

Orbitales moleculares I

Introducción a la Teoría de orbitales moleculares. Aplicación a moléculas homonucleares sencillas.

La teoría de orbitales moleculares (OM) para describir un enlace covalente nace unida a la de orbitales atómicos (OA), y con su misma filosofía. Es elaborada por Hund, Lennart-Jones y Mulliken, entre 1928 y 1932.

La función de onda que representa al OM, a partir de la cual se determina su energía, se puede calcular de muchas maneras pero la más general se obtiene por combinación lineal de sus orbitales atómicos (CLOA), o sea por suma o resta de las funciones atómicas (idea de Mulliken), dado que al aproximarse los OA de un átomo X a los de otro igual y superponerse, los electrones están controlados por la interacción nuclear de uno u otro núcleo la mayoría del tiempo. La suma produce los OM enlazantes (OME), mientras que la resta da lugar a los OM antienlazantes (OMAE). Ahora bien para realizarla deberán cumplirse los requisitos inherentes a toda la teoría cuántica del enlace covalente: superposición de los OA de energía y simetría semejante, así como los característicos de la teoría atómica: Principio de Exclusión de Pauli y leyes de Hund.

Los OA, venían caracterizados por dos números cuánticos n y l , que determinaba su forma ($l=0$, OA s, $l=1$ OA p, $l=2$ OA d). En los OM, se conservan los números cuánticos n y l que corresponden a las funciones atómicas que se combinan, incrementado en el número cuántico λ característico del OM, que cuantifica el momento angular molecular respecto al eje de enlace de la molécula, y que también determina la forma, debiendo tomar valores equivalentes al módulo de los que tomaba m como se aprecia en la tabla siguiente. La comparación entre los números cuánticos atómicos de los electrones de X y moleculares de X_2 , implica:

X					X_2			
n	l	m	OA	Nºe	λ	OM	NºeE	NºeAE
1	0	0	1s	2	0	σ	2	2
2	0	0	2s	2	0	σ	2	2
	1	1,0,-1	2p	6	0	σ	2	2
					1	π	4	4
3	0	0	3s	2	0	σ	2	2
	1	1,0,-1	3p	6	0	σ	2	2
					1	π	4	4
					2	π	4	4
	2	2,1,0,-1,-2	3d	10	0	σ	2	2
					1	π	4	4
2	δ	4	4					

Tabla 2.2.3.

En el caso de la molécula de hidrógeno (H_2), el CLOA de las ψ individuales produciría la función de onda molecular $\phi = a\psi_A \pm b\psi_B$, considerando los hidrógenos A y B, y a y b los coeficientes de participación de los respectivos ψ atómicos en la función de onda molecular, que en este caso serán iguales al serlo los OA. La suma produce el OM enlazante que se denominaría σ_{1s}^E y la resta, el antienlazante σ_{1s}^{AE} de mayor energía. En este caso los dos electrones 1s que la forman cubrirían el OM de menor energía, o sea el σ_{1s}^E que genéricamente se denomina con las siglas inglesas de HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía), mientras que el σ_{1s}^{AE} quedaría desocupado de electrones, y sería el LUMO (orbital molecular vacío de menor energía) (fig.1)

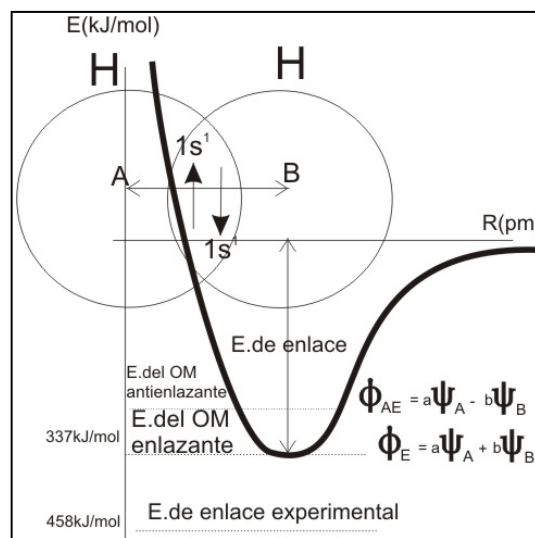


Fig.1

Los números cuánticos (n,l, λ, s) de los electrones en dicho OM, serían (1,0,0,½) y (1,0,0,-½), o sea siguiendo el Principio de Exclusión de Pauli, tendría capacidad para dos electrones (general para cada OM).

