

# Capítulo 9

## Moléculas con más de dos electrones.

### 9.1. Moléculas Diatómicas.

#### 9.1.1. Diatómicas homonucleares.

La configuración base.

Podemos emplear estos conceptos básicos para describir moléculas más complejas. Empezaremos con las moléculas diatómicas homonucleares. Como hicimos en el caso de  $H_2^+$ , utilizamos combinaciones lineales de orbitales atómicos para construir los orbitales moleculares.<sup>1</sup>

Recordemos la construcción de orbitales para  $H_2$ . Para  $R \rightarrow \infty$  cada átomo de hidrógeno está en el estado base, y por tanto solo hay un orbital atómico disponible, el  $1s$ . Con este orbital construimos el orbital molecular ligante

$$\sigma_g 1s = \phi_{1s}(a) + \phi_{1s}(b) \quad (9.1)$$

y el orbital molecular antiligante

$$\sigma_u^* 1s = \phi_{1s}(a) - \phi_{1s}(b) \quad (9.2)$$

En este punto nos detenemos a explicar la notación. En cada orbital se indica mediante una letra griega minúscula la proyección del momento angular

---

<sup>1</sup>Aquí es importante recalcar que los orbitales moleculares no tienen que ser combinaciones lineales de orbitales de los átomos constituyentes. La parte que es importante de la construcción es la simetría de los orbitales moleculares.

orbital respecto al eje internuclear seguida del orbital electrónico empleado en la construcción del orbital molecular. En analogía con los átomos se emplea la secuencia  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  para proyecciones  $m_\ell = 0, 1$  y  $2$  respectivamente. En nuestro caso los orbitales atómicos  $s$  tienen proyección igual a cero y por tanto los orbitales son  $\sigma$ . En el caso de diatómicas homonucleares se tiene simetría ante la inversión de coordenadas. El orbital ligante es par ante la inversión y por tanto lleva el subíndice  $g$  (del alemán *gerade* = *par*). El orbital antiligante es impar y lleva el subíndice  $u$  (*ungerade* = *impar*). Por último, a los orbitales antiligantes se les agrega el superíndice  $*$ .

La molécula  $H_2$  tiene dos electrones. En el estado base cada uno de los electrones puede ocupar el orbital ligante, siempre y cuando los dos tengan proyecciones opuestas de espín (para satisfacer el principio de exclusión de Pauli). La configuración base de la molécula  $H_2$  es por tanto

$$(\sigma_g 1s)^2 \quad (9.3)$$

Podemos extender el tratamiento a la molécula  $He_2$ . Nuevamente tenemos sólo el orbital atómico  $1s$  y por tanto los mismos orbitales moleculares que para  $H_2$ . Tenemos ahora 4 electrones. Dos de ellos pueden ocupar el orbital ligante, y los otros dos ocupan el orbital antiligante (con proyecciones de espín opuestas). Es un hecho que un orbital antiligante es más antiligante que ligante el orbital ligante. Esto es, el antiligante igual de ocupado que el ligante correspondiente disocia la molécula. Esto implica que la molécula  $He_2$  no es estable.

Seguimos la construcción de moléculas diatómicas homonucleares. El siguiente caso es  $Li_2$  con 6 electrones. Hay dos orbitales atómicos en litio, el  $1s$  y el  $2s$ . Con ellos podemos construir cuatro orbitales moleculares:  $\sigma_g 1s$ ,  $\sigma_u^* 1s$ ,  $\sigma_g 2s$  y  $\sigma_u^* 2s$ , cada uno con lugar para dos electrones. La configuración base de la molécula resulta de colocar los seis electrones en los orbitales más bajos y es:

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 \quad (9.4)$$

y da lugar a un estado ligado.

La siguiente molécula es  $Be_2$  con ocho electrones y los mismos orbitales moleculares que para  $Li_2$ . En este caso los llenamos todos con la configuración

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 \quad (9.5)$$

y como tenemos igual número de orbitales ligantes y antiligantes ocupados la molécula no es estable. Efectivamente, no es posible encontrar  $Be_2$  ligado por fuerzas de Coulomb en la naturaleza.

