Química Cuántica I: Método Variacional

Jesús Hernández Trujillo
Facultad de Química, UNAM

Métodos aproximados: introducción

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

"The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation."

P. A. M. Dirac,
Proceedings of the Royal Society of London,
123 714–733 (1929).

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Sólo para algunos cuantos sistemas sencillos la ecuación de Schrödinger tiene solución exacta. Ejemplos:
  - Partícula en una caja de potencial con paredes infinitas
  - Oscilador armónico
  - Átomo de hidrógeno

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

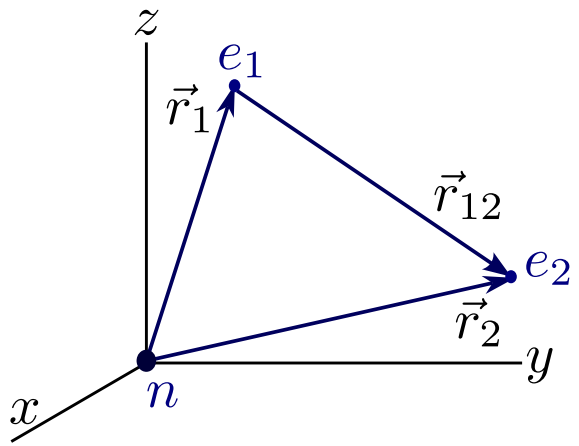
- Sólo para algunos cuantos sistemas sencillos la ecuación de Schrödinger tiene solución exacta. Ejemplos:
  - Partícula en una caja de potencial con paredes infinitas
  - Oscilador armónico
  - Átomo de hidrógeno

– – – – – – – – – – – – – – – – –

Ejemplo: Estructura electrónica del átomo He:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right] - \frac{2(e')^2}{\sqrt{x_1^2+y_1^2+z_1^2}} - \frac{2(e')^2}{\sqrt{x_2^2+y_2^2+z_2^2}} + \frac{(e')^2}{\sqrt{(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2}}$$

$\hat{H}\psi = E\psi$ no es separable



Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Aún así:

- Es posible obtener soluciones aproximadas para una gran variedad de sistemas.

Además:

- Los métodos aproximados permiten la construcción de modelos de interpretación (ej: teoría de orbitales moleculares).
- Las capacidades actuales de cómputo han propiciado el desarrollo de la química computacional y el modelado molecular.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Dos métodos relevantes:

Método perturbativo. Dado $\hat{H}^\circ$ con funciones y valores propios conocidos, obtener soluciones aproximadas para

$$\hat{H} = \hat{H}^\circ + \hat{H}'$$

donde $\hat{H}'$ es una perturbación.

– Funciona bien cuando el efecto de $\hat{H}'$ es pequeño comparado con el de $\hat{H}^\circ$.

Ej: interacciones de van der Waals, estructura electrónica molecular, espectroscopia.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Dos métodos relevantes:

Método perturbativo. Dado $\hat{H}^\circ$ con funciones y valores propios conocidos, obtener soluciones aproximadas para

$$\hat{H} = \hat{H}^\circ + \hat{H}'$$

donde $\hat{H}'$ es una perturbación.

– Funciona bien cuando el efecto de $\hat{H}'$ es pequeño comparado con el de $\hat{H}^\circ$.

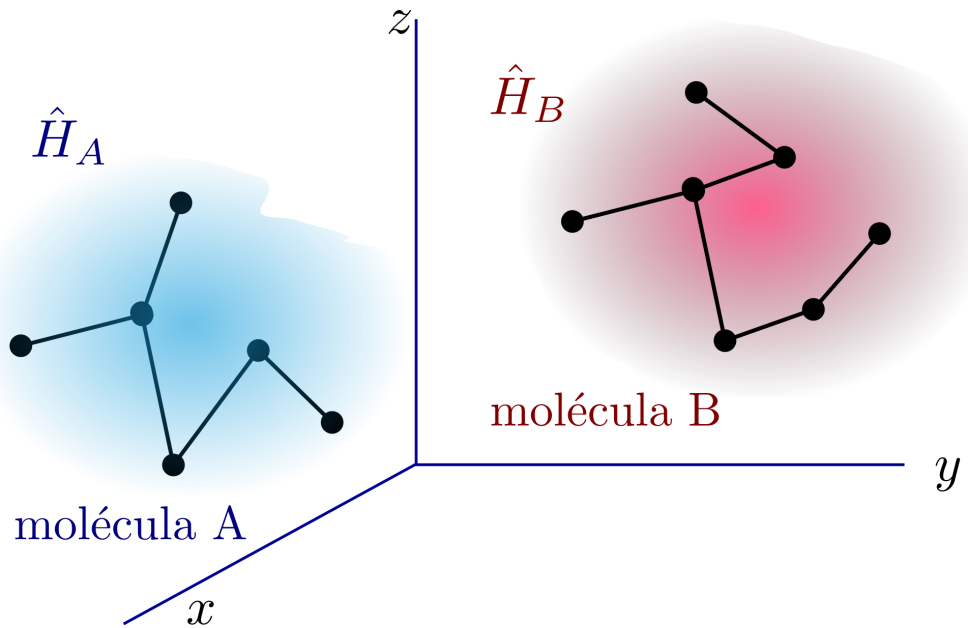
Ej: interacciones de van der Waals, estructura electrónica molecular, espectroscopia.

Método variacional. Dado $\hat{H}$ con funciones y valores propios desconocidos, proponer una función aproximada Φ en términos de un número dado de parámetros y obtener la *mejor* solución aproximada.

Ej: usar orbitales atómicos para describir la estructura electrónica de molecular.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

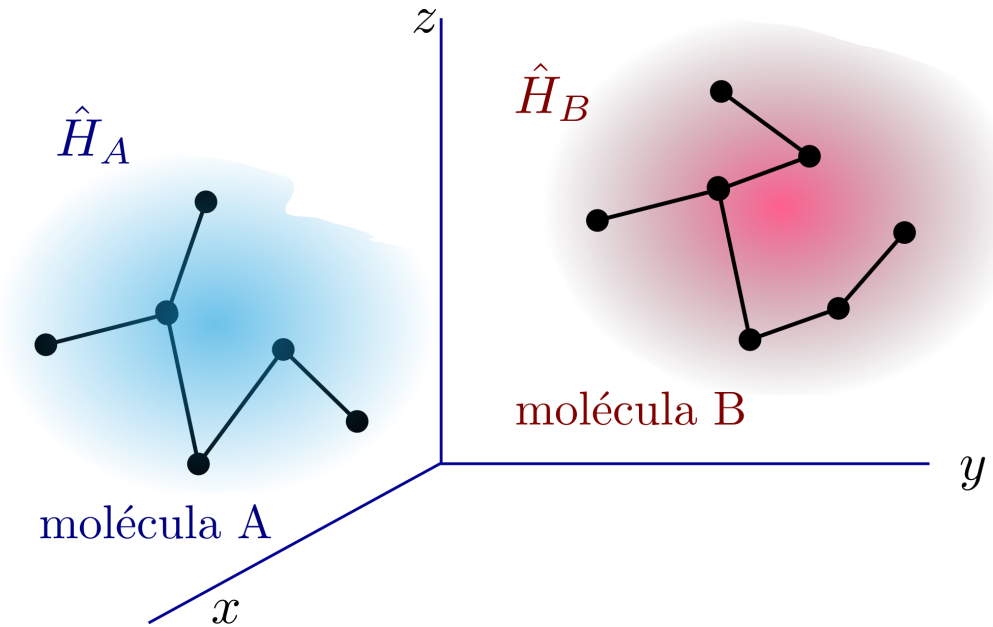
Un ejemplo de teoría de perturbaciones:



$$\hat{H}' = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_a q_b}{r_{ab}}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Un ejemplo de teoría de perturbaciones:

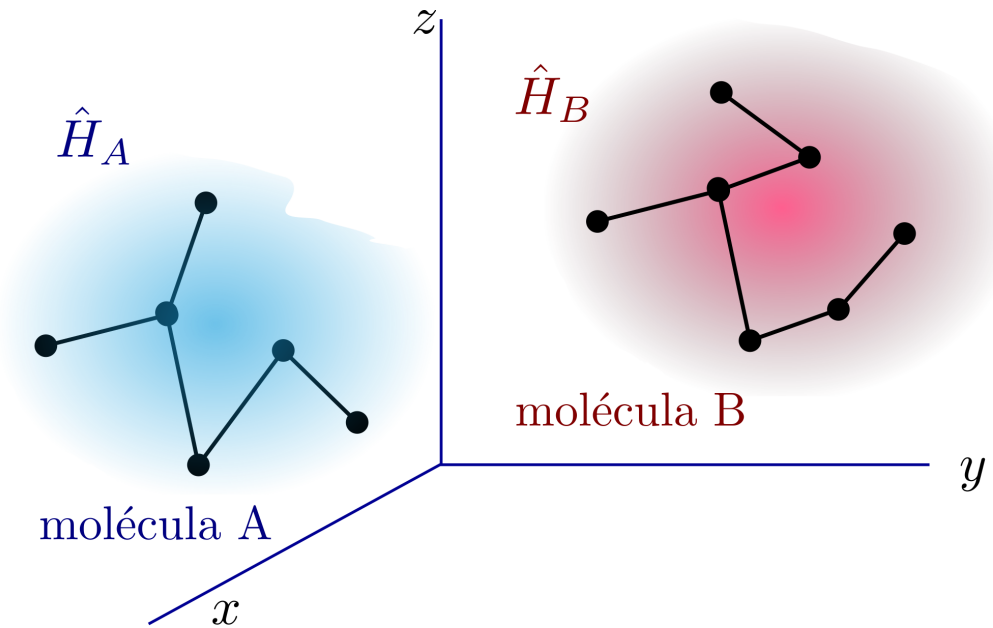


$$\hat{H}' = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_a q_b}{r_{ab}}$$