El nivel energético que proporcionaría el σ_{1s}^E sería de 337 kJ/mol, mejor que la obtenida a través de la TEV (Teoría del enlace de valencia) de 303kJ/mol, pero todavía lejos de su valor experimental, 458kJ/mol.

Representación de funciones de onda moleculares y densidades de probabilidad

Conocemos que para el átomo de hidrógeno $\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right) * \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} * e^{-\frac{Zr}{a_0}} = 0,56 * e^{-\left(\sqrt{((x-1)^2+y^2)}\right)}$

Teniendo en cuenta que Z (carga nuclear efectiva) =1

Y que el radio covalente experimental del H₂ es 37pm, y que por lo tanto la distancia entre las posiciones de los núcleos de H deberá ser 74pm, en función del radio de Bohr (53 pm) será 1,49 bohr. Por lo tanto las funciones de los OM a representar serán las combinaciones lineales :

$$0,56 \left(e^{-\left(\sqrt{((x-0,7)^2+y^2)}\right)} \pm e^{-\left(\sqrt{((x+0,7)^2+y^2)}\right)} \right)$$

distribuyendo los 1,49 bohr a un lado y a otro de la posición central

La suma proporcionará el OM F_{1s} enlazante y la resta el F_{1s} antienlazante

Las gráficas obtenidas de los OM y las curvas de nivel, serán fig 2,3,4 y 5, referidas como siempre a distancias bohr