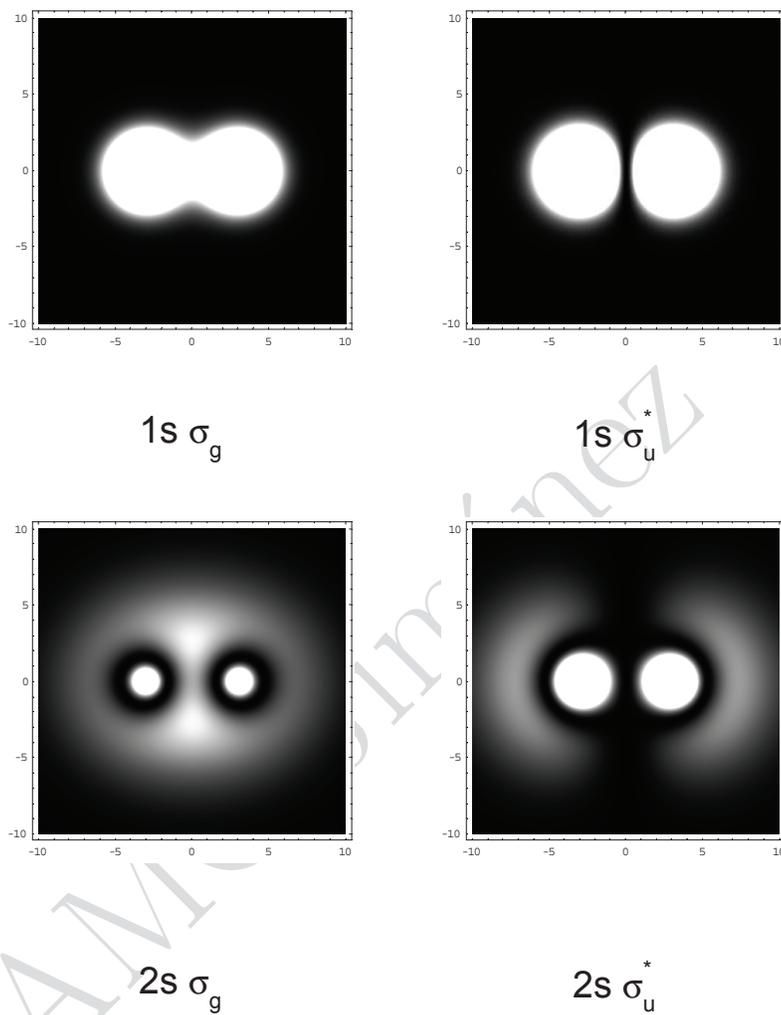


Figura 9.1: Orbitales moleculares que se construyen con los orbitales atómicos hidrogenoides  $1s$  y  $2s$ .

Llegamos ahora a  $B_2$ . El átomo aporta tres orbitales ocupados:  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$ . Sabemos construir los orbitales moleculares de orbitales atómicos  $s$ . Este ejemplo nos sirve para construir los orbitales moleculares que se originan en orbitales  $p$  atómicos. Si pensamos en los átomos separados inicialmente una distancia  $R \rightarrow \infty$  y los acercamos, vemos que el efecto de acercarlos a una  $R$  finita es que cada átomo induce una polarización en el otro. Esto es, un átomo produce un campo electrostático en el otro. Un campo electrostático produce un desdoblamiento de los niveles de energía de acuerdo al valor absoluto de su proyección de momento angular orbital  $|m_\ell|$  respecto al eje internuclear. En el caso de orbitales  $p$  hay dos valores absolutos de proyección posible:  $|m_\ell| = 0, 1$ . El orbital  $p_0$  tiene proyección  $|m_\ell| = 0$  y cualquier combinación lineal de los orbitales  $p_{-1}$  y  $p_1$  tienen proyección  $|m_\ell| = 1$ . Para moléculas se acostumbra emplear orbitales  $p$  orientados a lo largo de los ejes coordenados:  $p_z = p_0 \sim z/r$ ,  $p_x = (p_1 + p_{-1})/\sqrt{2} \sim x/r$  y  $p_y = (p_1 - p_{-1})/(i\sqrt{2}) \sim y/r$ . El orbital  $p_z$  tiene proyección 0 y los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  tienen ambos proyección  $|m_\ell| = 1$ . Veamos qué orbitales moleculares podemos construir con estos orbitales atómicos.

Los orbitales  $p_z$  tienen dos lóbulos, uno positivo y el otro negativo, a lo largo del eje  $z$ . Con los orbitales  $p_z$  centrados en los núcleos  $a$  y  $b$  podemos construir la combinación lineal:

$$\sigma_g p_z = p_z(a) - p_z(b) \quad (9.6)$$

que tiene los dos lóbulos del mismo signo encontrados entre los núcleos, y los dos lóbulos del signo opuesto apuntando hacia afuera de los núcleos. Este orbital es par respecto a la inversión de coordenadas. También podemos construir la combinación lineal

$$\sigma_u^* p_z = p_z(a) + p_z(b) \quad (9.7)$$

que tiene los dos orbitales alineados. Este orbital tiene lóbulos de signos opuestos entre los núcleos y por tanto un nodo en el centro y es antiligante. Este es un orbital molecular impar.

Los orbitales  $p_x$  o  $p_y$  tienen los lóbulos orientados en dirección perpendicular al eje internuclear. Ambos originarán orbitales moleculares  $\pi$  con la misma energía. Por consiguiente estos orbitales moleculares son doblemente degenerados. Con dos orbitales atómicos  $p_x$  podemos construir la combinación lineal

$$\pi_u p_x = p_x(a) + p_x(b) \quad (9.8)$$

que es un orbital molecular ligante ya que tiene mayor densidad electrónica entre los núcleos. También podemos construir la combinación lineal antiligante con nodo en el plano entre los núcleos

$$\pi_g p_x = p_x(a) - p_x(b) \quad (9.9)$$

Las combinaciones lineales correspondientes de orbitales  $p_y$  dan lugar a los otros orbitales moleculares  $\pi$ . En la figura 9.2 se muestra una representación pictórica de los orbitales moleculares que se construyen con orbitales  $p$ . Lóbulos de colores diferentes indican signos opuestos de la función de onda.

Falta determinar el orden de llenado de estos orbitales. Para el estado base de la molécula de boro los dos electrones se colocan en los orbitales  $\pi$ . La configuración base es:

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^2 \quad (9.10)$$

Los dos electrones ocupan orbitales degenerados y por tanto podemos escoger su proyección de espín. Las reglas de Hund indican que el estado de más baja energía se obtiene con los dos espines paralelos. El estado base de  $B_2$  es por tanto un triplete.

La molécula  $C_2$  llena con dos electrones más la capa  $\pi_u$ . Su configuración base es, por tanto:

$$C_2 : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 \quad (9.11)$$

En esta caso se tienen todas las subcapas hasta las  $\pi_u 2p$  llenas y el estado base es un singlete.

