{x^2-y^2}$, los orbitales p_x y p_y , y obviamente el s . Suponemos que el sistema sigma se encuentra en la dirección de los ejes x e y (Fig.). Los OA p_x y p_y son los positivos en una dirección del eje cartesiano y negativos en la opuesta. El OA $d_{x^2-y^2}$ es positivo en ambas direcciones del eje x y negativo en ambas direcciones del eje y .



De acuerdo a lo anterior, y considerando los requisitos de normalización y ortogonalidad, los híbridos cuadrados ($d s p^2$) son:

$$\begin{aligned}
 \Phi_1 &= \frac{1}{2}s + \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
 \Phi_2 &= \frac{1}{2}s - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
 \Phi_3 &= \frac{1}{2}s + \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
 \Phi_4 &= \frac{1}{2}s - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

La hibridación sp^3 es típica de las moléculas tipo AX_4 . Una molécula piramidal AX_3E , (como el NH_3) puede ser considerada como un sistema sigma constituido por la hibridación sp^3 , hallándose uno de los híbridos ocupados por el par libre. Otra descripción alternativa del sistema sigma en este caso, es la hibridación piramidal p^3 , dejando el par libre en OA puro $2s$. Suponiendo a los tres híbridos equidistantes del eje z , las funciones correspondientes son:

$$\begin{aligned}
 \Phi_1 &= \frac{1}{3}(p_x + p_y + p_z) \\
 \Phi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}p_z + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{1}{2}\right)p_x + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}} - \frac{1}{2}\right)p_y \\
 \Phi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}p_z + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}} - \frac{1}{2}\right)p_x + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{1}{2}\right)p_y
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

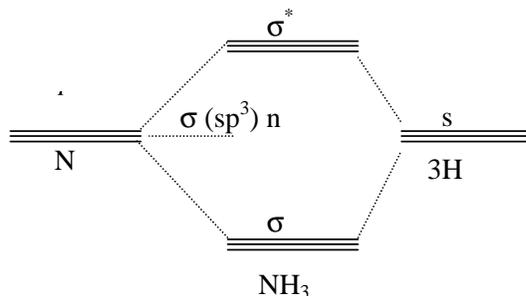
En los ejemplos indicados los híbridos son equivalentes entre sí: poseen el mismo tamaño (vectores de longitud unitaria), se transforman mutuamente de acuerdo a las operaciones de simetría del sistema molecular, y presentan la misma energía. Esta última se puede considerar, en primera instancia, como un promedio ponderado

de las energías de los OA puros que los constituyen. Así, por ejemplo, podríamos escribir:

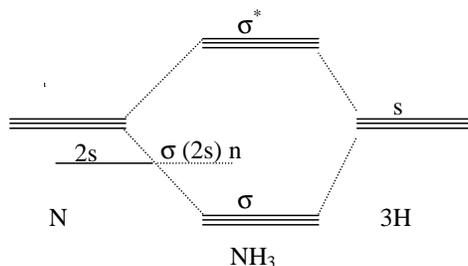
$$\begin{aligned} E(sp^3) &= \frac{1}{3}E(s) + \frac{2}{3}E(p) \\ E(sp^3) &= \frac{1}{4}E(s) + \frac{3}{4}E(p) \end{aligned} \quad (2.47)$$

El diagrama molecular del NH_3 en este enfoque de OM sigma localizados, es:

1. Para la hibridación sp^3 :



2. Para la hibridación p^3 :



La elección del tipo de hibridación más adecuada depende de las propiedades químicas, estructurales, espectroscópicas, etc. de la especie química en cuestión. En el caso específico del NH_3 , resulta bastante más acertado un esquema de hibridación sp^3 .

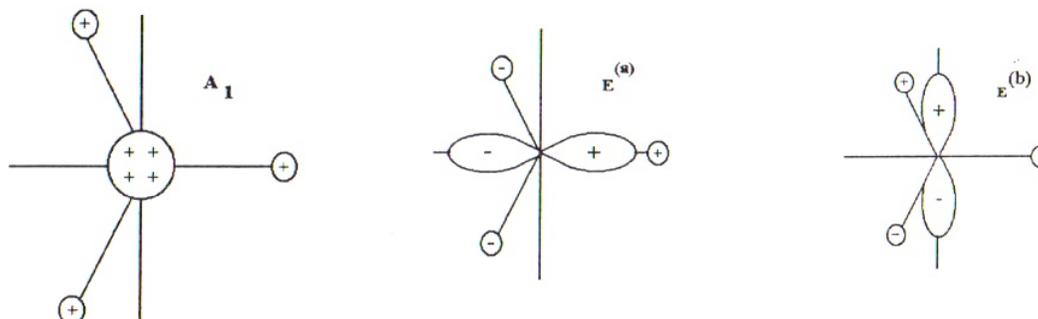
2.4.2. Descripción del Sistema Sigma en el enfoque Deslocalizado: funciones de simetría de los ligandos

En este enfoque se asume que cada OA del átomo central puede interactuar simultáneamente con todos los ligandos. Los OA de valencia de estos últimos se combinan linealmente para dar lugar a funciones de simetría compatible con los OA centrales.

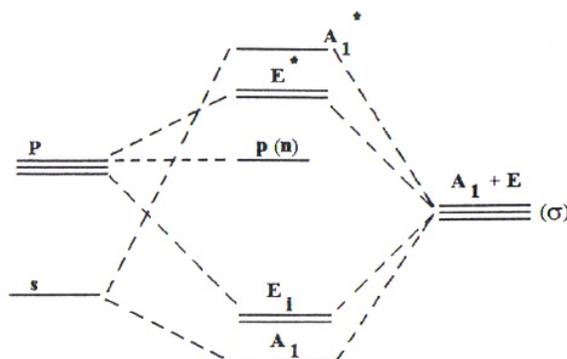
Consideremos algunos ejemplos:

1. Molécula triangular plana: si el plano molecular es el xy , el átomo central aporta entonces al sistema sigma los OA: s , p_x y p_y . El OA aportado por cada ligando (que, por lo general es uno de los p) lo designaremos

genéricamente como l_i . La Figura ilustra los signos de los OA de ligando para que la combinación lineal sea de igual simetría que el OA correspondiente del átomo central:

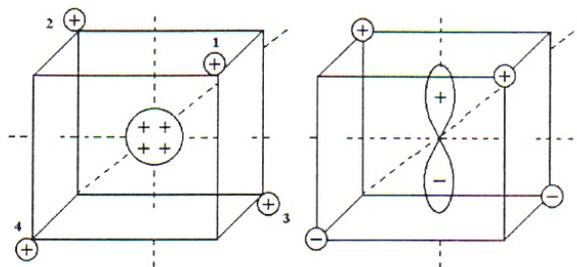


1. Nótese que las funciones de simetría de los ligandos deben ser linealmente independientes entre sí (mutuamente ortogonales). Como el orbital ns es de menor energía que el np , el OM de simetría A_1 (en donde participa el OA s del átomo central) debe ser de menor energía que el par de simetría E (correspondiente a la participación de p_x y p_y). El diagrama de energía correspondiente es:



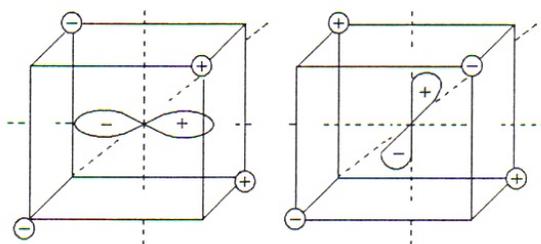
1. Podemos apreciar que en este caso, las energías de los OM enlazantes no son iguales. En el esquema de hibridación los tres OM localizados debían presentar la misma energía. De acuerdo a los datos experimentales de longitud y energías de enlace, el esquema localizado, con tres enlaces totalmente equivalentes, resulta ser el más adecuado. No obstante, los datos espectroscópicos nos indican la existencia de dos niveles energéticos diferentes. Esto se explicaría solamente en términos de un modelo sigma deslocalizado. Esta aparente contradicción se explica si consideramos que, tanto el enfoque localizado como el deslocalizado, son descripciones extremas. Lo real es que en una molécula los tres ligandos se hallan equidistantes del átomo central, como vértices de un triángulo equilátero. La densidad electrónica de enlace se reparte entre los cuatro átomos (deslocalización) pero con una mayor concentración entre átomo central y ligando (analogía con un enlace localizado). La descripción con mayor sentido físico para el sistema sigma es aquella que contempla contribuciones de formas localizadas y deslocalizadas, con una ponderación que depende de la molécula en particular. En todo lo habitual es que para interpretar las propiedades espectroscópicas se emplee el enfoque deslocalizado, en cambio para propiedades estructurales o termodinámica es más apropiada una descripción en términos de enlaces localizados.

2. Molécula tetraédrica : si el átomo central corresponde a un elemento representativo, los OA que aportan al sistema sigma con el , y el trío , , . La Fig. siguiente ilustra claramente las combinaciones de simetría adecuadas para cada OA central.



$$\text{OM } A_1 = c_1s + c_2(l_1 + l_2 + l_3 + l_4)$$

$$\text{OM } T_2(z) = c_1p_z + c_2(l_1 + l_2 - l_3 - l_4)$$



$$\text{OM } T_{21}(x) = c_1p_x + c_2(l_1 - l_2 + l_3 - l_4)$$

$$\text{OM } T_2(y) = c_1p_y + c_2(-l_1 + l_2 + l_3 - l_4)$$

1. Al igual que en el sistema sigma deslocalizado de la molécula triangular, aquí el OM de simetría , que contempla la participación del OA , posee una energía inferior a la del trío de OM de simetría.

2.4.3. Descripción del Sistema pi en Moléculas Poliatómicas

El sistema pi es siempre deslocalizado. Su función molecular implica la interacción entre un OA del átomo central (no utilizado en el sistema sigma) y una combinación lineal adecuada (función de simetría pi) de OA tipo pi de los ligandos.

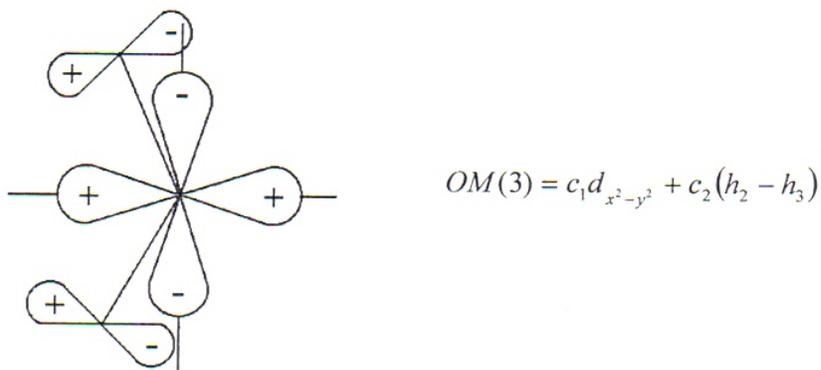
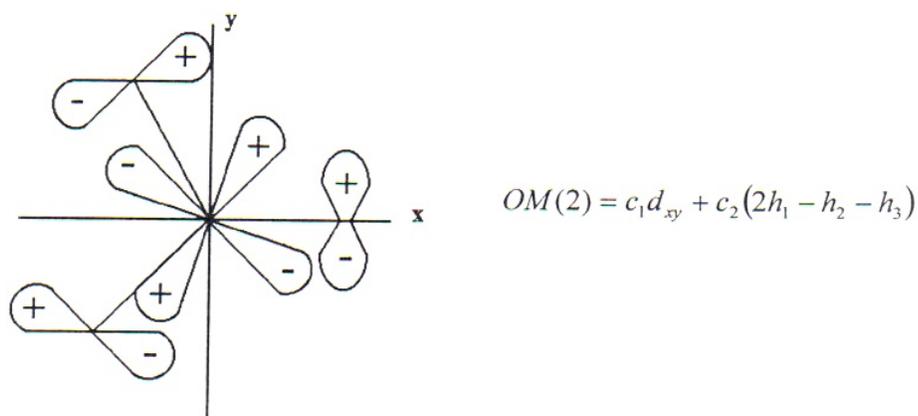
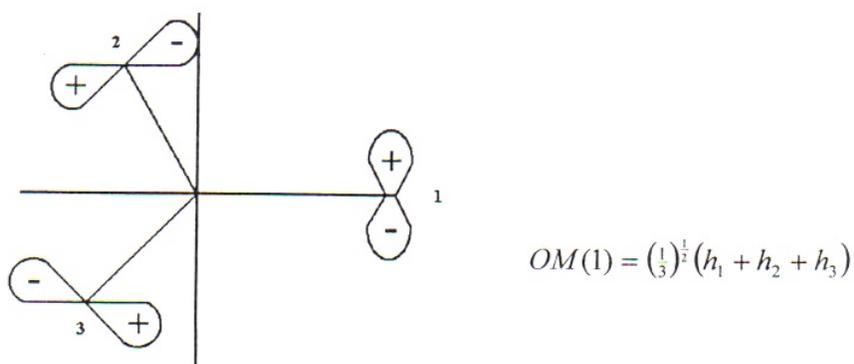
Consideremos, como ejemplo, el caso de la molécula triangular. Aceptando que el plano molecular es el xy , el sistema sigma ocupó los OA s , p_x , p_y del átomo central. Nos queda todavía el OA p_z , y los OA d , para formar parte de un posible sistema pi. Cada ligando, por su parte, aportó un OA p , perpendiculares al anterior, son aptos entonces para formar parte del sistema pi. En los OA pi de los ligandos podemos distinguir dos conjuntos:

- El constituido por aquellos perpendiculares al esqueleto sigma y en el mismo plano de la molécula.
- Los perpendiculares, tanto al esqueleto sigma como al plano molecular. Al primer conjunto lo denominamos **sistema pi horizontal**, y el segundo el **sistema pi vertical**.