$\hat{H}'$ es una perturbación cuya contribución es pequeña en relación las de $\hat{H}_A$ y $\hat{H}_B$.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Un ejemplo de teoría de perturbaciones:



$$\hat{H}' = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_a q_b}{r_{ab}}$$

$\hat{H}'$ es una perturbación cuya contribución es pequeña en relación las de $\hat{H}_A$ y $\hat{H}_B$.

Energía de interacción:

- electrostática
- inducción
- dispersión

– Funciona bien a distancias intermoleculares grandes.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Al operador $\hat{H}$ de un sistema arbitrario le corresponden:

- funciones propias $\{\psi_j\}$
- valores propios $\{E_j\}$

tales que:

$$\hat{H}\psi_j = E_j\psi_j \tag{1}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Al operador $\hat{H}$ de un sistema arbitrario le corresponden:

- funciones propias $\{\psi_j\}$
- valores propios $\{E_j\}$

tales que:

$$\hat{H}\psi_j = E_j\psi_j \tag{1}$$

Sea Φ una función normalizada (*función de prueba*) que

- depende de las variables en las que $\hat{H}$ opera
- satisface las mismas condiciones a la frontera que $\{\psi_j\}$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Al operador $\hat{H}$ de un sistema arbitrario le corresponden:

- funciones propias $\{\psi_j\}$
- valores propios $\{E_j\}$

tales que:

$$\hat{H}\psi_j = E_j\psi_j \tag{1}$$

Sea Φ una función normalizada (*función de prueba*) que

- depende de las variables en las que $\hat{H}$ opera
- satisface las mismas condiciones a la frontera que $\{\psi_j\}$

El *Principio variacional* establece que:

$$E_\Phi \geq E_0\,. \tag{2}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Al operador $\hat{H}$ de un sistema arbitrario le corresponden:

- funciones propias $\{\psi_j\}$
- valores propios $\{E_j\}$

tales que:

$$\hat{H}\psi_j = E_j\psi_j \tag{1}$$

Sea Φ una función normalizada (*función de prueba*) que

- depende de las variables en las que $\hat{H}$ opera
- satisface las mismas condiciones a la frontera que $\{\psi_j\}$

El *Principio variacional* establece que:

$$E_\Phi \geq E_0\,. \tag{2}$$

- La igualdad se cumple cuando $\Phi \equiv \psi_0$

Principio variacional

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Al operador $\hat{H}$ de un sistema arbitrario le corresponden:

- funciones propias $\{\psi_j\}$
- valores propios $\{E_j\}$

tales que:

$$\hat{H}\psi_j = E_j\psi_j \tag{1}$$

Sea Φ una función normalizada (*función de prueba*) que

- depende de las variables en las que $\hat{H}$ opera
- satisface las mismas condiciones a la frontera que $\{\psi_j\}$

El *Principio variacional* establece que:

$$E_\Phi \geq E_0\,. \tag{2}$$

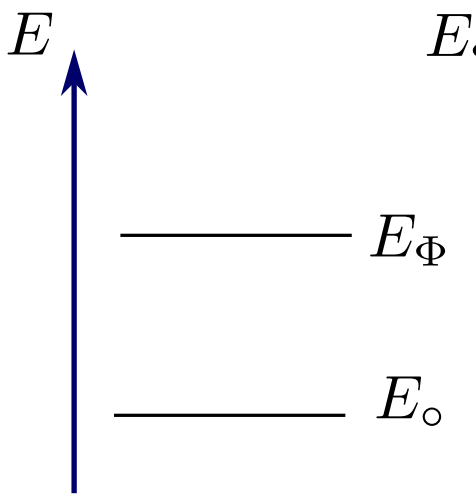
- La igualdad se cumple cuando $\Phi \equiv \psi_0$
- Si Φ tiene componentes sobre otra ψ_j: $\quad E_\Phi > E_0$

Ejercicio: Demostrar (2).

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Gráficamente:

La energía de una función de prueba es una cota superior a la energía exacta del sistema



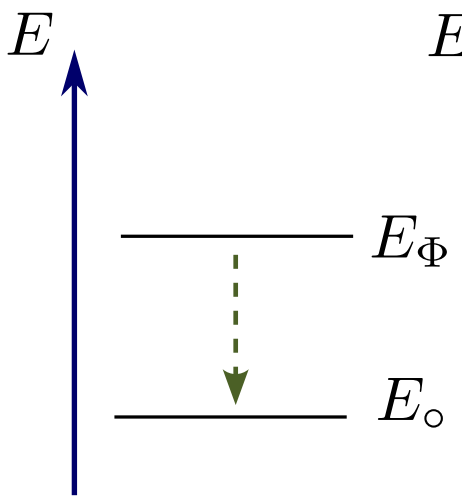
$$E_\Phi > E_\circ$$

E_ϕ no puede estar bajo $E_\circ$.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Gráficamente:

La energía de una función de prueba es una cota superior a la energía exacta del sistema



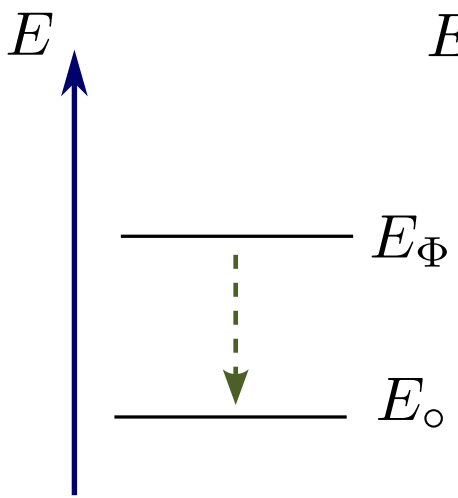
$$E_\Phi > E_\circ$$

Al mejorar Φ,
E_ϕ se acerca a $E_\circ$.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Gráficamente:

La energía de una función de prueba es una cota superior a la energía exacta del sistema



$$E_\Phi > E_\circ$$

Al mejorar Φ, E_ϕ se acerca a $E_\circ$.

Si $\boldsymbol{\Phi}$ no está normalizada:

$$\boldsymbol{E_\Phi = \frac{\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^\star \Phi d\tau} \geq E_\circ} \qquad (3)$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

¿Cómo aproximar la energía del estado basal para el Hamiltoniano $\hat{H}$?

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

¿Cómo aproximar la energía del estado basal para el Hamiltoniano $\hat{H}$?

Posibilidades:

- Substituir un gran número de funciones de prueba en (3) y escoger la que proporcione el menor valor en el miembro izquierdo.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

¿Cómo aproximar la energía del estado basal para el Hamiltoniano $\hat{H}$?