Para la configuración base de la molécula  $N_2$ , colocamos los dos electrones extra en los orbitales ligantes  $\sigma_g 2p_z$ . Se obtiene entonces:

$$N_2 : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 \quad (9.12)$$

Nitrógeno es una molécula de capas llenas para todos los orbitales ligantes  $2p$ . Esto explica en gran medida por qué nitrógeno molecular es muy inerte.

El orden de llenado se invierte con la siguiente diatómica homonuclear ( $O_2$ ). Los dos electrones extra ocupan los orbitales antiligantes degenerados  $\pi_g^* 2p$ , uno en el orbital con  $m_\ell = +1$  y el otro en el orbital con  $m_\ell = -1$ . De esta manera se pueden alinear sus espines y reducir su energía de repulsión, de acuerdo a las reglas de Hund.

$$O_2 : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2 \quad (9.13)$$

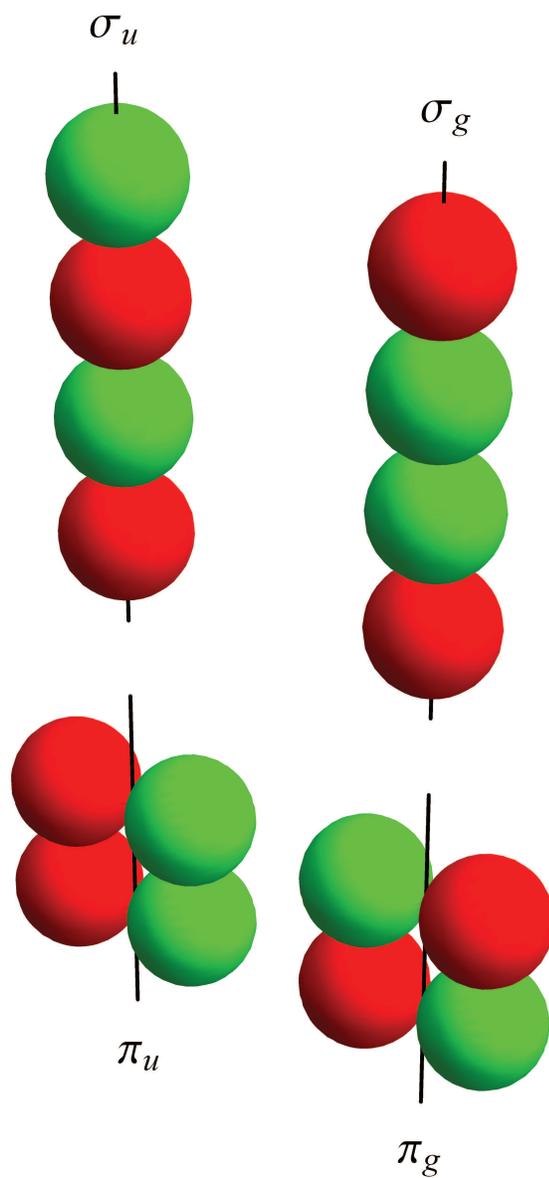


Figura 9.2: Orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\pi$  que se construyen con los orbitales atómicos hidrogenoides  $2p$ .

Notar que el orden de los orbitales  $2p$  cambia en comparación a  $C_2$  y  $N_2$ . Como con  $B_2$ , el hecho de tener dos electrones en los orbitales degenerados  $\pi 2p$  con espines alineados hace que el estado electrónico base de  $O_2$  tenga un espín electrónico  $S = 1$ . Oxígeno es entonces una molécula magnética.

Con flúor se llenan los dos orbitales no-apareados  $\pi_g^*$  y quedan por llenar los orbitales antiligantes  $\sigma_u^*$ .

$$F_2 : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^4 \quad (9.14)$$

Neón llena todos los orbitales moleculares que se construyen con orbitales atómicos  $2p$  y por tanto el dímero no existe en la naturaleza.

Al igual que con los átomos, es necesario especificar no solo la configuración base de una molécula, sino que hay que también establecer el término base. Se usa una notación similar a la de los átomos. Se coloca como superíndice izquierdo la multiplicidad, que es igual a  $2S + 1$ , donde  $S$  es el espín total. Todas las moléculas que hemos visto excepto  $B_2$  y  $O_2$  tienen  $S = 0$ . Por tanto todas las moléculas excepto estas dos dan lugar a singletes. La posibilidad de ocupar estados degenerados  $\pi$  en  $B_2$  y  $O_2$  maximizando espín hace que los términos base de estas moléculas sean tripletes ( $S = 1$ ). En cualquier caso la notación sigue con el valor de la proyección de momento angular orbital total respecto al eje internuclear. En todos los casos que hemos visto tenemos  $|M| = 0$ . Se utilizan letras griegas mayúsculas con la siguiente equivalencia:  $\Sigma$  para  $|M| = 0$ ,  $\Pi$  para  $|M| = 1$ ,  $\Delta$  para  $|M| = 2$ ,  $\Phi$  para  $|M| = 3$ , etc. Se utiliza un subíndice derecho  $g$  o  $u$  para indicar la paridad total, que es el producto de las paridades de cada orbital ocupado.