Al igual que las funciones de simetría sigma, las combinaciones lineales de los OA pi de los ligandos son de la forma general:

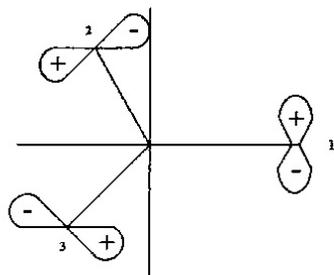
$$\begin{aligned}\phi_1 &= \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 \\ \phi_2 &= 2\pi_1 - \pi_2 - \pi_3 \\ \phi_3 &= \pi_2 - \pi_3\end{aligned}\quad (2.48)$$

Estas combinaciones (que se presentan sin normalizar) son válidas, tanto para el sistema pi horizontal como el vertical. Las siguientes Figuras ilustran el sistema pi horizontal en la molécula Triangular:

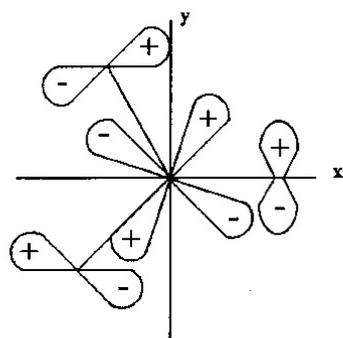


(no enlazantes. No hay OA central con simetría adecuada)

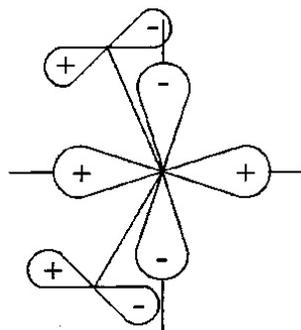
Para el sistema pi vertical tenemos



$$OM(1) = c_1 p_z + c_2 (v_1 + v_2 + v_3)$$



$$OM(2) = c_1 d_{xy} + c_2 (2v_1 + v_2 + v_3)$$



$$OM(3) = c_1 d_{yz} + c_2 (v_2 - v_3)$$

Capítulo 3

Teoría de Campo Cristalino y Aplicación a Compuestos de Coordinación

3.1. Introducción

la teoría de campo cristalino y sus aplicaciones a compuestos de coordinación de los metales de transición; lantanidos, actinidos y curidos es analizada en cierto detalle en el presente texto. La discusión será focalizada a compuestos de coordinación de los metales de transición, los cuales presentan como característica fundamental capas de orbitales tipo d incompletas. Extensiones de esta teoría a iones complejos de los lantánidos, actinidos y curidos resulta ser directa, no obstante la necesaria presencia de una complejidad matemática adicional.

La teoría del campo cristalino, es de carácter esencialmente electrostático y en consecuencia su aplicación natural debe ser para el caso de compuestos débilmente covalentes. En esta teoría, por definición simple, se suponen los ligandos como cargas efectivas del tipo $-Z_L e$ o como dipolos puntuales orientados a lo largo del eje internuclear metal-ligando. En este sentido, desde un punto de vista formal se excluye el recubrimiento de las densidades de carga metal-ligando y todos los otros efectos relacionados con el enlace.

En consecuencia a los supuestos básicos de esta teoría, esta vez estudiaremos el efecto del campo electrostático producido por los ligandos sobre las distribuciones electrónicas del metal central. En el caso de ligandos del tipo H_2O , NH_2 , OH^- , CN^- , ...etc., existen dos niveles de aproximación: (A) Suponer los ligandos como dipolos puntuales y (B) Suponer los ligandos como dipolos extendidos. Existen aplicaciones en la literatura que han considerado estas aproximaciones en lo que dice relación a la estimación de intensidades espectrales en compuestos de coordinación centrosimétricos de los metales de transición. Resulta evidente las limitaciones de la teoría de campo cristalino, en el tratamiento de complejos inorgánicos covalentes, ya sea con ligandos monoatómicos o poliatómicos. Para estos sistemas, se escoge una teoría de orbitales moleculares autoconsistentes del tipo Hartree-Fock, la cual es sin lugar a dudas más correcta desde un punto de vista físico.

No obstante, lo señalado anteriormente, es deseable a esta altura de la discusión recordar las limitaciones

de la mecánica cuántica en el tratamiento de sistemas polielectrónicos. En efecto la imposibilidad de obtener soluciones analíticas para la ecuación de Schrödinger nos obliga a adoptar modelos aproximados de resolución de N-cuerpos. Por cierto, la inclusión en nuestros modelos de cálculo de todos los términos que den cuenta de correcciones no relativistas, relativistas y efectos debidos a campos externos (ya sea de origen eléctrico y magnético) nos conducirá inevitablemente, a un problema matemático formidable, cuyas soluciones aproximadas solo pueden ser obtenidas, una vez realizada una serie de importantes simplificaciones (recurriendo a razonamientos físicos y químicos). En muchos casos, estas generalizaciones físicas nos conducen a la incorporación de una cantidad importante de parámetros a ser determinados a través de un procedimiento de optimización matemático, en el cual y por lo general se utiliza como criterio de convergencia la minimización del error medio, entre las energías calculadas y las observadas experimentalmente.

Por cierto, la práctica nos indica que para agregados moleculares de interés, sólo en casos muy excepcionales se dispondrá de un conjunto completo de observables. sólo en estos casos, tiene sentido la incorporación al hamiltoniano de una serie de términos capaces de dar cuenta de todos aquellos aspectos formales que nos interesa incorporar en nuestros modelos. En caso contrario, es preferible usar un modelo simple asociado con parámetros perfectamente definidos, los cuales pueden ser obtenidos a través de un modelo semi-empírico. En resumen, cuando se utiliza un modelo simple para describir una propiedad física (observable) del sistema, esto no significa el desconocimiento de otros aspectos físicos formales que deben contribuir a la determinación de esta propiedad. Muy por el contrario, sólo significa que se conoce perfectamente las limitaciones del método de cálculo y existe un acabado conocimiento de la información experimental.

3.2. Teoría de Campo Cristalino

En su formulación más simple, se suponen los ligandos (L) como cargas puntuales efectivas rodeando en alguna disposición general dada, la distribución electrónica del metal central. Bajos estas condiciones, el metal central (M) está sometido a la acción de un campo eléctrico debido a los ligandos.