Posibilidades:

- Substituir un gran número de funciones de prueba en (3) y escoger la que proporcione el menor valor en el miembro izquierdo.
- Probar un número infinito de funciones de prueba mediante la introducción de un conjunto de parámetros $\{\alpha_i\}$:

$$\Phi = \Phi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n) \tag{4}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

De acuerdo con el principio variacional:

$$E_\Phi = E_\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n) \geq E_\circ \, . \tag{5}$$

donde:

$\{\alpha_i\}$ $\Rightarrow$ Parámetros variacionales

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

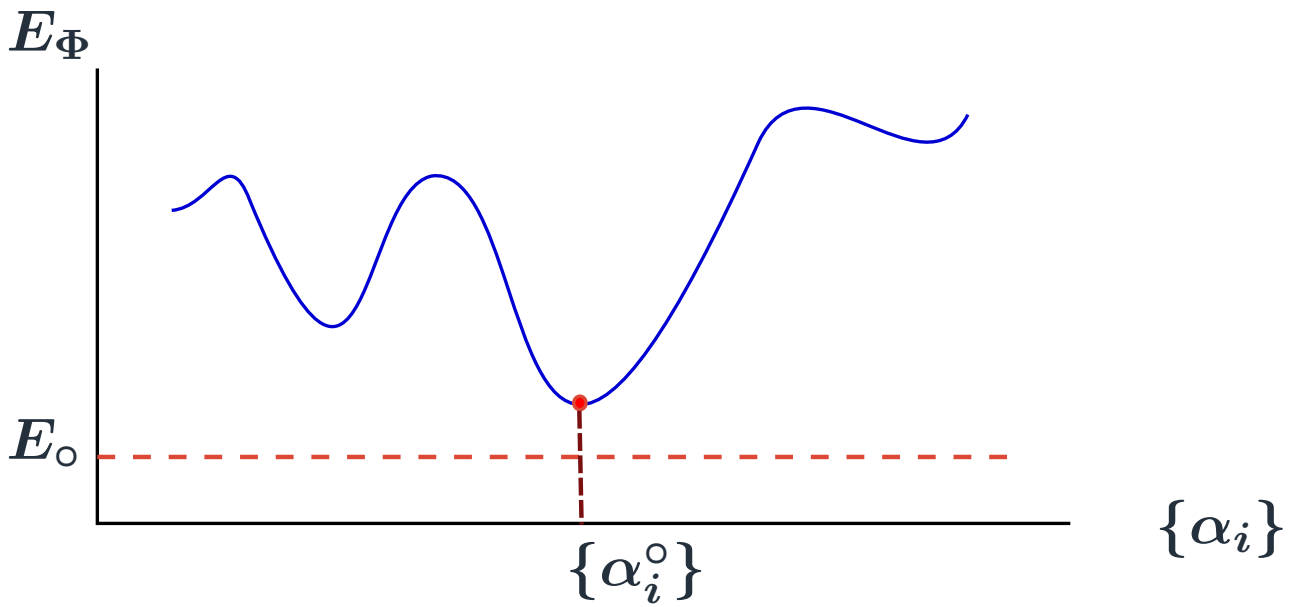
De acuerdo con el principio variacional:

$$E_\Phi = E_\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n) \geq E_\circ \,. \tag{5}$$

donde:

$\{\alpha_i\}$ $\Rightarrow$ Parámetros variacionales

Esquemáticamente:



Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Minimización de E_Φ respecto a $\{\alpha_i\}$.

  Se busca $\{\alpha_i^\circ\}$ tal que

$$\left.\frac{\partial E_\Phi}{\partial \alpha_i}\right|_{\alpha_j=\alpha_j^\circ} = 0\,, \quad \forall i,j = 1,2,\ldots,n \tag{11}$$

  $E_\Phi(\alpha_1^\circ, \alpha_2^\circ, \ldots \alpha_n^\circ)$ es la menor energía.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Minimización de E_Φ respecto a $\{\alpha_i\}$.

  Se busca $\{\alpha_i^\circ\}$ tal que

$$\left.\frac{\partial E_\Phi}{\partial \alpha_i}\right|_{\alpha_j=\alpha_j^\circ} = 0\,, \quad \forall i,j = 1,2,\ldots,n \tag{11}$$

  $E_\Phi(\alpha_1^\circ, \alpha_2^\circ, \ldots \alpha_n^\circ)$ es la menor energía.

- $\int \Phi^\star \psi_0 d\tau = 0 \longrightarrow E_\Phi \geq E_1$

- En general:

$$E_\Phi \geq E_{k+1} \tag{12}$$

  cuando $\int \Phi^\star \psi_0 d\tau = \int \Phi^\star \psi_1 d\tau = \ldots = \int \Phi^\star \psi_k d\tau = 0$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ejemplo:

Utiliza la función de prueba normalizada

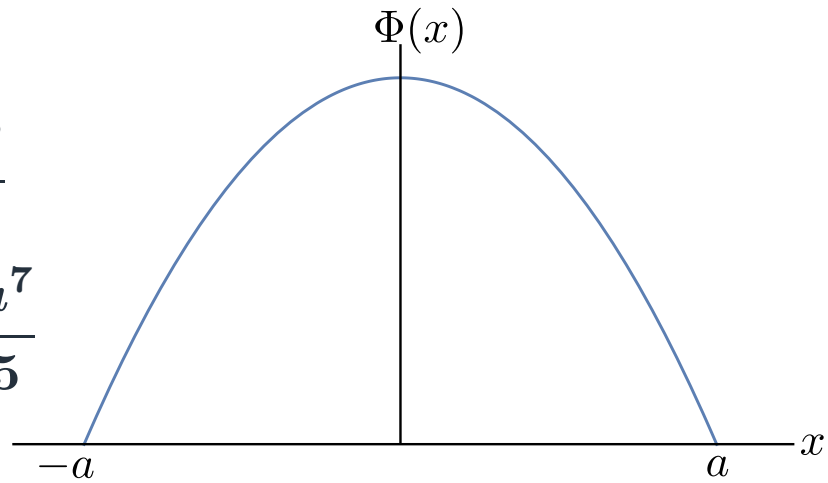
$$\Phi(x) = \left(\frac{15}{16a^5}\right)^{1/2} \left(a^2 - x^2\right), \quad x \in [-a, a],$$

como una aproximación para describir al oscilador armónico en el estado basal en el intervalo indicado. a es el parámetro variacional.

Utiliza

$$\int_{-a}^{a} \left(a^2 - x^2\right) dx = \frac{4a^3}{3}$$

$$\int_{-a}^{a} x^2 \left(a^2 - x^2\right)^2 dx = \frac{16a^7}{105}$$



vs. función gaussiana

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Procedimiento:

1. Obtén la integral

$$E_{\Phi}(a) = \int_{-a}^{a} \Phi \hat{H} \Phi dx,$$

donde

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

2. Encuentra el extremo de E_{Φ}:

$$\left.\frac{dE_{\Phi}}{da}\right|_{a=a^{\circ}} = 0$$

3. Substituye el valor $a = a^{\circ}$ en Φ y E_{Φ}.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Se obtiene:

$$E_\Phi = \frac{5\hbar^2}{4a^2m} + \frac{ka^2}{14}$$

$$\left.\frac{dE_\Phi}{da}\right|_{a=a^\circ} = -\frac{5\hbar^2}{2(a^\circ)^3m} + \frac{ka^\circ}{7} = 0$$

$$(a^\circ)^2 = \sqrt{\frac{35}{2}}\frac{h\nu}{k}, \qquad h\nu = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Se obtiene:

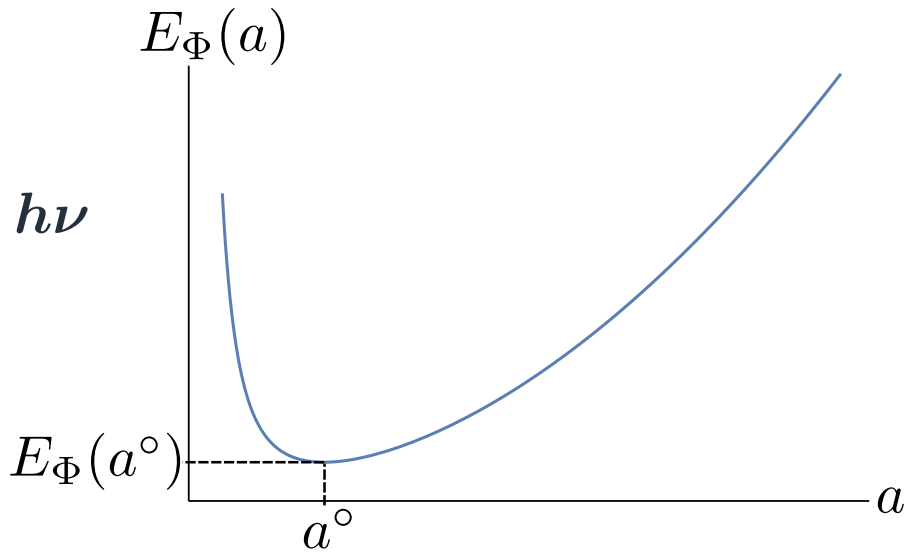
$$E_\Phi = \frac{5\hbar^2}{4a^2m} + \frac{ka^2}{14}$$

$$\left.\frac{dE_\Phi}{da}\right|_{a=a^\circ} = -\frac{5\hbar^2}{2(a^\circ)^3m} + \frac{ka^\circ}{7} = 0$$

$$(a^\circ)^2 = \sqrt{\frac{35}{2}}\frac{h\nu}{k}, \qquad h\nu = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}$$

Además:

$$E_\Phi = \sqrt{\frac{5}{14}}\,h\nu \approx 0.598\,h\nu > 0.5\,h\nu$$



Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

La función de prueba correspondiente es:

$$\Phi(x) = \left(\frac{15}{16(a^\circ)^5}\right)^{1/2} \left[(a^\circ)^2 - x^2\right], \quad x \in [-a^\circ, a^\circ],$$

donde

$$a^\circ = \left(\frac{35}{2}\right)^{1/4} \left(\frac{h\nu}{k}\right)^{1/2}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