### Estados excitados.

Al orbital molecular ocupado de más alta energía se le llama HOMO (por las siglas en inglés, Highest Occupied Molecular Orbital). El siguiente orbital molecular es el más bajo desocupado y se le conoce como LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Así por ejemplo, en  $H_2$  el orbital  $\sigma_g 1s$  es el HOMO y el orbital  $\sigma_u^* 1s$  es el LUMO. Estados electrónicos excitados se obtienen de promover un electrón del HOMO. Usualmente esta excitación es al LUMO u orbitales superiores, pero también puede deberse a cambios en la proyección de espín que no implican cambio en el orbital. Para  $H_2$  algunos estados electrónicos son:

$$(\sigma_g 1s)^2 \ ^1\Sigma \text{ (estado base)}$$

$$\begin{aligned} & (\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)^3 \Sigma \\ & (\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)^1 \Sigma \end{aligned} \tag{9.15}$$

En el caso de oxígeno ( $O_2$ ) algunos estados electrónicos son

$$\begin{aligned} & (\pi_g^* 2p)^2 \ ^3\Sigma \text{ (estado base)} \\ & (\pi_g^* 2p)^2 \ ^1\Sigma \\ & (\pi_g^* 2p)^2 \ ^1\Delta \\ & (\pi_g^* 2p)(\sigma_u^* 2p) \ ^3\Pi \\ & (\pi_g^* 2p)(\sigma_u^* 2p) \ ^1\Pi \end{aligned} \tag{9.16}$$

También es importante considerar los estados electrónicos que resultan cuando uno de los átomos de la molécula está en un orbital excitado. No entraremos en más detalle aquí. Alguien interesado puede consultar la literatura especializada.

### Orbitales moleculares: el átomo unido.

Un enfoque diferente para la construcción de orbitales moleculares parte del concepto de átomo unido. En este caso se considera el límite  $R \rightarrow 0$  que resulta en un átomo con un núcleo de carga  $2Z$  y  $N$  electrones (para un sistema neutro  $2Z = N$ ). Sabemos ya cómo construir los orbitales de la configuración base de este "átomo unido" (por ejemplo en la aproximación Hartree-Fock). Tan pronto  $R$  deje de ser cero se presenta un desdoblamiento de la energía de los orbitales que depende del valor absoluto de la proyección de su momento angular  $m_\ell$  respecto al eje internuclear. Se designan los orbitales moleculares de acuerdo a este valor absoluto de la proyección de momento angular de acuerdo a la notación ya conocida:  $\sigma$  para  $m_\ell = 0$ ,  $\pi$  para  $|m_\ell| = 1$ ,  $\delta$  para  $|m_\ell| = 2$ , etc. Orbitales moleculares de la misma simetra se numeran en orden consecutivo ascendente como se muestra en el siguiente ejemplo,

Podemos aplicar este enfoque a  $N_2$ . En este caso  $Z = 7$  y tenemos 14 electrones. El átomo unido con  $2Z = 14$  es silicio. Su configuración base es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Los orbitales moleculares que estos orbitales atómicos generan son

$$\begin{aligned} & 1s \ 1\sigma_g(2) \\ & 2s \ 2\sigma_g(2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &2p \ 3\sigma_u(2) \\
 &2p \ 1\pi_u(4) \\
 &3s \ 4\sigma_g(2) \\
 &3p \ 5\sigma_u(2) \\
 &3p \ 2\pi_u(4)
 \end{aligned}
 \tag{9.17}$$

La configuración base en este esquema es  $1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 4\sigma_g^2 5\sigma_u^2$  que también da lugar a un término  $^1\Sigma_g$  (el término base no puede depender de si se empleó la base de átomos separados o átomo unido).

Debe de poderse establecer una correspondencia entre los orbitales moleculares en el esquema de átomo separados y en el esquema de átomo unido. En la figura 9.3 se muestra esta correspondencia. En el extremo izquierdo de tienen los orbitales moleculares que se obtienen del átomo unido y en el extremo derecho los orbitales moleculares de los átomos separados. Las líneas de guiones indican qué orbitales en un esquema corresponden a los orbitales en el otro.

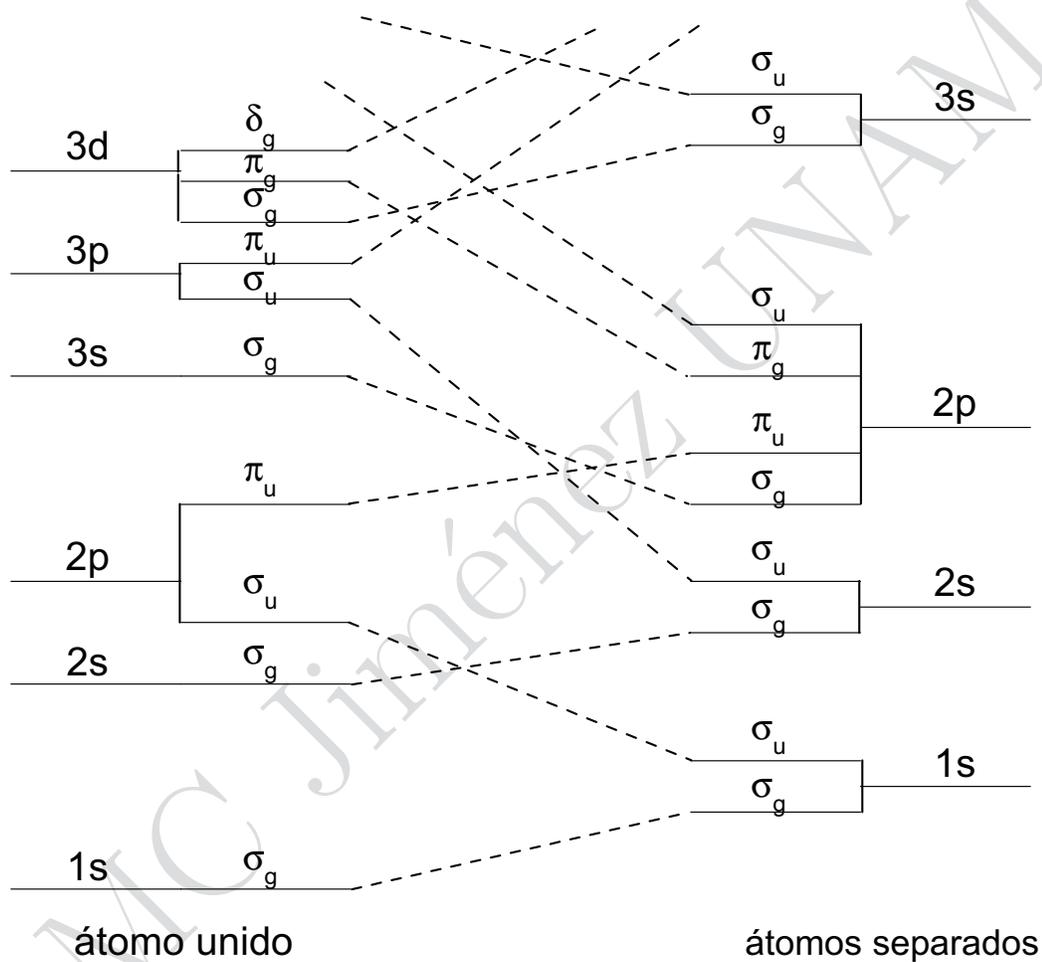
### 9.1.2. Diatómicas heteronucleares.