En la teoría del campo cristalino, este campo se supone de carácter Coulombico, es decir:

$$V = \sum_L V_{LM}, \text{ donde } V_{LM} = \sum_{i(M),j(L)} \left\{ \frac{e_i(M) e_j(L)}{r_{ij}} \right\} \quad (3.1)$$

de donde $r_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2$ y se desprende que la densidad electrónica en el metal central (M) puede en primer orden de aproximación ser considerada como un colectivo de cargas electrostáticas $e_i(M)$. De la electrostática, sabemos que el potencial eléctrico debido a una distribución discreta de cargas en un punto P del espacio, da origen a una serie de multipolos eléctricos; tales como la carga total Q , dipolo eléctrico, cuadrupolos eléctricos, octupolos eléctricos, hexadecapolos eléctricos, ..., etc. En efecto, sea V la energía potencial debida a una distribución discreta de cargas $\{e_i\}$ en un punto P del espacio (supondremos en P una carga puntual $+e$). Bajo estas condiciones, es inmediato obtener :

$$\begin{aligned} \frac{V}{e} &= \sum_i \left\{ \frac{e_i}{|R - r_i|} \right\} = \sum_i \left| \frac{e_i}{\sqrt{R^2 + r_i^2 - 2(r_i \cdot R)}} \right| \\ &= \sum_i \sum_n \left[\frac{e_i r_i^n}{R^{n+1}} \right] P_n(\cos \theta_i) = \sum_i \left[\frac{e_i}{R} + \left(\frac{e_i r_i}{R^2} \right) \cos \theta_i + \frac{1}{2} \left(\frac{e_i r_i^2}{R^3} \right) (3 \cos^2 \theta_i - 1) + \dots \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

es decir, obtenemos términos correspondientes a multipolo de diversos órdenes: para $n = 0$, carga puntual $Q = \sum_i e_i$, para $n = 1$ dipolo eléctrico, para $n = 2$ cuadrupolo eléctrico, para $n = 3$ octupolo eléctrico, para $n = 4$ hexadecapolo eléctrico, ..., etc. Los multipolos eléctricos, correspondientes al metal central, en esta aproximación la distribución discreta de cargas, los designaremos por 2^n .

De esta forma, el potencial de interacción metal-ligandos (estos últimos supuestos como cargas efectivas), corresponden a una suma de términos Coulombicos de interacción del tipo: carga-carga, dipolo-carga, cuadrupolo-carga, octupolo-carga, hexadecapolo-carga, ..., etc.

Es evidente que en nuestra teoría los multipolo 2^n del metal central son considerados como multipolos puntuales. Existen aplicaciones en la literatura, en las cuales esta aproximación de multipolos puntuales ha sido levantada, considerándose multipolos extendidos. De particular interés han resultado en aplicaciones sobre intensidades espectrales en compuestos de coordinación, la utilización de multipolos extendidos. En este capítulo, no consideraremos esta aproximación por considerarla más allá de nuestros objetivos.

Retomaremos, el problema de interacción entre el metal central (M) y los ligandos supuestos como cargas efectivas ($-Z_L e$). Por cierto, en el caso más general de la interacción entre dos densidades discretas de cargas, la forma de energía potencial de interacción es más compleja y requiere de expresiones de mayor generalidad. Al respecto, una expansión bastante utilizada en la literatura es la debida a Carlson y Rushbrooke, en la cual este potencial general de interacción adopta la forma:

$$V_{LM} = \sum_{k_1 q_1} \sum_{k_2 q_2} T_{-(q_1+q_2)}^{(k_1+k_2)} [R_L, \theta_L, \phi_L] D_{q_1}^{k_1}(M) D_{q_2}^{k_2}(L) \quad (3.3)$$

donde los operadores de Garstang $D_q^k(\theta, \phi) = -er^k C_q^k(\theta, \phi)$, se definen en términos de los operadores de Slater $C_q^k(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta, \phi)$, siendo las funciones $Y_{kq}(\theta, \phi)$ las armónicas esféricas. En la expresión anterior, los términos del tipo T dan cuenta de la dependencia geométrica de la interacción. Se conocen como factores geométricos no simetrizados, y son evaluados a partir de la identidad:

$$T_{-(q_1+q_2)}^{(k_1+k_2)} [R_L, \theta_L, \phi_L] = (-1)^{q_1+1} R_L^{-(k_1+1)} [B_{k_1 q_2}^{q_1 q_2}]^{1/2} C_{-q}^k(\theta_L, \phi_L) \quad (3.4)$$

donde: $B_{k_1 q_2}^{q_1 q_2} = \frac{(k+q)!(k-q)!}{(k_1+q_1)!(k_1-q_1)!(k_2+q_2)!(k_2-q_2)!}$ en las expresiones anteriores: $k = k_1 + k_2$ y $q = q_1 + q_2$.

En el caso más simple, correspondiente a la aproximación de cargas puntuales efectivas para los ligandos, $k_2 = q_2 = 0$, y escribimos: $D_0^0(L) = +Z_L e$, siendo Z_L un parámetro a ser determinado a partir de la carga total sobre el agregado molecular. En efecto, para un ión complejo del tipo ML_n^q , escribimos: $\delta(M) + 6Z_L = q$, siendo $\delta(M)$ la carga sobre el ión metálico central y q la carga total sobre el complejo.

$$V_{LM} = Z_L e \sum_{k_1 q_1} G_{k_1 q_1}^{CF}(L) D_{q_1}^{k_1}(M) \quad (3.5)$$

donde, los factores geométricos de campo cristalino no simetrizados, son expresables de acuerdo a la identidad:

$$G_{k_1 q_1}^{CF}(L) = (-1)^{q_1+1} R_L^{-(k_1+1)} C_{-q_1}^{k_1}(\theta_L, \phi_L) \quad (3.6)$$

de modo que para un sistema del tipo ML_n^q , el potencial de campo cristalino adopta la forma:

$$V_{CF} = \sum_L Z_L e \sum_{k_1 q_1} G_{k_1 q_1}^{CF}(L) D_{q_1}^{k_1}(\theta_L, \phi_L) \quad (3.7)$$

La introducción de la simetría es de fundamental importancia, para la reducción de las matrices de energías en el caso de agregados moleculares.

En efecto, para iones complejos de los metales de transición en simetría octaédrica, los diversos multipolos del metal central (2^n con $n = 0, 1, 2, \dots$) se transforman en las diversas representaciones irreducibles del grupo octaédrico de acuerdo a la Tabla 6

Tabla 6: Reducción en el grupo O_h de multipolos simetrizados (2^n).

n	$\sum_i c_i \Gamma_i$
0	A_{1g}
1	T_{1u}
2	$E_g + T_{2g}$
3	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$
4	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
5	$E_u + T_{1u}(a) + T_{1u}(b) + T_{2u}$
6	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}(a) + T_{2g}(b)$

De esta forma, podemos escribir los multipolos eléctricos (2^n), en función de expresiones adaptadas por simetría en el grupo O_h . Al respecto, J.S. Griffith (The Theory of transition metal ions. Cambridge. University Press, 1961) informa un conjunto simetrizado de funciones, que resultan útiles, para los fines que se persiguen en este capítulo. Así, para $n = 0$, obtenemos $|A_{1g}a_1\rangle = |00\rangle = D_0^0$, de igual forma para $n = 1$, obtenemos las relaciones: $|T_1 + 1\rangle = D_1^1$, $|T_1 0\rangle = D_0^1$ y $|T_1 - 1\rangle = D_{-1}^1$, ..., etc. Introduzcamos las relaciones:

$$|\Gamma + 1\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}} (|\Gamma_x\rangle + i |\Gamma_y\rangle), \quad |\Gamma 0\rangle = i |\Gamma_z\rangle, \quad |\Gamma - 1\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|\Gamma_x\rangle - i |\Gamma_y\rangle) \quad (3.8)$$

para $\Gamma = T_1$ y T_2 . Es importante recalcar, a propósito de las tabulaciones de J.S. Griffith, que las funciones correspondientes a n impar son imaginarias, en cambio para n par las funciones tabuladas son reales. La simetrización del potencial de campo cristalino es de fundamental importancia, cuando se trabaja en el esquema de acoplamiento de campo fuerte (CF) y campo débil (CD), para lo cual adoptaremos como ejemplo la ruptura de la degeneración de los orbitales d por efecto de un campo cristalino de simetría octaédrica. Como sabemos, los cinco orbitales d en ausencia de campo (ión-libre) presenta una degeneración de orden cinco, es decir, constituyen un quintuplete degenerado. Del análisis de los contornos de probabilidades para los orbitales d y sus repulsiones electrostáticas con seis cargas negativas en disposición octaédrica con respecto del ión metálico central, los orbitales d se desdoblán en dos grupos, uno de los cuales corresponde a la pareja ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) y el otro al triplete degenerado (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}), ver figura 3.