La función de prueba correspondiente es:

$$\Phi(x) = \left(\frac{15}{16(a^\circ)^5}\right)^{1/2} \left[(a^\circ)^2 - x^2\right], \quad x \in [-a^\circ, a^\circ],$$

donde

$$a^\circ = \left(\frac{35}{2}\right)^{1/4} \left(\frac{h\nu}{k}\right)^{1/2}$$

La función de onda exacta es:

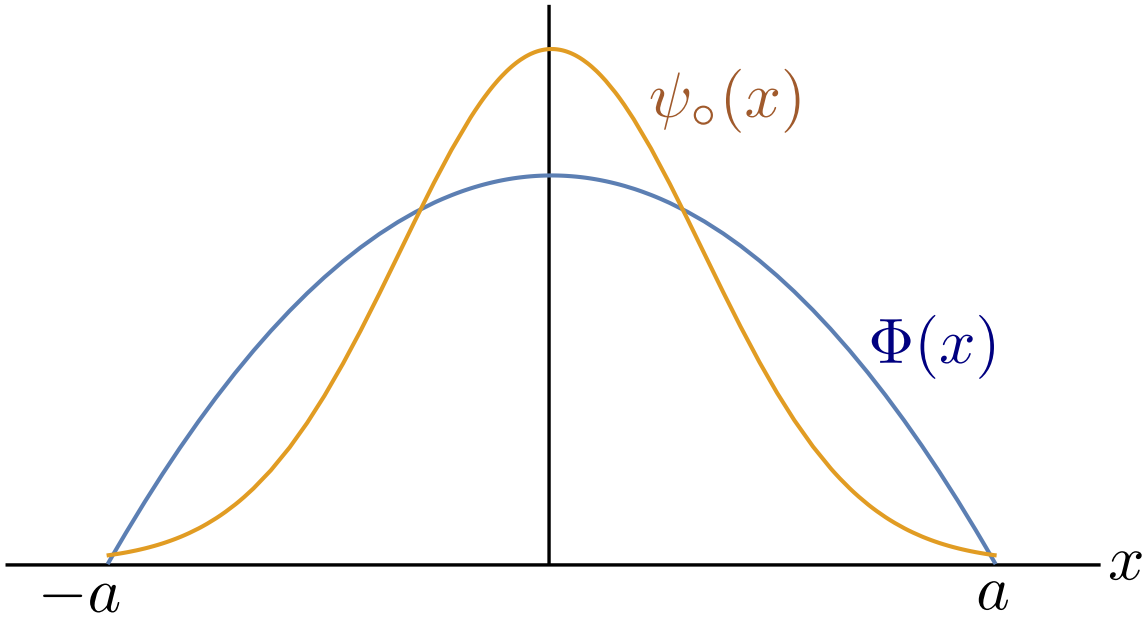
$$\psi_\circ(x) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\beta x^2/2}, \qquad \beta = \sqrt{\frac{km}{\hbar^2}} = \frac{k}{h\nu}$$

Nótese que,

$$\beta = \sqrt{\frac{35}{2}} \frac{1}{a^\circ}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Gráficamente:



Aplicación al átomo de hidrógeno

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ejemplo: Utiliza la función de prueba $\Phi = e^{-\alpha r^2}$ para obtener una cota superior a la energía

$$E_\Phi = \frac{\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^\star \Phi d\tau}$$

del átomo de hidrógeno en el estado basal. En este caso:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r}\,.$$

en uas.

Utiliza

$$\int_0^\infty r^{2m} e^{-br^2} dr = \frac{(2m)!\pi^{1/2}}{2^{2m+1} m!\, b^{m+1/2}}$$

$$\int_0^\infty r^{2m+1} e^{-br^2} dr = \frac{m!}{2b^{m+1}}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Se obtiene:

$$E_{\Phi} = \frac{\int \Phi^{\star} \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^{\star} \Phi} = \frac{3\alpha}{2} - \frac{2^{3/2}\alpha^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Se obtiene:

$$E_\Phi = \frac{\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^\star \Phi} = \frac{3\alpha}{2} - \frac{2^{3/2}\alpha^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

$$\hookrightarrow E_\Phi = E_\Phi(\alpha)$$

- Al evaluar

$$\left.\frac{dE_\Phi}{d\alpha}\right|_{\alpha=\alpha^o} = 0\,, \quad \text{se llega a } \alpha^o = 8/(9\pi)$$

Además:

$$\left.\frac{d^2E}{d\alpha^2}\right|_{\alpha=\alpha^o} > 0$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Se obtiene:

$$E_\Phi = \frac{\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^\star \Phi} = \frac{3\alpha}{2} - \frac{2^{3/2}\alpha^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

$$\hookrightarrow E_\Phi = E_\Phi(\alpha)$$

- Al evaluar

$$\left.\frac{dE_\Phi}{d\alpha}\right|_{\alpha=\alpha^o} = 0\,, \quad \text{se llega a } \alpha^o = 8/(9\pi)$$

Además:

$$\left.\frac{d^2E}{d\alpha^2}\right|_{\alpha=\alpha^o} > 0$$

- Por lo tanto $E_\Phi = -\frac{4}{3\pi} \approx -0.4244$

La energía exacta es $E_0 = -1/2$

Se cumple $E_\Phi > E_0$, (principio variacional)

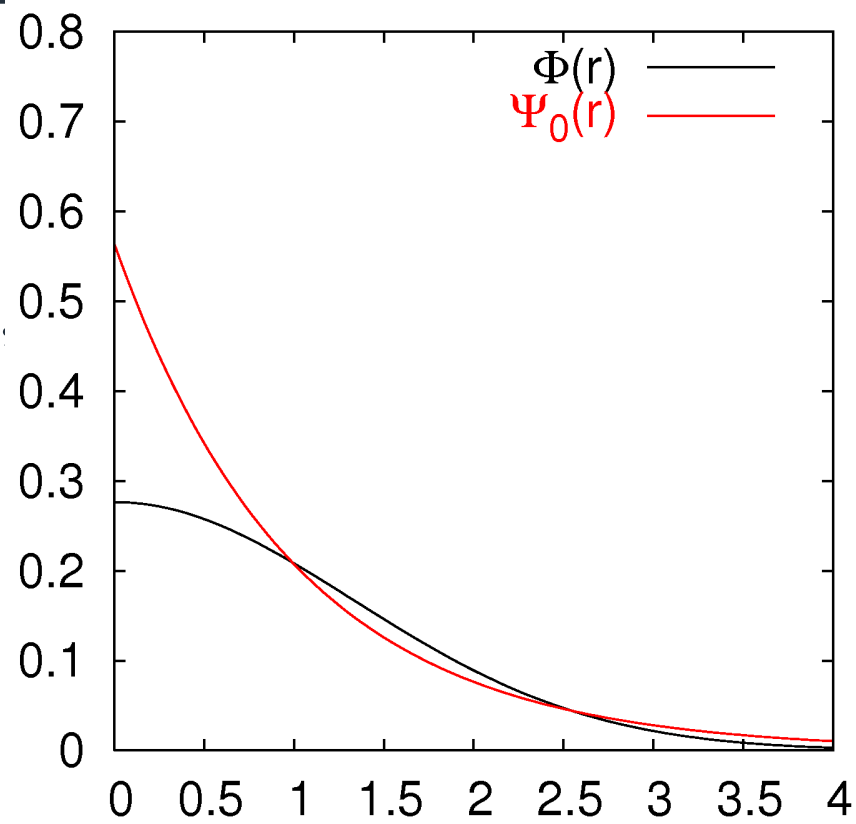
Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Comparación de la función de prueba gaussiana normalizada,