Consideremos ahora el caso de una molécula diatómica formada por dos átomos diferentes. Si los dos átomos componentes están en la misma fila de la tabla periódica podemos utilizar los orbitales moleculares que construimos para diatómicas homonucleares. Hay que tener cuidado, sin embargo, ya que en este caso la molécula no tiene simetría ante el intercambio de los núcleos y por tanto los subíndices  $u$  y  $g$  no se deben emplear.

Tomemos como ejemplo la molécula de  $CO$ . Carbono tiene 6 electrones y oxígeno 8. Cualquiera de los dos esquemas puede ser empleado para construir orbitales moleculares de diatómicas con núcleos diferentes. El átomo unido equivalente es silicio, como en el caso de  $N_2$ , y sus configuraciones base son las mismas. En el caso de átomos separados los orbitales en capas internas están todos totalmente ocupados y por tanto consideraremos sólo los orbitales de valencia de cada átomo. En  $CO$  los electrones de valencia son  $2p$  tanto en  $C$  como en  $O$ . Los orbitales moleculares que podemos construir son

$$\begin{aligned}
 p_z\sigma &= c_1\phi_C + c_2\phi_O \\
 p_z\sigma' &= -c_2\phi_C + c_1\phi_O
 \end{aligned}
 \tag{9.18}$$

Donde ahora  $|c_1| \neq |c_2|$ . Es de esperarse que la combinación lineal que da lugar al orbital molecular ligante sea aquella en el que el coeficiente del orbital



### Orbitales moleculares. Diatómica homonuclear

Figura 9.3: Correspondencia entre orbitales moleculares construidos en el esquema de átomo unido y el esquema de átomo separados.

atómico del átomo más electronegativo<sup>2</sup>, que en nuestro ejemplo es oxígeno. El orbital molecular antiligante es el que tiene la combinación lineal ortogonal y tiene el coeficiente de mayor valor absoluto en el orbital del átomo menos electronegativo.

Estudiemos ahora la construcción de orbitales moleculares a partir de combinaciones lineales de orbitales atómicos, pero ahora con átomos que ocupan posiciones arbitrarias en la tabla periódica. ¿Qué orbitales atómicos de cada átomo interactúan y por tanto dan lugar a orbitales moleculares? Consideremos la interacción entre los orbitales atómicos  $\phi_A$  (proveniente del átomo A) y  $\phi_B$  (proveniente del átomo B) debida al Hamiltoniano  $H$ . Queremos obtener el "mejor" orbital molecular  $\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$  en el sentido variacional. Las ecuaciones seculares en este caso son:

$$\begin{aligned} c_A(\alpha_A - \mathcal{E}) + c_B(\beta - \mathcal{E}S) &= 0 \\ c_A(\beta - \mathcal{E}S) + c_B(\alpha_B - \mathcal{E}) &= 0 \end{aligned} \quad (9.19)$$

Nótese que ahora los elementos de matriz diagonales son diferentes para el átomo A y el átomo B. La ecuación característica de este sistema es

$$(\alpha_A - \mathcal{E})(\alpha_B - \mathcal{E}) - (\beta - \mathcal{E}S)^2 = 0 \quad (9.20)$$

que da lugar a los eigenvalores de energía:

$$\mathcal{E}_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B - 2S\beta \pm \sqrt{(\alpha_B + \alpha_A - 2S\beta)^2 - 4(1 - S^2)(\alpha_A\alpha_B - \beta^2)}}{2(1 - S^2)} \quad (9.21)$$

El resultado de este cálculo en los niveles de energía se acostumbra representar de manera gráfica como se indica en la figura 9.4 Para entender el papel que juegan el traslape y  $\beta$  conviene cambiar ligeramente la notación. Colocamos el origen de energía en uno de los valores diagonales, esto es hacemos  $\alpha_A = 0$ . Llamámos  $\alpha_B = \Delta$  al valor de la energía no perturbado del otro orbital. Por tanto  $\Delta \neq 0$ . Por último escribimos el término que perturba los orbitales  $\beta = x\Delta$ . Con estos nuevos parámetros las energías de los orbitales son

$$\chi_{\pm} = \frac{\mathcal{E}_{\pm}}{\Delta} = \frac{1 - 2Sx \pm \sqrt{1 - 4Sx + 4x^2}}{2(1 - S^2)} \quad (9.22)$$

<sup>2</sup>La electronegatividad se refiere a la capacidad de un átomo de aceptar electrones.