Fig.2

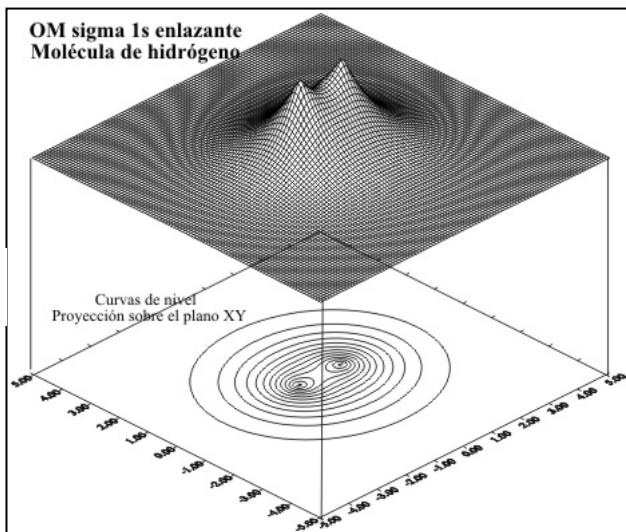


Fig.3

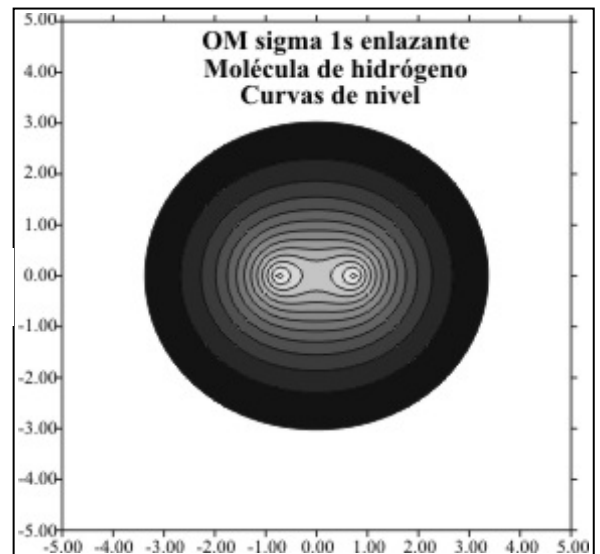


Fig.4

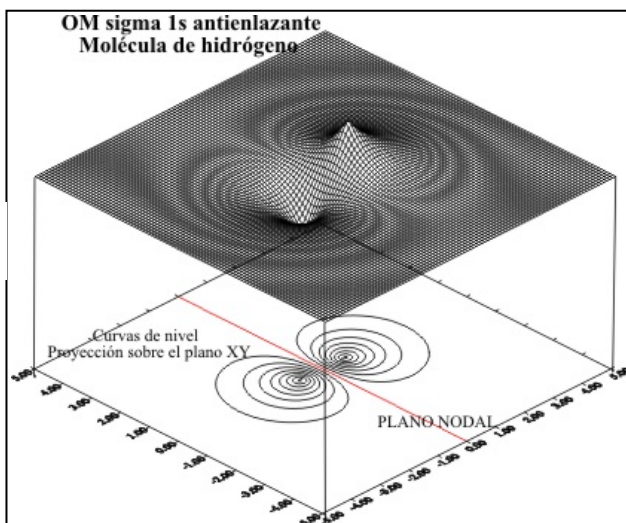
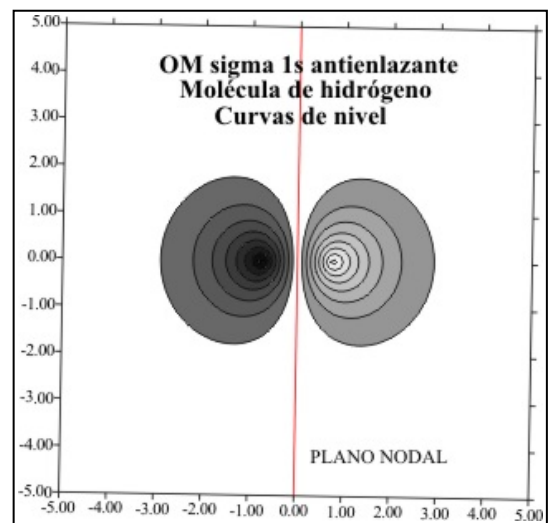


Fig.5



Si elevamos las funciones al cuadrado para determinar las densidades de probabilidad se obtienen las gráficas respectivas que como se aprecia difieren poco de la descripción de los OM (fig 6, 7, 8 y 9).