$$\Phi(r) = \left(\frac{16}{9\pi^2}\right)^{3/4} e^{-8r^2/9\pi},$$

con la función exacta tipo Slater normalizada,

$$\Psi_0(r) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} e^{-r}.$$



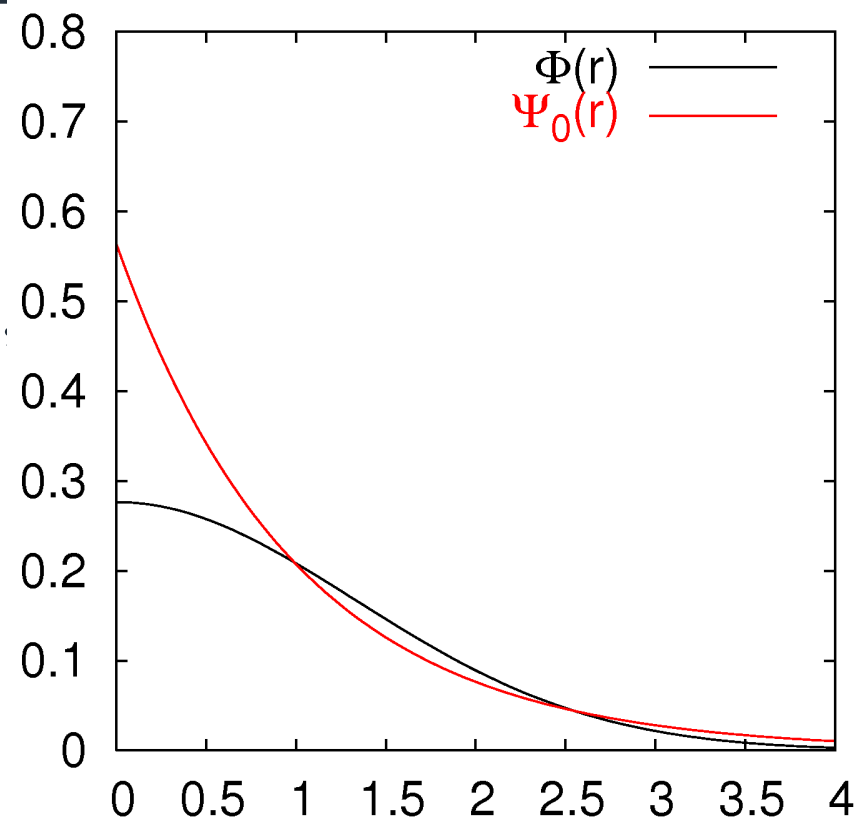
Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Comparación de la función de prueba gaussiana normalizada,

$$\Phi(r) = \left(\frac{16}{9\pi^2}\right)^{3/4} e^{-8r^2/9\pi}$$

con la función exacta tipo Slater normalizada,

$$\Psi_0(r) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} e^{-r}.$$



↪ $\Phi(r)$ no presenta la condición de cúspide

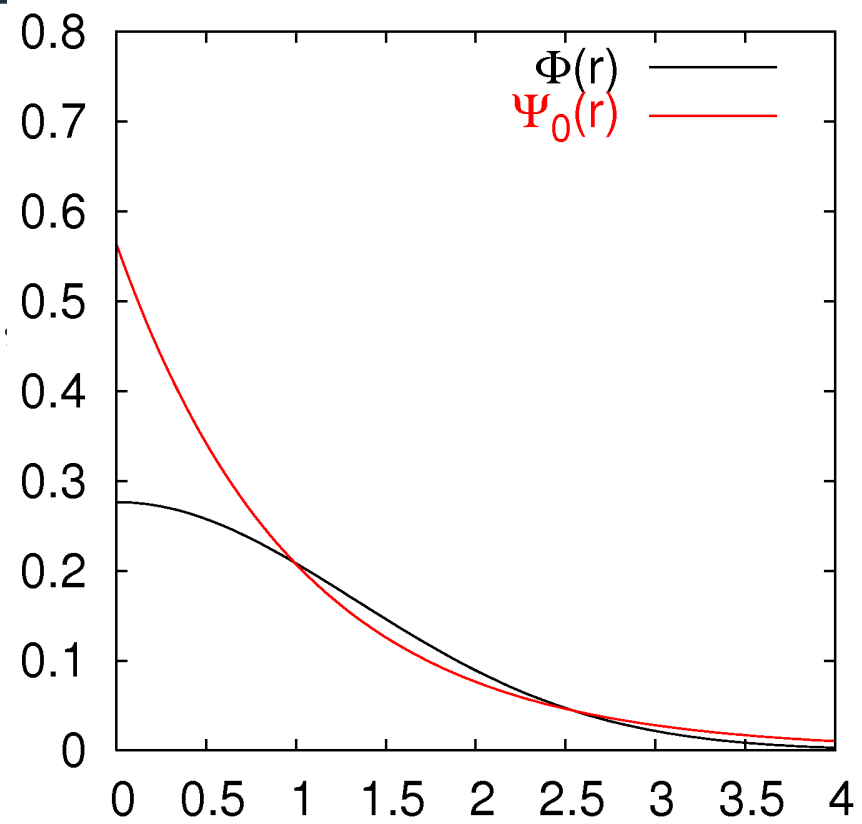
Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Comparación de la función de prueba gaussiana normalizada,

$$\Phi(r) = \left(\frac{16}{9\pi^2}\right)^{3/4} e^{-8r^2/9\pi}$$

con la función exacta tipo Slater normalizada,

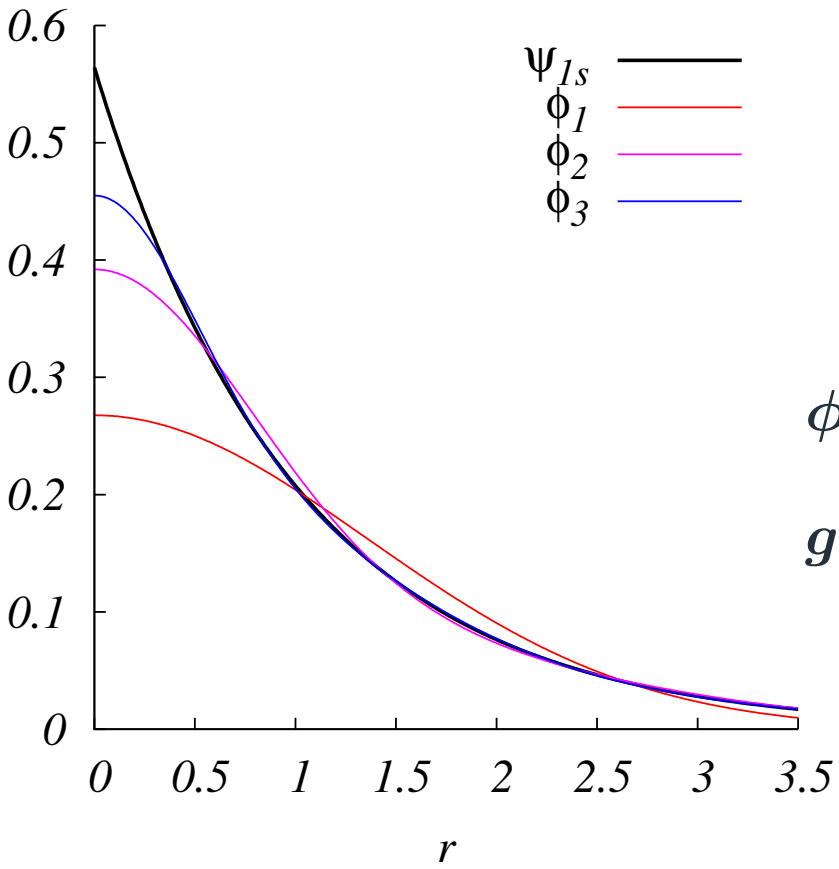
$$\Psi_0(r) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} e^{-r}.$$



↪ $\Phi(r)$ no presenta la condición de cúspide

¿Cómo mejorar el resultado?
Una opción: c. l. de funciones gaussianas

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel



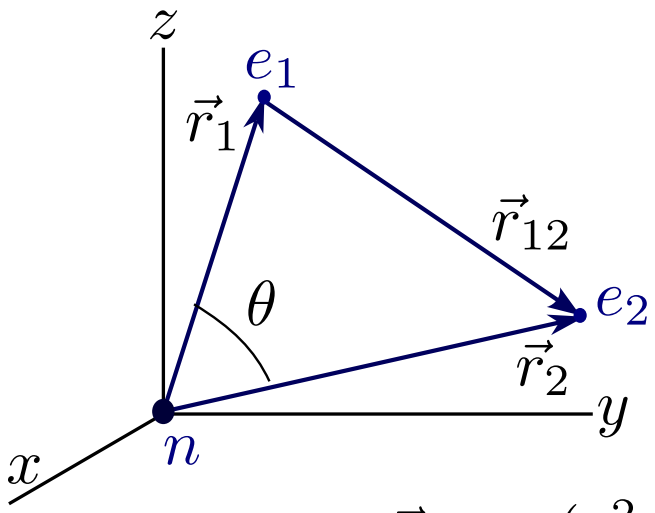
$$\phi_n = \sum_{i=1}^{n} d_i \, g(r;\alpha_i)$$

$$g(r;\alpha_i) = (2\alpha_i/\pi)^{3/4} e^{-\alpha_i r^2}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

En este caso:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right)}_{\text{energía cinética}} \underbrace{- 2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)}_{\text{atracción n–e}} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}}_{\text{repulsión e–e}} \tag{13}$$



$$r_1 = |\vec{r}_1|$$
$$r_2 = |\vec{r}_2|$$
$$r_{12} = |\vec{r}_{12}|$$

$$\vec{r}_{12} = \left(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta\right)^{1/2}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

¿Qué función de prueba es conveniente utilizar?