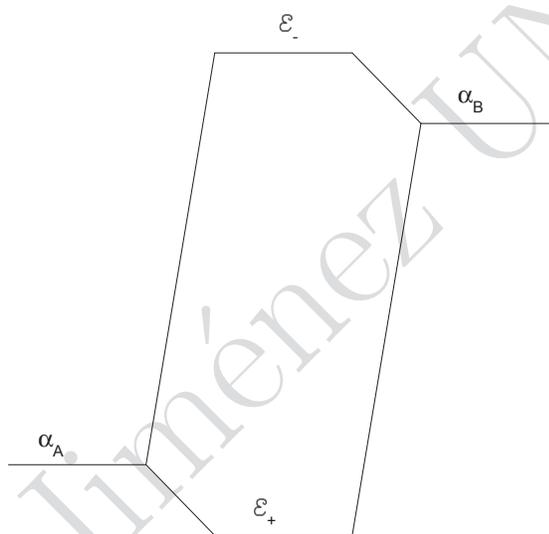


Figura 9.4: Niveles de energía de orbitales moleculares en una molécula heteronuclear.

y los coeficientes de mezcla son

$$\begin{aligned} c_{A\pm} &= \frac{x - \chi_{\pm}S}{\sqrt{\chi_{\pm}^2(1 + S^2) - 2\chi_{\pm}Sx + x^2}} \\ c_{B\pm} &= \frac{\chi_{\pm}}{\sqrt{\chi_{\pm}^2(1 + S^2) - 2\chi_{\pm}Sx + x^2}} \end{aligned} \quad (9.23)$$

Podemos pensar que una medida de la interacción entre estos orbitales atómicos es la separación entre los niveles de energía, que está dada por

$$\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_- = \Delta \frac{\sqrt{1 - 4Sx + 4x^2}}{(1 - S^2)} \quad (9.24)$$

La interacción es mayor entre más se traslapan los orbitales, y también entre más grande es la razón  $x$ . Concluimos entonces que para una diatómica heteronuclear se construyen orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos que satisfacen los siguientes criterios:

- i Las funciones de onda tienen que tener la misma simetría respecto al eje internuclear. Esto es, la proyección de momento angular respecto al eje internuclear debe ser la misma. Luego entonces se pueden obtener orbitales moleculares con orbitales atómicos  $s$  y  $p_z$  (con  $|m_\ell| = 0$ ) por una parte o con orbitales  $p_{x,y}$  por otra.
- ii La energía de amarre de los electrones en los orbitales atómicos no debe ser muy diferente. Esto es, conviene que  $\Delta$  no sea muy grande.
- iii En la molécula debe haber suficiente traslape entre los orbitales atómicos.

Por ejemplo, para describir los orbitales moleculares de  $SiO$  debemos de considerar solo los orbitales más externos de cada átomo:  $2s$  y  $2p$  en oxígeno (con energías de amarre de 13.62 y 28.72 eV respectivamente) y  $3s$  y  $3p$  en silicio (con energías de amarre de 8.15 y 13.46 eV). Podemos construir cuatro orbitales  $\sigma$  con los orbitales  $O(2s)$ ,  $O(2p_z)$ ,  $Si(3s)$  y  $Si(3p_z)$  que numeramos  $1\sigma$  hasta  $4\sigma$ . También se pueden construir dos orbitales  $\pi$  doblemente degenerados con los orbitales  $O(2p_{x,y})$  y  $Si(3p_{x,y})$  que denotamos  $1\pi$  y  $2\pi$ . La configuración base de  $SiO$  es  $1\sigma(s)^2 2\sigma(s)^2 1\pi^4 3\sigma(p_z)^2$  y da lugar a un término  $^1\Sigma$ . Quedan desocupados los orbitales  $4\sigma$  y  $2\pi$ .

Como ejemplo de una molécula con átomos muy alejados en la tabla periódica tomemos el  $HCl$ . Hidrógeno contribuye al enlace su único electrón

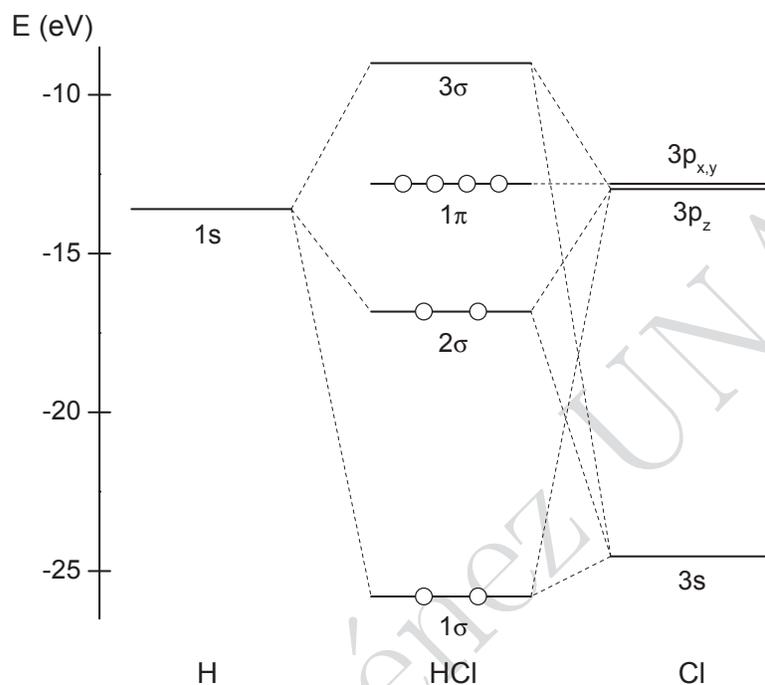


Figura 9.5: Construcción de los orbitales moleculares en  $HCl$ .