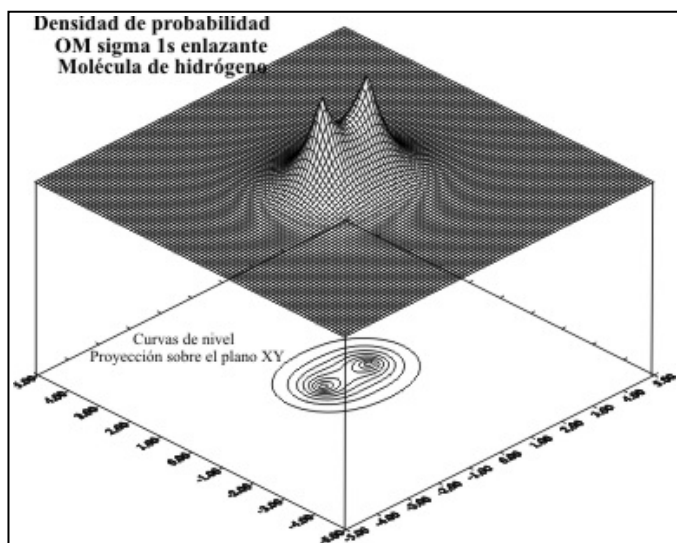


Fig.6

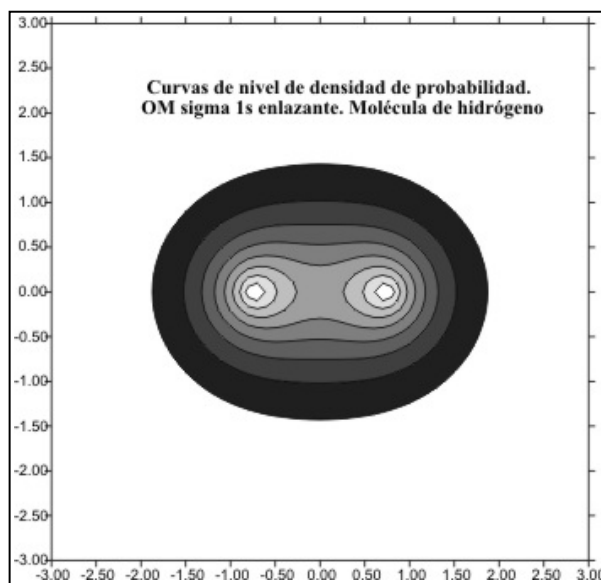


Fig.7

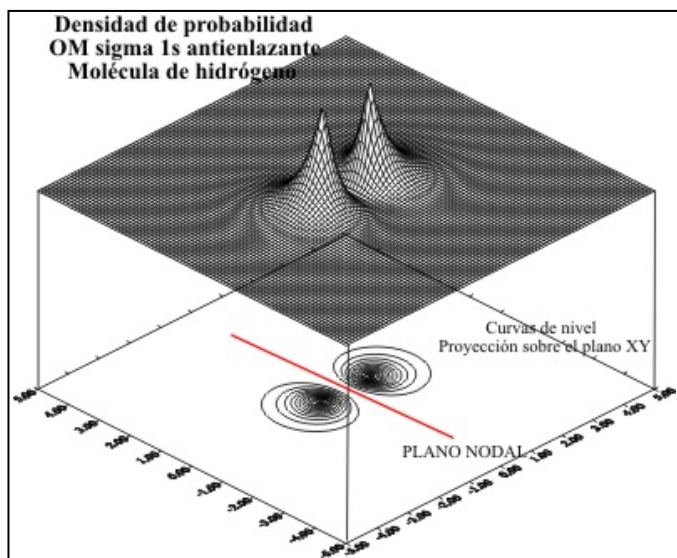


Fig.8

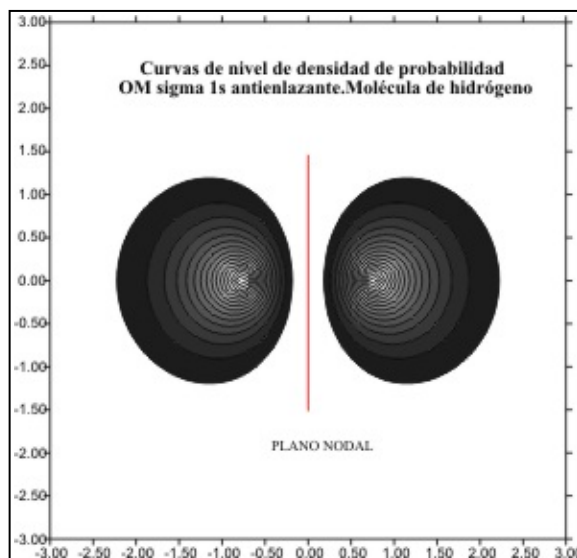


Fig.9

Tópicos de la descripción de OM

Es muy curiosa la descripción gráfica de los orbitales moleculares (OM) en los textos en Enseñanzas Medias. Al aplicar el método CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos), siempre se toman los orbitales atómicos hidrogenoides, aunque la molécula de hidrógeno no excitada no forme enlaces con combinaciones lineales superiores al 1s. Sin embargo en los dibujos apreciamos la forma de los orbitales moleculares F_{2s} , F_{2p} e incluso los B_{2p} propocionados por las combinaciones lineales de los OA del hidrógeno que son sólo teóricas e inexistentes en la práctica.

Este es el primer tópico que surge en los textos, el segundo es creer que los OM moleculares del mismo tipo tienen la misma forma o son aparentemente iguales.

En este trabajo vamos a comparar los OM, formados por combinaciones lineales de átomos no hidrogenoides, comparados con los hidrogenoides (que aparecen en los textos).

Si aplicamos todo lo anterior a la posible molécula de Li_2 , la función de onda atómica generalizada

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) * \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} * e^{-\frac{Z'r}{a_0}} =$$

vendría modificada no sólo por los valores de r (la distancia de separación aumenta) sino sobre todo por los de de Z' (carga nuclear efectiva), con lo cual el segundo factor ya no es 1 , como en el caso del H
Con lo que la combinación lineal para el Li_2 , de orbitales 1s, proporciona una función

$$0,56 * 1,48 \left(e^{-1,3 * (\sqrt{(x-2,53)^2 + y^2})} \pm e^{-1,3 * (\sqrt{((x+2,53)^2 + y^2)})} \right)$$

Si la elevamos al cuadrado para calcular la densidad de probabilidad y compararla con la del H, para estos mismos OA, se obtendrían las gráficas siguientes