Una opción en base a las siguientes consideraciones:

1. $\hat{H}$ es de la forma (en unidades atómicas):

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} ,$$

donde

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - 2\frac{1}{r_i} , \quad i = 1, 2$$

tiene por funciones funciones propias a los orbitales hidrogenoides.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

2. Si se ignora la repulsión electrón–electrón, la ecuación

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Phi = E\Phi$$

es separable:

$$\Phi(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)$$

donde

$$\psi_{1s}(r_i) = \left(\frac{2^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-2r_i}, \quad i = 1, 2$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

2. Si se ignora la repulsión electrón–electrón, la ecuación

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Phi = E\Phi$$

es separable:

$$\Phi(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)$$

donde

$$\psi_{1s}(r_i) = \left(\frac{2^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-2r_i}, \quad i = 1, 2$$

3. Por lo tanto, una posible función de prueba (en uas) es

$$\Phi(r_1, r_2) = \left(\frac{\eta^3}{\pi}\right) e^{-\eta(r_1+r_2)} \tag{14}$$

con el Hamiltoniano **completo**.

4. η es el parámetro variacional.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Se trata de minimizar

$$E_{\Phi} = \int \Phi^{\star} \hat{H} \Phi d\tau_1 d\tau_2 \tag{15}$$

Conviene escribir $\hat{H}$ de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \underbrace{\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{\eta}{r_1}\right]}_{\hat{\mathcal{A}}} + \underbrace{\left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{\eta}{r_2}\right]}_{\hat{\mathcal{B}}} + \underbrace{\left(\frac{\eta-2}{r_1} + \frac{\eta-2}{r_2}\right) + \frac{1}{r_{12}}}_{\hat{\mathcal{C}}}$$

Por lo tanto:

$$\hat{H}\Phi = \hat{\mathcal{A}}\Phi + \hat{\mathcal{B}}\Phi + \hat{\mathcal{C}}\Phi$$

$\hat{H}$ **contiene todas las interacciones**

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ejercicio. Muestra que:

$$\hat{\mathcal{A}}\Phi = \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{\eta}{r_1}\right]\left(\frac{\eta^3}{\pi}\right)e^{-\eta(r_1+r_2)} = -\frac{\eta^2}{2}\left(\frac{\eta^3}{\pi}\right)e^{-\eta(r_1+r_2)}$$

Utiliza:

$$\nabla_1^2 = \frac{1}{r_1^2}\frac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2\frac{\partial}{\partial r_1}\right)$$

De igual manera:

$$\hat{\mathcal{B}}\Phi = \hat{\mathcal{A}}\Phi = -\frac{\eta^2}{2}\left(\frac{\eta^3}{\pi}\right)e^{-\eta(r_1+r_2)}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Además, $\hat{\mathcal{C}}$ es un operador multiplicativo.

Al sustituir en (15):

$$E_\Phi = \frac{\eta^6}{\pi^2} \int\int e^{-2\eta(r_1+r_2)} \left[-\eta^2 + \frac{\eta-2}{r_1} + \frac{\eta-2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] d\tau_1 d\tau_2$$

Ejercicios: Usar $\int_0^\infty r^m e^{-\beta r} dr = \frac{m!}{\beta^{m+1}}$ para obtener:

$$\int\int e^{-2\eta(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 = \int e^{-2\eta r_1} d\tau_1 \int e^{-2\eta r_2} d\tau_2 = \frac{\pi^2}{\eta^6}$$

$$\begin{aligned} \int\int \frac{1}{r_1} e^{-2\eta(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 &= (4\pi)^2 \int_0^\infty r_1^1 e^{-2\eta r_1} dr_1 \int_0^\infty r_2^2 e^{-2\eta r_2} dr_2 \\ &= \frac{\pi^2}{\eta^5} = \int\int \frac{1}{r_2} e^{-2\eta(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Además (Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, Apéndice 3):

$$\frac{\eta^6}{\pi^2}\int\int \frac{1}{r_{12}} e^{-2\eta(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8}\eta$$

El resultado es:

$$E_\Phi = \eta^2 - \eta\frac{27}{8} \tag{16}$$

- Al derivar E_Φ con respecto a η e igualar a cero:

$$\eta^o = \frac{27}{16} \tag{17}$$

- $\eta^o < 2$ (carga nuclear efectiva)

Además:

$$E_\Phi(\eta^\circ) = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 \tag{18}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Comparación con el experimento: Energía de ionización

$$\mathbf{He} \rightarrow \mathbf{He}^+ + 1e^- \qquad \boldsymbol{EI} = \boldsymbol{E}_{\mathbf{He}^+} - \boldsymbol{E}_{\mathbf{He}}$$

donde

$\boldsymbol{E}_{\mathbf{He}^+} = -\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\mathbf{2}^{\mathbf{2}} = -\mathbf{2}$ y $\boldsymbol{E}_{\mathbf{He}}$ está dado por (18)

Por lo tanto:

$$\boldsymbol{EI} = -\mathbf{2} + \left(\frac{\mathbf{27}}{\mathbf{16}}\right)^{\mathbf{2}} = \mathbf{0.847656\ ua}\left(\frac{\mathbf{27.2115\ eV}}{\mathbf{1\ ua}}\right) = \mathbf{23.066\ eV}\,.$$

$\hookrightarrow$ El valor experimental es 24.5 eV

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Sea Φ una función una función de prueba real:

$$\Phi = \sum_{j}^{n} c_j f_j \tag{19}$$

$\{f_j\}$: Conjunto arbitrario de funciones base
$\{c_j\}$: Parámetros variacionales

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Sea Φ una función una función de prueba real:

$$\Phi = \sum_{j}^{n} c_j f_j \tag{19}$$

$\{f_j\}$: Conjunto arbitrario de funciones base
$\{c_j\}$: Parámetros variacionales

Objetivo:

Encontrar al conjunto $\{c_j\}$ tal que E_Φ sea mínima.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Sea Φ una función una función de prueba real:

$$\Phi = \sum_{j}^{n} c_j f_j \tag{19}$$

$\{f_j\}$: Conjunto arbitrario de funciones base
$\{c_j\}$: Parámetros variacionales

Objetivo:

Encontrar al conjunto $\{c_j\}$ tal que E_Φ sea mínima.

- Integrales de traslape:

$$S_{jk} = \int f_j^\star f_k d\tau \tag{20}$$

con la propiedad

$$S_{jk} = S_{kj}^* = S_{kj} \tag{21}$$

($\{f_j\}$ reales)

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

De (19) y (20):

$$\int \Phi^\star \Phi d\tau = \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} \tag{22}$$

El valor esperado de $\hat{H}$ es

$$\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau = \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk}\,, \tag{23}$$

donde

$$H_{jk} = \int f_j^\star \hat{H} f_k d\tau \tag{24}$$

$\hookrightarrow$ H_{jk}: elementos de la matriz $\mathbf{H}$ asociada a $\hat{H}$ (Hermitiano) en la base $\{f_j\}$:

$$H_{jk} = H_{kj}^\star$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Como las funciones $\{f_j\}$ son reales, la matriz $\mathbf{H}$ es simétrica:

$$H_{jk} = H_{kj}\,. \tag{25}$$

El valor esperado de $\hat{H}$, correspondiente a Φ:

$$E_\Phi = \frac{\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^\star \Phi d\tau}\,, \quad E_\Phi = E_\Phi(c_1, c_2, \ldots, c_n)\,. \tag{26}$$

Siguiente paso:

Encontrar el conjunto de coeficientes $\{c_j^0\}$ tales que

$$\left.\frac{\partial E_\Phi}{\partial c_i}\right|_{c_j = c_j^0} = 0\,, \quad \forall\, i, j = 1, 2, \ldots, n\,. \tag{27}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Al rearreglar (26) se obtiene

$$E_\Phi \int \Phi^\star \Phi d\tau = \int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau \,.$$

Por lo tanto,

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\left[E_\Phi \int \Phi^\star \Phi d\tau\right] = \frac{\partial}{\partial c_i}\left[\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau\right]$$

de donde:

$$\frac{\partial E_\Phi}{\partial c_i}\left(\int \Phi^\star \Phi d\tau\right) + E_\Phi \frac{\partial}{\partial c_i}\left[\int \Phi^\star \Phi d\tau\right] = \frac{\partial}{\partial c_i}\left[\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau\right]. \qquad (28)$$

$\Rightarrow$ En el extremo:

$\partial E_\Phi / \partial c_i = 0$ y el primer término se anula

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ejercicios: Evalúa las dos integrales restantes para obtener:

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\left[\int \Phi^\star \Phi d\tau\right] = 2\sum_k^n c_k S_{ik}\,. \tag{29}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\left[\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau\right] = 2\sum_k^n c_k H_{ik}\,. \tag{30}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ejercicios: Evalúa las dos integrales restantes para obtener:

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\left[\int \Phi^\star \Phi d\tau\right] = 2\sum_k^n c_k S_{ik}\,. \tag{29}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\left[\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau\right] = 2\sum_k^n c_k H_{ik}\,. \tag{30}$$

E_Φ corresponde a un extremo:

$$E_\Phi \sum_k^n c_k S_{ik} = \sum_k^n c_k H_{ik}\,.$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ejercicios: Evalúa las dos integrales restantes para obtener:

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\left[\int \Phi^\star \Phi d\tau\right] = 2\sum_k^n c_k S_{ik}\,. \tag{29}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\left[\int \Phi^\star \hat{H} \Phi d\tau\right] = 2\sum_k^n c_k H_{ik}\,. \tag{30}$$

E_Φ corresponde a un extremo:

$$E_\Phi \sum_k^n c_k S_{ik} = \sum_k^n c_k H_{ik}\,.$$

Al reacomodar términos:

$$\sum_k^n \left[\left(H_{ik} - E_\Phi S_{ik}\right) c_k\right] = 0\,, \quad i = 1, 2, \ldots, n\,. \tag{31}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

En forma matricial:

$$(\mathbf{H} - \mathbf{S}\, E_{\mathbf{\Phi}})\, \mathbf{c} = \mathbf{0}\,. \qquad (32)$$

$\Rightarrow$ *Sistema homogéneo de ecuaciones lineales*

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

En forma matricial:

$$(\mathbf{H} - \mathbf{S}\,\boldsymbol{E_\Phi})\,\mathbf{c} = \mathbf{0}\,. \qquad (32)$$

$\Rightarrow$ *Sistema homogéneo de ecuaciones lineales*

Solución no trivial cuando

$$\underbrace{\mathbf{det}\,(\mathbf{H} - \mathbf{S}\,\boldsymbol{E_\Phi}) = \mathbf{0}}_{\textit{Ecuación secular}} \qquad (33)$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

En forma matricial:

$$(\mathbf{H} - \mathbf{S}\, E_{\Phi})\, \mathbf{c} = \mathbf{0}\,. \qquad (32)$$

$\Rightarrow$ *Sistema homogéneo de ecuaciones lineales*

Solución no trivial cuando

$$\underbrace{\det\left(\mathbf{H} - \mathbf{S}\, E_{\Phi}\right) = 0}_{\textit{Ecuación secular}} \qquad (33)$$

- Polinomio de grado n para E_{Φ}
- Las raíces de (33) son $E_1, E_2, \ldots, E_n$, tales que

$$\varepsilon_1 \leq E_1\,, \varepsilon_2 \leq E_2\,, \ldots, \varepsilon_n \leq E_n\,.$$

donde las energías exactas correspondientes son

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_n$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Funciones asociadas a la raíz ε_i:

sustituir E_i en (31) o (32)

$\Downarrow$

$\{c_k^i\}$

$\Downarrow$

$$\Phi_i = \sum_j^n c_j^i f_j \quad (34)$$

Mejor base $\{f_k\} \rightarrow$ mejor energía

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ejercicio:

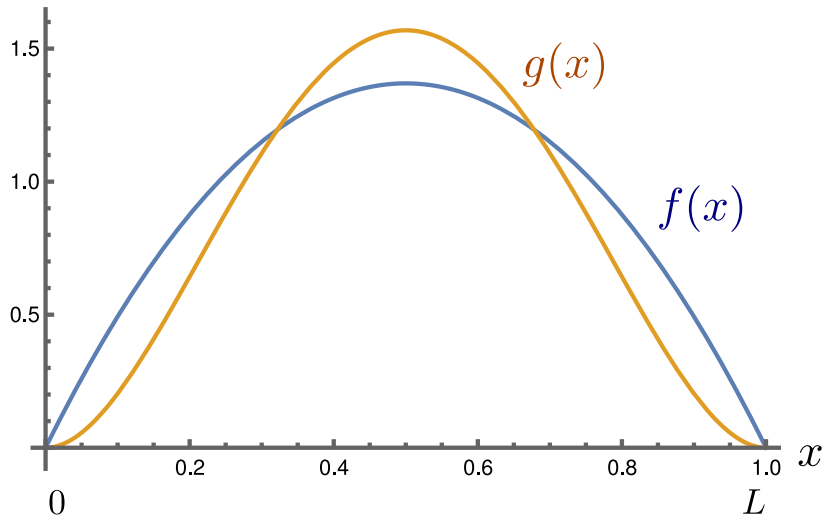
- Utiliza la base

$$f(x) = \sqrt{30}x(L-x), \qquad g(x) = 3\sqrt{70}x^2(L-x)^2$$

y obtén cotas superiores para las energías de una partícula de masa 1 a. u. que se encuentra en una caja de potencial infinitio unidimensional de longitud $L = 1$ bohr. Encuentra además las aproximaciones a las funciones de onda correspondientes.

En este caso:

$$S_{12} = S_{21} = 0.981981$$
$$H_{11} = 5$$
$$H_{12} = H_{21} = 4.582576$$
$$H_{22} = 6$$



Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ecuación secular:

$$\begin{vmatrix} 5 - E & 4.582576 - 0.981981E \\ 4.582576 - 0.981981E & 6 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$0.0357143E^2 - 2E + 9 = 0$$

cuyas raíces son:

$$E_1 = 4.9384870\,\text{ua}, \qquad E_2 = 51.06510\,\text{ua}$$

Las combinaciones lineales de $f(x)$ y $g(x)$ correspondientes son

$$\Phi_1(x) = c_1^1 f(x) + c_2^1 g(x), \qquad \Phi_2(x) = c_1^2 f(x) + c_2^2 g(x)$$

Para obtener Φ_1, resolver en el sistema de ecuaciones con $E = E_1$:

$$\begin{pmatrix} 5 - E_1 & 4.582576 - 0.981981E_1 \\ 4.582576 - 0.981981E_1 & 6 - E_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^1 \\ c_1^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Dado que el sistema de ecuaciones es linealmente dependiente, hay un grado de libertad:

$$c_2^1 = 0.247272\, c_1^1$$

por lo que

$$\Phi_1(x) = c_1^1 \left[f(x) + 0.247272\, g(x) \right]$$

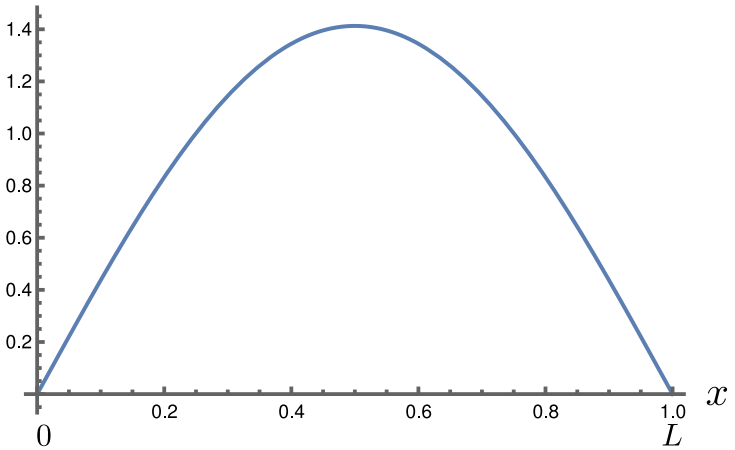
El grado de libertad, c_1^1, puede usarse como constante de normalización:

$$\Phi_1(x) = 0.80406\, f(x) + 0.19882\, g(x)$$

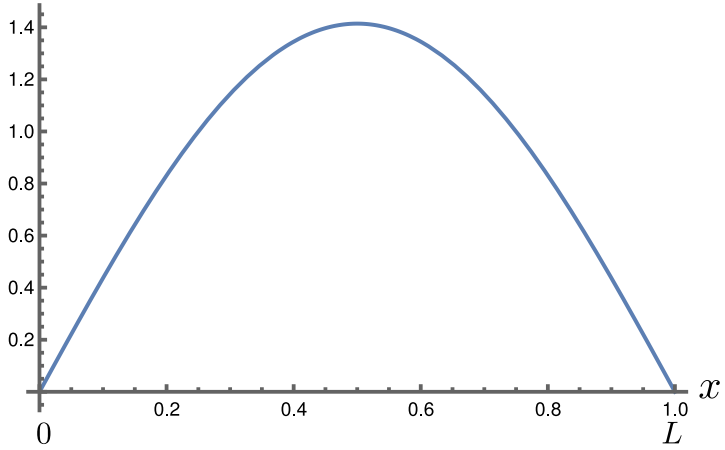
Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Comparación de E_1 y Φ_1 con los resultados exactos (estado basal).