$1s$  con la conocida energía de amarre 13.6 eV. En cloro los electrones en capas de valencia son los dos electrones  $3s$  (energía de amarre de 24.54 eV) y los cinco electrones  $3p$  (energía de amarre de 12.97 eV). Tenemos una base de tres orbitales atómicos ( $H(1s)$ ,  $Cl(3s)$  y  $Cl(3p_z)$ ) para construir tres orbitales moleculares  $1\sigma$ ,  $2\sigma$  y  $3\sigma$ . Con los orbitales  $3p_{x,y}$  del cloro podemos construir los orbitales moleculares doblemente degenerados  $\pi$ . Como en la construcción no interviene el otro átomo a este orbital  $\pi$  se le llama *de par solitario*. Tenemos 8 electrones de valencia y la configuración electrónica base es  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$  que da lugar a un estado  $^1\Sigma$ . En la figura 9.5 se muestra esta construcción de orbitales moleculares y niveles de energía para  $HCl$ . Excepto por el orbital  $3\sigma$  la posición de los orbitales atómicos y moleculares es a escala.

Cuando la molécula está formada por un átomo muy electronegativo

Tabla 9.1: Propiedades de algunas moléculas diatómicas. Se muestran la energía de disociación  $E_D$ , la separación internuclear de equilibrio  $R_0$  y el momento dipolar eléctrico  $\vec{D}$ . La unidad atómica del momento dipolar eléctrico es el debye. Un debye equivale a  $3.3 \times 10^{-30} \text{ mC}$ .

Covalente				Iónica			
Molécula	$E_D$ (eV)	$R_0$ (nm)	$\vec{D}$	Molécula	$E_D$ (eV)	$R_0$ (nm)	$\vec{D}$
$H_2$	4.48	.074	0	$NaCl$	3.58	.251	8.5
$Li_2$	1.03	.267	0	$HCl$	4.43	.127	1.07
$O_2$	5.08	.121	0	$LiH$	2.5	.160	5.88
$N_2$	7.37	.109	0	$KBr$	3.96	.294	1.29
$Cl_2$	2.47	.199	0	$KF$	5.9	.255	8.60
$HI$	3.06	.161	0.38	$CsCl$	3.76	.306	9.97
$CO$	11.11	.113	0.12	$KCl$	4.92	.279	8.0
$NO$	5.3	.115	0.15	$KI$	3.0	.323	9.24

(oxígeno o un halógeno) y un átomo muy electropositivo (un metal), se espera que el coeficiente del orbital atómico en el átomo electronegativo tenga valor absoluto cercano a uno y el otro coeficiente tenga valor absoluto cercano a cero. En este caso hablamos de un enlace iónico. Si, por otra parte,  $|c_1| \approx |c_2|$  los dos átomos tienen electronegatividades comparables y hablamos de un enlace *covalente*. La mayor parte de las moléculas se encuentran entre estos casos extremos y su enlace es entre iónico y covalente. También es importante hacer notar que para moléculas diatómicas heteronucleares con algún carácter iónico (esto es  $|c_1| \neq |c_2|$ ) la distribución de densidad electrónica alrededor de los núcleos no es uniforme y por tanto la molécula tiene un momento dipolar eléctrico permanente, donde el momento dipolar eléctrico se calcula mediante

$$\vec{D} = - \int \psi^* e \sum \vec{r}_i \psi dV \quad (9.25)$$

En la tabla 9.1 se dan las energías de disociación, distancias de equilibrio y momentos dipolares eléctricos de algunas moléculas diatómicas.

## 9.2. Moléculas poliatómicas.

Hablar de moléculas poliatómicas significa referirse a moléculas tan "sencillas" como el agua  $H_2O$  o el bióxido de carbono  $CO_2$  o tan complejas

como los azúcares, las proteínas o los ácidos nucleicos, por mencionar algunas moléculas de la vida. El número de átomos en una poliatómica va desde tres hasta cientos de millones. Es por tanto muy ingenuo pensar que en este breve espacio se puede dar una idea del tratamiento de sistemas cuánticos tan diversos. En esta parte mencionaremos algunas ideas simples que pueden servir de guía en el tratamiento de las poliatómicas más simples.

Consideremos el caso del agua, por ejemplo. De manera ingenua uno podría pensar en enlaces más bien iónicos en los que orbitales moleculares tipo  $\sigma$  se forman mediante combinaciones lineales de los orbitales  $1s$  de hidrógeno y los orbitales  $2p$  de valencia del oxígeno. Dos de estos electrones  $p$  tienen espines opuestos y llenan por tanto un orbital, digamos el  $p_z$ . Con los otros dos electrones  $p$  formamos los orbitales moleculares. Esperaríamos entonces una molécula en la que las dos direcciones de enlace oxígeno-hidrógeno ( $x$  y  $y$ ) forman un ángulo recto entre sí. Sin embargo la repulsión electrostática entre los electrones en oxígeno hace que el ángulo de enlace sea mayor, de unos  $104.5^\circ$ . La distribución de carga en agua hace que tenga un momento dipolar eléctrico permanente igual a  $6.2 \text{ debyes}$ . En la figura 9.6 se muestra una caricatura de la molécula de agua.