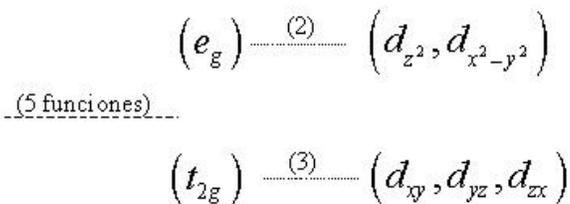


Figura 3: Ruptura de la degeneración de los orbitales d por efecto de un campo cristalino octaédrico $V(O_h)$

Por cierto y de acuerdo al Principio de Conservación de la Energía se satisfacen las siguientes relaciones: $3E(t_{2g}) + 2E(e_g) = 0$ y $E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta$, siendo Δ la separación energética entre los niveles e_g y t_{2g} , respectivamente. Al resolver estas ecuaciones obtenemos: $E(e_g) = +0,6\Delta$ y $E(t_{2g}) = -0,4\Delta$. Es costumbre en la literatura introducir, el parámetro $10Dq$, el cual es una medida de la intensidad del campo cristalino octaédrico. Este parámetro se define por medio de la relación:

$$Dq = \left(\frac{1}{6} \right) \left[\frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle_{dd}}{R_0^5} \right] \quad (3.9)$$

donde: $\langle r^4 \rangle_{dd} = \langle R_d | r^4 | R_d \rangle$ corresponde al valor de esperanza de r^4 entre dos funciones de onda radiales del tipo d . Adicionalmente, R_0 es usualmente identificado como la distancia de enlace catión-ligando. Finalmente Z se determina de acuerdo a la relación de cargas para el ión complejo. Estimaciones teóricas del $10Dq$, están condenadas al fracaso y deben ser por lo tanto descartadas. La naturaleza iónica del modelo, entre otros factores impide obtener valores razonables para Dq , a partir de las funciones teóricas del tipo Hartree-Fock, para la determinación de los valores de esperanza de r^4 entre dos orbitales d , en el caso de sistemas polielectrónicos.

Es por este motivo, que el valor de Dq es determinado a partir de las diferencias de energías observadas experimentalmente. Los valores Dq varían de acuerdo tres factores principales:

- (1) Aumentan a medida que se desciende en un grupo del sistema periódico.
- (2) Aumentan en la medida que aumenta la carga sobre el ión metálico central.
- (3) Aumentan de acuerdo a la serie estequiométrica de Tsuchida, de acuerdo a la siguiente tendencia:



donde: $(\text{enta})^{4-}$ corresponde al etilendiamina tetra acetato y (en) a la etilendiamina.

Así por ejemplo, para un catión d^1 la energía es $-0,4\Delta$, para un d^2 es $-0,8\Delta$ y para un d^3 corresponderá $-1,2\Delta$ (por cierto siguiendo el Principio de máxima multiplicidad de espín). Para un d^4 existen sin embargo

dos posibilidades: (A) Ubicar al cuarto electrón en el nivel superior e_g , resultando una energía $-0,6\Delta$ o en su defecto (B) aparearse a dos electrones en uno de los niveles t_{2g} , en este último caso la energía será: $-1,6\Delta$.

La situación (A) corresponde al caso de campo débil y en consecuencia (B) corresponde a la situación de campo fuerte. Por cierto, en la visión más simplista del problema, existen dos fenómenos competitivos: Por una parte, la energía requerida para aparearse a dos electrones que originalmente tienen el mismo espín y la barrera de energía que el sistema debe vencer para ubicar el cuarto electrón en el nivel de mayor energía e_g . Los esquemas de campo fuerte (CF) y campo débil (CD) corresponden a las situaciones extremas, de donde se deduce la existencia de un esquema intermedio conocido como acoplamiento de campo intermedio.

Ilustramos a continuación un esquema de cálculo de campo débil, en el cual la energía que se precisa para aparearse a dos electrones que originalmente tienen igual espín es superior a la intensidad del campo cristalino.

En este esquema de acoplamiento, escribimos el hamiltoniano del sistema molecular de acuerdo a la expresión:

$$H = \sum_i h_i^{eff} + \sum_{i < j} \left\{ \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} + \sum_i \xi(r_i) l_i \cdot s_i + V(O_h) \quad (3.10)$$

donde el potencial de campo cristalino no simetrizado $V(O_h)$ debe pertenecer a la representación irreducible totalmente simétrica del grupo, es decir, a A_{1g} . Para electrones de tipo d , el potencial involucra términos para $n = 0$ y $n = 4$. Por cierto para $n = 0$, obtenemos el término elástico $-\frac{6Ze^2}{R}$ y en consecuencia los términos de importancia se obtienen para $n = 4$, lo cual corresponde a una interacción tipo hexadecapolo-carga.

Un típico elemento de matriz, en la base funcional monolectrónica $\{|nlm_lsm_s\rangle\}$ frente al operador $V(O_h)$ adopta la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \langle nlm_lsm_s | V(O_h) | nlm'_lsm'_s \rangle &= \sum_L Z_L e \sum_{k_1 q_1} G_{k_1 q_1}^{CF}(L) \langle nlm_lsm_s | D_{q_1}^{k_1}(\theta_L, \phi_L) | nlm'_lsm'_s \rangle \\ &= -\delta_{m_s m'_s} e^2 \sum_L Z_L \sum_{k_1 q_1} G_{k_1 q_1}^{CF}(L) \langle r^{k_1} \rangle_{dd} \langle lm_l | C_{q_1}^{k_1}(M) | l'm'_l \rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

el elemento de matriz anterior es válido para configuraciones $(nl)^x$, siendo x el número de electrones en la configuración electrónica dada. Adicionalmente, una aplicación directa al teorema de Wigner-Eckart nos conduce a la identidad:

$$\langle lm_l | C_{q_1}^{k_1}(M) | lm'_l \rangle = (-1)^{l-m_l} \begin{bmatrix} l & k_1 & l \\ -m_l & q_1 & -m'_l \end{bmatrix} \langle l | | C^{k_1}(M) | | l \rangle \quad (3.12)$$

de donde obtenemos la restricción $q_1 = m_l - m'_l$ y los números cuánticos l , k_1 y l deben satisfacer la condición triangular $\Delta(lk_1l)$. Sin embargo como:

$$\langle lm_l | C_{q_1}^{k_1}(M) | lm'_l \rangle = c^k \langle lm_l | lm'_l \rangle \quad (3.13)$$

entonces existe una restricción adicional: $k_1 + 2l = \text{número par}$.