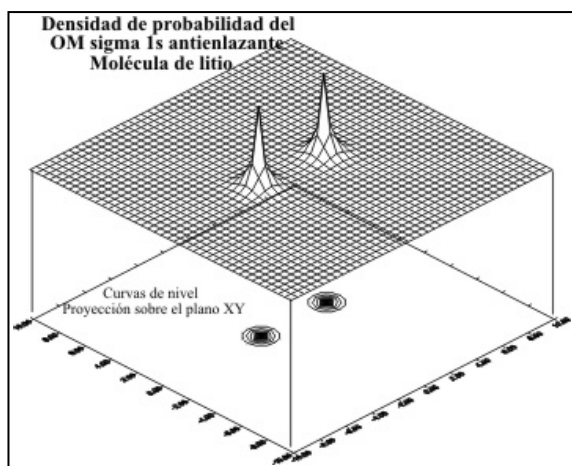


Fig.10

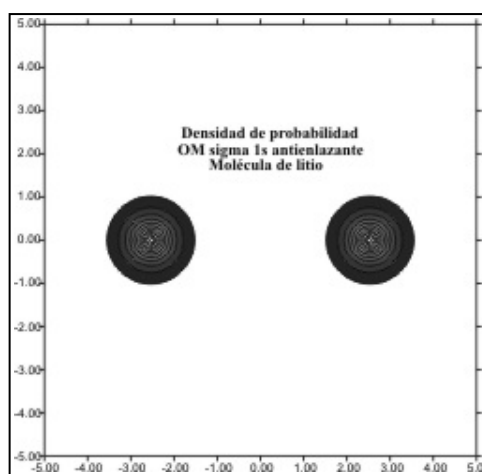


Fig.11

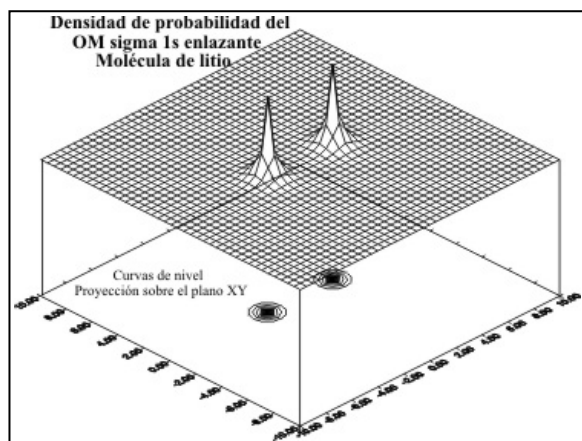


Fig.12

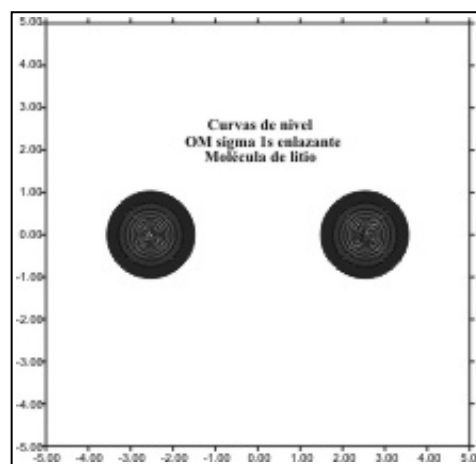


Fig.13

¿Qué significa esto?. Pues sencillamente que al fijar los núcleos de los átomos de Li, a la distancia internuclear experimental, los OA 1s, no superponen, y por lo tanto no se puede hacer la combinación lineal. Por eso al no existir esta, no hay enlace entre ellos; son OM no enlazantes. Si creemos que a lo mejor, al aumentar la carga nuclear efectiva y disminuir la distancia de enlace, avanzando hacia la

derecha en el sistema periódico a lo mejor conseguimos la combinación lineal, estamos equivocados, como puede verse al aplicar la teoría a la combinación lineal de las funciones 1s para la molécula de oxígeno (fig.14)

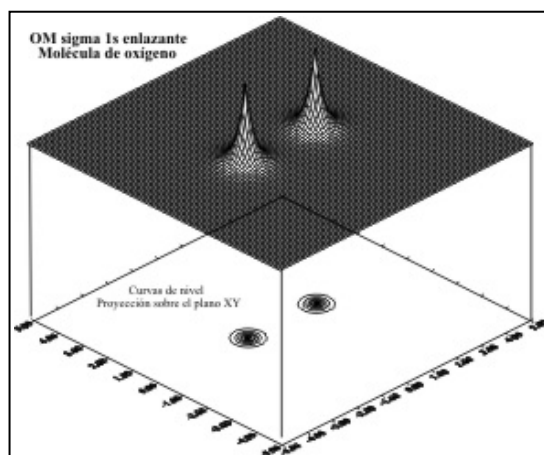


Fig.14

Esto ocurriría con todos los elementos del segundo período y por lo tanto con los demás.