Podemos hacer un análisis similar para la molécula de amoníaco  $NH_3$ . En este caso tenemos tres orbitales  $p$  con un solo electrón en cada uno de ellos en nitrógeno. Cada uno de ellos da lugar a orbitales moleculares tipo  $\sigma$  con los orbitales  $1s$  de hidrógeno. Esperaríamos que en  $NH_3$  tuviéramos al nitrógeno en un vértice y a los enlaces con los tres hidrógenos formando tres ángulos rectos. La molécula  $NH_3$  es piramidal y nuevamente la repulsión electrostática cambia el ángulo entre enlaces a  $107.3^\circ$ .

Carbón es un átomo especial cuando se trata de formar moléculas. Su configuración base es  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Los orbitales  $2s$  y  $2p$  son muy cercanos en energía. Podemos entonces pensar en generar los orbitales híbridos

$$\begin{aligned}\psi_+ &= \phi_{2s} + \phi_{2p_x} \\ \psi_- &= \phi_{2s} - \phi_{2p_x}\end{aligned}\tag{9.26}$$

que cambian la distribución de carga sobre el eje  $x$  como se muestra en la figura 9.7a. Con estos orbitales híbridos se puede "dirigir" la nube electrónica hacia los átomos con los que se enlaza el átomo de carbón. Así podemos construir orbitales híbridos  $sp^2$  con nubes electrónicas en un plano y máximos formando  $120^\circ$  entre sí (figura 9.7b). Esto da lugar a los enlaces que forman, por ejemplo, el anillo hexagonal de benceno. Queda entonces un electrón  $2p_z$

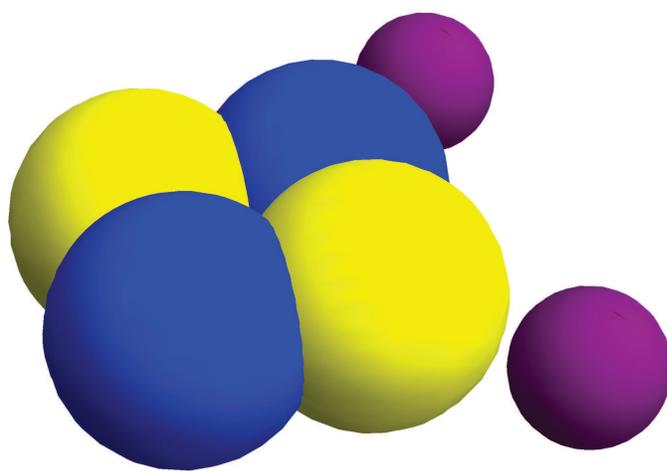


Figura 9.6: Caricatura de los orbitales moleculares de la molécula de agua  $H_2O$ .

en un orbital perpendicular al plano del anillo, que forma un enlace  $\pi$  *no localizado*. También se pueden formar los orbitales híbridos  $sp^3$  dirigidos a las cuatro esquinas de un tetraedro. Estos orbitales explican, por ejemplo, la molécula de metano  $CH_4$  o la estructura sólida del diamante que veremos más adelante. Una representación de los orbitales  $sp^3$  se muestra en la figura 9.7c.

FAMC Jiménez UNAM

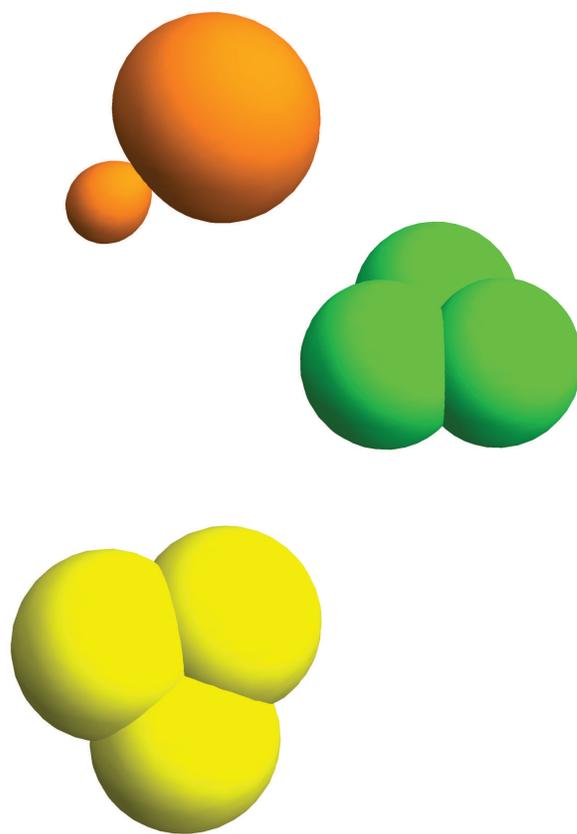


Figura 9.7: Orbitales híbridos que se pueden formar en el átomo de carbón.  
(a) Híbrido  $sp$  que mueve a la nube electrónica en una dirección específica.  
(b) Híbrido  $sp^2$ . (c) Híbrido  $sp^3$ .