En resumen escribimos la identidad:

$$\begin{aligned} \langle nlm_lsm_s | V(O_h) | nlm'_lsm'_s \rangle &= \delta_{m_s m'_s} e^2 \sum_L Z_L \sum_{k_1 q_1} G_{k_1 q_1}^{CF}(L) \langle r^{k_1} \rangle_{dd} c^{k_1} \langle lm_l | lm'_l \rangle \delta_{q_1, m_l - m'_l} \\ &= \delta_{m_s m'_s} e^2 \sum_L Z_L \sum_{k_1} G_{k_1, m_l - m'_l}^{CF}(L) \langle r^{k_1} \rangle_{dd} c^{k_1} \langle lm_l | lm'_l \rangle \end{aligned} \quad (3.14)$$

Para ilustrar la aplicación de la expresión anterior, consideremos un ión complejo de la forma ML_6^q , en una disposición octaédrica regular.

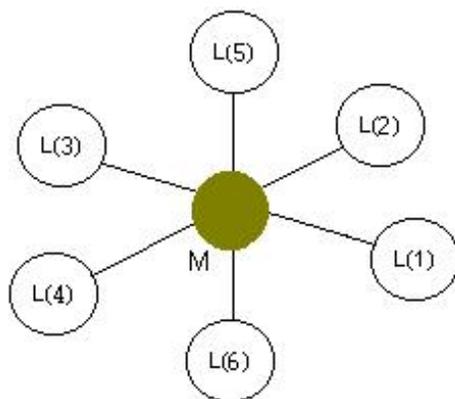


Figura 4: Complejo en disposición octaédrica regular

cuyas coordenadas en la configuración nuclear de equilibrio son:

$$\begin{array}{ll} L(1) [R_0, 0, 0] & L(2) [0, R_0, 0] \\ L(3) [-R_0, 0, 0] & L(4) [0, -R_0, 0] \\ L(5) [0, 0, R_0] & L(6) [0, 0, -R_0] \end{array}$$

Siendo R_0 la distancia de enlace metal ligando. En caso de $k_1 = 0$ es trivial obteniéndose el término $\frac{-6Ze^2}{R_0}$. Para situaciones $k_1 = 2$ y 4 , precisamos de los operadores de Racah $C_0^2(L)$ y $C_0^4(L)$, los cuales pueden ser consultados en las tablas proporcionadas por P.H. Butler (Point Group Symmetry Applications. Methods and Tables. Plenum Press, 1981).

Estos operadores toman la forma:

$$C_0^2(L) = \frac{1}{2} (3Z^2 - R^2) R^{-2} \quad \text{y} \quad C_0^4(L) = \frac{1}{8} (35Z^4 - 30Z^2R^2 + 3R^4) R^{-4} \quad (3.15)$$

de donde, para una configuración del tipo d^1 ($l = 2$ y $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$), la interacción correspondiente al orbital d_{z^2} toma la forma:

$$\begin{aligned} \langle n20 | V(O_h) | n20 \rangle &= -Ze^2 \sum_L \sum_{k_1} G_{k_1,0}^{CF}(L) c^{k_1} (20|20) \langle n2 | r^{k_1} | n2 \rangle \\ &= -Ze^2 \sum_L \left\{ G_{0,0}^{CF}(L) + \frac{2}{7} \langle r^2 \rangle_{dd} G_{2,0}^{CF}(L) + \frac{2}{7} \langle r^4 \rangle_{dd} G_{4,0}^{CF}(L) \right\} \\ &= \left(\frac{+6Ze^2}{R_0} \right) + \left(\frac{2}{7} \right) \langle r^4 \rangle_{dd} \left(\frac{7}{2} \right) \left(-\frac{1}{R_0^5} \right) = \left(\frac{+6Ze^2}{R_0} \right) + 6Dq \end{aligned} \quad (3.16)$$

es decir, excluyendo el término Coulombico elástico, obtenemos la energía $+0,6\Delta$, que es el valor correcto. De igual forma, se obtienen las energías de campo cristalino para las funciones restantes.

En efecto, para un valor dado del número cuántico principal n , en el caso de los orbitales tipo d , el valor del número cuántico secundario (azimutal) l es igual a dos, con lo cual $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ y por cierto para una configuración del tipo d^1 , $s = 1/2$ y $m_s = \pm 1/2$. Formalmente el operador correspondiente al potencial de

campo cristalino, es independiente del espín, en consecuencia un elemento de matriz general monoeléctrico de la forma:

$$\langle nlm_lsm_s | V(O_h) | nlm'_lsm'_s \rangle = \delta_{s,s'} \delta_{m_s,m'_s} \langle nlm_l | V(O_h) | nlm'_l \rangle \quad (3.17)$$

por cierto el elemento de matriz anterior es válido para una configuración electrónica del tipo $(nl)^x$. Hemos visto, el método de evaluación de los elementos de matriz $\langle lm_l | V(O_h) | lm'_l \rangle$, para un valor de n dado. De esta forma para configuraciones d^1 bajo la acción de un campo cristalino de simetría octaédrica, los elementos de matriz a evaluar son de la forma:

$$\langle 2m_l | V(O_h) | 2m'_l \rangle \quad (3.18)$$

con $m_l, m'_l = 0, \pm 1, \pm 2$, lo cual debe dar origen a una representación matricial de orden dos, cuya diagonalización producirá las energías de campo cristalino para la configuración electrónica d^1 bajo la acción de $V(O_h)$.

Definamos la base de funciones $\{|2m_l\rangle$, con $m_l = \pm 2, \pm 1, 0\}$ siguientes:

$$\zeta_1 = |22\rangle, \zeta_2 = |21\rangle, \zeta_3 = |20\rangle, \zeta_4 = |2-1\rangle, \zeta_5 = |2-2\rangle \quad (3.19)$$

de donde obtenemos los siguientes elementos de matriz no nulos:

$$\begin{aligned} \langle \zeta_1 | V(O_h) | \zeta_1 \rangle &= \left(\frac{6Ze^2}{R_0} \right) + Dq, & \langle \zeta_2 | V(O_h) | \zeta_2 \rangle &= \left(\frac{6Ze^2}{R_0} \right) - 4Dq \\ \langle \zeta_3 | V(O_h) | \zeta_3 \rangle &= \left(\frac{6Ze^2}{R_0} \right) + 6Dq, & \langle \zeta_4 | V(O_h) | \zeta_4 \rangle &= \left(\frac{6Ze^2}{R_0} \right) - 4Dq \\ \langle \zeta_5 | V(O_h) | \zeta_5 \rangle &= \left(\frac{6Ze^2}{R_0} \right) + Dq \end{aligned} \quad (3.20a)$$

los elementos no diagonales no nulos son:

$$\langle \zeta_1 | V(O_h) | \zeta_5 \rangle = \langle \zeta_5 | V(O_h) | \zeta_1 \rangle = +5Dq \quad (3.21)$$

con lo cual la representación matricial asociada al operador $V(O_h)$ en esta base de funciones es la que se indica a continuación:

	ζ_1	ζ_2	ζ_3	ζ_4	ζ_5
ζ_1	$+Dq$	0	0	0	$+5Dq$
ζ_2	0	$-4Dq$	0	0	0
ζ_3	0	0	$+6Dq$	0	0
ζ_4	0	0	0	$-4Dq$	0
ζ_5	$+5Dq$	0	0	0	Dq

en donde hemos omitido el término Coulombico de la diagonal principal $\left(\frac{6Ze^2}{R_0} \right)$, por cuanto sólo representa una constante aditiva, y adicionalmente sólo nos interesan las diferencias de energías entre niveles, para las cuales esta constante aditiva desaparece al tomar las diferencias. Por simple inspección de la matriz anterior, se observa que esta puede ser factorizada en tres matrices de orden uno y una submatriz de orden dos. Esta última corresponde a la pareja $\{\zeta_1, \zeta_5\}$, cuyos valores propios son $+6Dq$ y $-4Dq$, respectivamente.

De esta forma obtenemos los siguientes valores propios y funciones propias, en la Tabla 7.

Tabla 7: Funciones propias del operador $V(O_h)$ en la base $\{|2m_l\rangle\}$. En la tabulación se ha omitido el término Coulombico $\left(+\frac{Ze^2}{R_0}\right)$.

Valor Propio	Función Propia
$+6Dq$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(22\rangle + 2-2\rangle)$ $ 20\rangle$
$-4Dq$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(22\rangle - 2-2\rangle)$ $ 21\rangle$ $ 2-1\rangle$

En la tabla A-16 de J.S. Griffith, las funciones propias adaptadas por simetría correspondiente a una configuración d^1 en un campo de simetría octaédrico son las que se indican a continuación:

$$|E_g\theta\rangle = |20\rangle, \quad |E_g\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle + |2-2\rangle)$$

y para la representación irreducible tridimensional T_{2g} , las funciones son:

$$|T_{2g}1\rangle = |2-1\rangle, \quad |T_{2g}0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle - |2-2\rangle), \quad |T_{2g}-1\rangle = -|21\rangle$$

observe que Griffith usa el factor de fase -1 , para la componente -1 de la representación irreducible T_{2g} . Al pasar indiquemos que la elección de las fases de operadores y funciones propias es un problema de gran importancia en mecánica cuántica, por cuanto los observables deben ser necesariamente independiente de las funciones generadoras y fases.

Haciendo uso de las relaciones de transformación enunciadas en el texto, podemos obtener funciones de onda reales para los orbitales d . En efecto, es inmediato encontrar las relaciones:

$$|T_{2x}\rangle = +\frac{i}{\sqrt{2}}(|T_2+1\rangle - i|T_2-1\rangle), \quad |T_{2z}\rangle = -i|T_20\rangle, \quad |T_{2y}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|T_2+1\rangle + |T_2-1\rangle)$$

es decir, los orbitales d reales adoptan la forma:

$$|e\theta\rangle = |20\rangle, \quad |e\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle + |2-2\rangle), \quad |t_{2x}\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|21\rangle + |2-1\rangle)$$

$$|t_{2y}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|21\rangle - |2-1\rangle), \quad |t_{2z}\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}}(|22\rangle - |2-2\rangle)$$

de donde es inmediato darse cuenta que los valores propios de estas funciones reales frente al operador de campo cristalino son $+6Dq$ y $-4Dq$, para las funciones de las representaciones irreducibles E_g y T_{2g} , respectivamente.

Es interesante observar que el potencial de campo cristalino para un octaedro perfecto del tipo ML_6^q , puede ser escrito de acuerdo a la expresión:

$$V(O_h) = \left\{ B_4 \left[\frac{7}{2}C_0^4 + \frac{\sqrt{70}}{4}(C_4^4 + C_{-4}^4) \right] + B_6 \left[\frac{3}{4}C_0^6 - \frac{3\sqrt{14}}{8}(C_4^6 + C_{-4}^6) \right] + \dots \right\}$$

para electrones tipo d , la terminación es exacta hasta $k = 4$, sin embargo, para electrones tipo f , es preciso incluir operadores tipo Slater de orden seis. En la expresión anterior $B_4 = \frac{Ze^2r^4}{R_0^5}$ y $B_6 = \frac{Ze^2r^6}{R_0^7}$.

En efecto consideraremos el orbital $d_{z^2} = |20\rangle$, de donde obtenemos:

$$\langle 20|V(O_h)|20\rangle = \left(\frac{Ze^2\langle r^4\rangle_{dd}}{R_0^5}\right) \left(\frac{7}{2}\right) c^4 (20|20) = \left(\frac{Ze^2\langle r^4\rangle_{dd}}{R_0^5}\right) = 6Dq$$

en conformidad con nuestros resultados anteriores.

Procedamos a continuación a generalizar estos resultados al caso de sistemas polielectrónicos, derivados de configuraciones electrónicas del tipo $(nl)^x$. Para estos efectos, escribamos las funciones de los operadores de momentum angular total (J^2, J_z) de la forma: $\{|\alpha(LS)JM\rangle\}$ donde α denota un número cuántico adicional, necesario para especificar estos estados.

Por cierto, estos estados pueden ser clasificados de acuerdo a las distintas representaciones irreducibles del grupo al cual pertenece el agregado.

De esta forma, escribamos los estados simetrizados de la siguiente forma:

$$|(LSJ)\Gamma\gamma k\rangle = \sum_M |\alpha(LS)JM\rangle \langle \alpha(LS)JM|(LSJ)\Gamma\gamma k\rangle = \sum_M C(\alpha JM | \Gamma\gamma k) |\alpha(LS)JM\rangle$$

donde los coeficientes $C(\alpha JM | \Gamma\gamma k)$ se encuentran tabulados en la Tabla A-19 de J.S. Griffith. De la identidad anterior, deducimos que las funciones adaptadas por simetría $\{|(LSJ)\Gamma\gamma k\rangle\}$ son expresables como combinaciones lineales de las funciones propias de los operadores (J^2, J_z). A continuación consideremos la evaluación de un elemento matricial típico, entre estos estados adaptados por simetría y el operador de campo cristalino.

Recordemos que el operador $V(O_h)$ es independiente de espín, de modo que solo es capaz de conectar estados de la misma multiplicidad de espín.

$$\begin{aligned} \langle (LSJ)\Gamma\gamma k|V(O_h)|L'SJ'\Gamma\gamma 1\rangle = \\ \sum_M \sum_{M'} C^*(\alpha JM | \Gamma\gamma k) C(\beta J'M'|\Gamma\gamma 1) \langle \alpha(LS)JM|V(O_h)|\beta(L'S)J'M\rangle \end{aligned}$$

donde: $V(O_h) = \sum_L Z_L e \sum_{k_1 q_1} G_{k_1 q_1}^{CF}(L) D_{q_1}^{k_1}(M) = -\sum_L Z_L e^2 \sum_{k_1 q_1} r^{k_1} G_{k_1 q_1}^{CF}(L) C_{q_1}^{k_1}(M)$, obtenemos la identidad:

$$\begin{aligned} \langle \alpha(LS)JM|V(O_h)|\beta(L'S)J'M'\rangle = \\ = -\sum_L Z_L e^2 \sum_{k_1 q_1} \langle r^{k_1} \rangle G_{k_1 q_1}^{CF}(L) \langle \alpha(LS)JM|C_{q_1}^{k_1}(M)|\beta(L'S)J'M'\rangle \\ = -\sum_L Z_L e^2 \sum_{k_1 q_1} \langle r^{k_1} \rangle G_{k_1 q_1}^{CF}(L) (-1)^{J-M} \begin{bmatrix} J & k_1 & J' \\ -M & q_1 & M' \end{bmatrix} \langle \alpha(LS)J||C^{k_1}||\beta(L'S)J'\rangle \\ = -\sum_L Z_L e^2 \sum_{k_1} \langle r^{k_1} \rangle G_{k_1, M-M'}^{CF}(L) (-1)^{J-M} \begin{bmatrix} J & k_1 & J' \\ -M & M-M' & M' \end{bmatrix} \langle \alpha(LS)J||C^{k_1}||\beta(L'S)J'\rangle \end{aligned}$$

con estos resultados podemos escribir la identidad general:

$$\langle (LSJ)\Gamma k|V(O_h)|L'SJ'\Gamma\gamma 1\rangle = -Z_L e^2 \sum_{k_1} \langle r^{k_1} \rangle \mathbb{Z}_{(k_1)}^\Gamma [J | J'] \langle \alpha(LS)J||C^{k_1}||\beta(L'S)J'\rangle$$

donde los coeficientes $\mathbb{Z}_{(k_1)}^\Gamma [J | J']$ están dados por las identidades:

$$\begin{aligned} & \mathbb{Z}_{(k_1)}^\Gamma [J | J'] = \\ & = \sum_L \sum_{M, M'} C^* (\alpha J M | \Gamma \gamma k) C (\beta J' M' | \Gamma \gamma 1) G_{k_1, M-M'}^{CF} (L) (-1)^{J-M} \begin{bmatrix} J & k_1 & J' \\ -M & M-M' & M' \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Es posible demostrar que los valores de los coeficientes $\mathbb{Z}_{(k_1)}^\Gamma [J | J']$ son idénticos para las distintas componentes γ de la representación irreducible Γ del grupo de simetría. Adicionalmente, los elementos reducidos que aparecen en la evaluación de estos elementos de matriz, pueden ser estimados a partir de la relación general derivada por Racah. En efecto escribimos la relación:

$$\langle (j_1 j_2) J | T^k | (j'_1 j'_2) J' \rangle = (-1)^{j_2+k+j'_1+J} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} j_1 & J & j_2 \\ J' & j'_1 & k \end{Bmatrix} \langle j_1 | T^k | j'_1 \rangle$$

de modo que en nuestro caso tenemos la identidad:

$$\langle (LS) J | C^{k_1} | (L'S) J' \rangle = (-1)^{S+k+L'+J} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k_1 \end{Bmatrix} \langle L | T^k | L' \rangle$$

Para configuraciones del tipo l^n , los elementos de matriz reducidos del miembro de la derecha de la expresión anterior se pueden expresar como se indican a continuación:

$$\begin{aligned} \langle l^n \alpha (LS) | C^{k_1} | l^n \beta (L'S) \rangle & = n \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \langle l | C^{k_1} | l \rangle \sum_{\bar{\alpha} \bar{L} \bar{S}} (-1)^{\bar{L}+l+L+k_1} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} L & L' & l \\ l & l & \bar{L} \end{Bmatrix} \langle l^n (\alpha LS) | \{ | l^{n-1} (\bar{\alpha} \bar{L} \bar{S}), l \rangle \langle l^{n-1} (\bar{\alpha} \bar{L} \bar{S}), l | \} | l^n (\beta L'S) \rangle \end{aligned}$$

donde los coeficientes de parentesco fraccionario se encuentran tabulados en las tablas de Nielson y Koster, para configuraciones del tipo p^n , d^n y f^n .

Finalmente, el elemento de matriz reducido monoeléctrico $\langle l | C^{k_1} | l \rangle$ se puede obtener a partir de la siguiente relación:

$$\langle l | C^{k_1} | l \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{Bmatrix} l & k_1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}$$

Algunas relaciones de simetría importantes son:

$$(A) \mathbb{Z}_{(k_1)}^\Gamma [J | J'] = (-1)^{k_1+J+J'} \mathbb{Z}_{(k_1)}^\Gamma [J' | J]$$

$$(B) \langle l^n \alpha (LS) J | C^{k_1} | l^n \beta (L'S) J' \rangle = (-1)^{J-J'} \langle l^n \beta (L'S) J' | C^{k_1} | l^n \alpha (LS) J \rangle$$

El álgebra desarrollada a lo largo de este capítulo nos permitirá hacer uso de la teoría de campo cristalino, en el caso de compuestos de coordinación. Hemos escogido el grupo octaédrico como base para nuestros estudios, sin embargo, generalizaciones de este formalismo a complejos de menores simetrías son posibles utilizando los conceptos de cadenas de grupos y subgrupos, y aplicaciones del método de tensores irreducibles.

Bibliografía

- [1] Átomos y Moléculas. R. Acevedo. Editorial Cyvitas Comunicaciones S.A., 1996
- [2] Introduction to ligand Field Theory. C.J. Ballhausen. McGraw-Hill Book Co. INC., 1962.
- [3] Quantum Chemistry. An Introduction. R.L. Flurry Jr. Prentice Hall, INC. Englewood Cliffs N.Y. 1983
- [4] Symmetry Principles and Magnetic Symmetry in Solid State Physics. S.J. Joshua. Adam Hilger. Bristol, Philadelphia and New York, 1991.
- [5] Chemical Applications of Group Theory. F.A. Cotton. Interscience Publishers. John Wiley and Sons, INC., 1963
- [6] Físico-Química. I^{ra} Levine. McGraw-Hill, 1996
- [7] Fundamentos de la Ciencia de los Materiales. W.F. Smith. McGraw-Hill, 1998
- [8] Química Inorgánica Avanzada, F.A. Cotton y G. Wilkinson. Editorial Limusa-Wiley, S.A, 1996
- [9] Química. R. Chang. McGraw-Hill, 1998
- [10] Crystalline Symmetries. An Informal Mathematical Introduction. M. Senechal, Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New York, 1990
- [11] Optics. M.V. Klein and T.E. Furtak. John Wiley and Sons, INC, 1986
- [12] The Physics of Phonons. G.P. Sricarava. Adam Hilger. Bristol, Philadelphia and New York, 1990