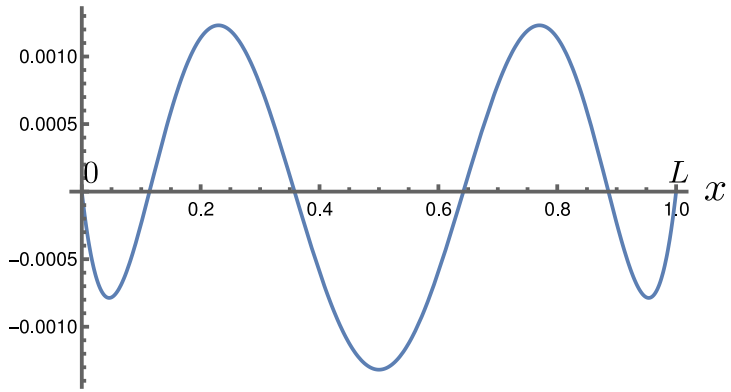
$\Phi_1(x) = 0.80406\, f(x) + 0.19882\, g(x)$



$\psi_1(x) = \sqrt{2}\,\mathrm{sen}\,\pi x$



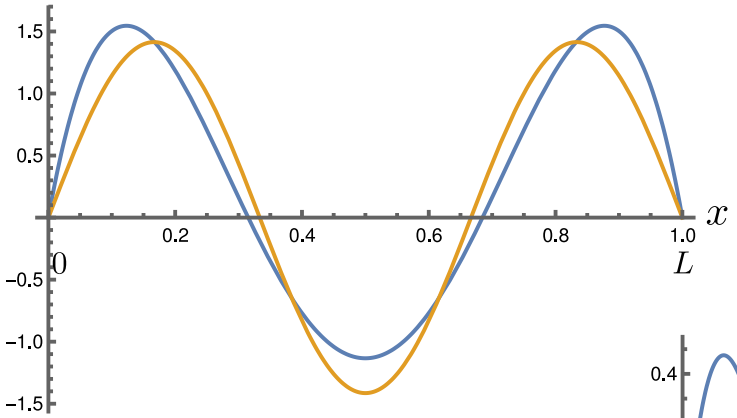
$\Phi_1(x) - \psi_1(x)$



$\boldsymbol{E_1 = 4.9384870\,\mathrm{ua}}$ $\quad$ $\boldsymbol{\varepsilon_1 = 4.934802\,\mathrm{ua}}$ $\quad$ $\boldsymbol{E_1 > \varepsilon_1}$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

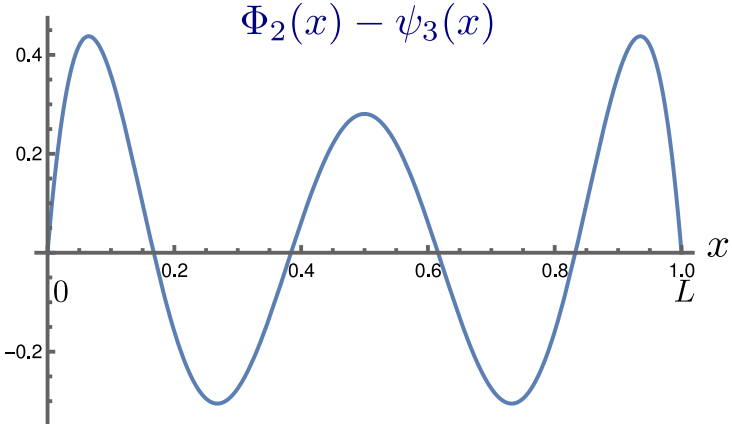
Comparación de E_2 y Φ_2 con los resultados exactos (segundo estado excitado).



$$\Phi_2(x) = 5.23006\, f(x) - 5.28777\, g(x)$$

$$\psi_3(x) = \sqrt{2}\,\mathrm{sen}\, 3\pi x$$

$\Phi_2(x) - \psi_3(x)$



$$E_2 = 51.06510\,\text{ua} \qquad \varepsilon_3 = 44.413220\,\text{ua}$$

$$E_2 > \varepsilon_3$$

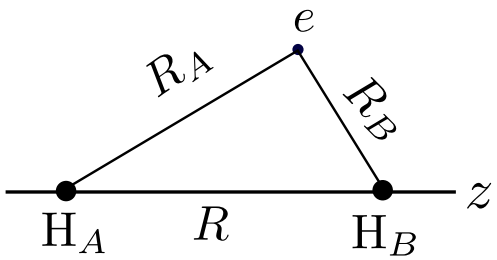
Se obtiene una cota superior para el segundo estado excitado debido a que las funciones base son pares respecto al centro de la caja.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

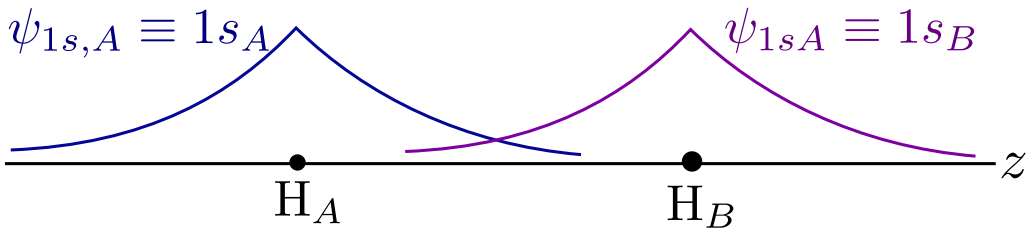
- Hamiltoniano electrónico de la molécula H_2^+ (en unidades atómicas):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{R_A} - \frac{1}{R_B}$$

  - R_A y R_B: distancias del único electrón a los núcleos A y B.
  - R: distancia internuclear fija: $V_{nn} = 1/R$ constante.



- Funciones base:
  Orbitales hidrogenoides centrados en cada núcleo.



  - $1s_A = \pi^{-1/2} e^{-R_A}$, $1s_B = \pi^{-1/2} e^{-R_B}$
  - $E_{1s} = -1/2$ ua: energía del átomo H en el estado basal.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Matriz de traslape.

$$S_{AA} = S_{BB} = 1, \quad S_{AB} = \int 1s_A \, 1s_B \, d\tau = S(R)$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Matriz de traslape.

$$S_{AA} = S_{BB} = 1, \quad S_{AB} = \int 1s_A \, 1s_B \, d\tau = S(R)$$

- Matriz H.
  - $H_{AA} = \int 1s_A \, \hat{H} 1s_A \, d\tau$.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Matriz de traslape.

$$S_{AA} = S_{BB} = 1, \quad S_{AB} = \int 1s_A \, 1s_B \, d\tau = S(R)$$

- Matriz H.
  - $H_{AA} = \int 1s_A \, \hat{H} 1s_A \, d\tau$.

    Notar que

$$\hat{H} 1s_A = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{R_A} \right) 1s_A - \frac{1s_A}{R_B} = E_H 1s_A - \frac{1s_A}{R_B}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Matriz de traslape.

$$S_{AA} = S_{BB} = 1, \quad S_{AB} = \int 1s_A \, 1s_B \, d\tau = S(R)$$

- Matriz H.
  - $H_{AA} = \int 1s_A \, \hat{H} 1s_A \, d\tau$.

    Notar que

$$\hat{H} 1s_A = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{R_A} \right) 1s_A - \frac{1s_A}{R_B} = E_H 1s_A - \frac{1s_A}{R_B}$$

    Por lo tanto:

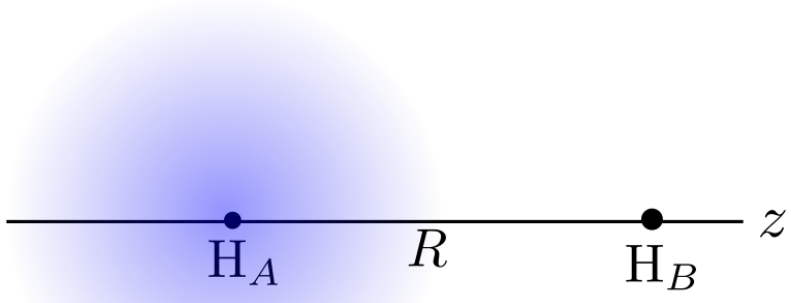
$$\begin{aligned} H_{AA} &= E_{1s} \int |1s_A|^2 \, d\tau - \int \frac{|1s_A|^2}{R_B} d\tau \\ &= E_{1s} + J(R) \end{aligned}$$

    donde

$$J(R) = -\int \frac{|1s_A|^2}{R_B} d\tau$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

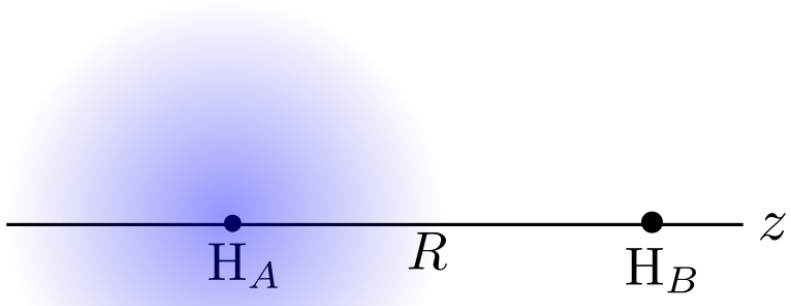
Interpretación física de $\boldsymbol{J(R)}$:



Integral de interacción coulómbica de un átomo H_A con un protón en la posición B.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Interpretación física de $\boldsymbol{J(R)}$:



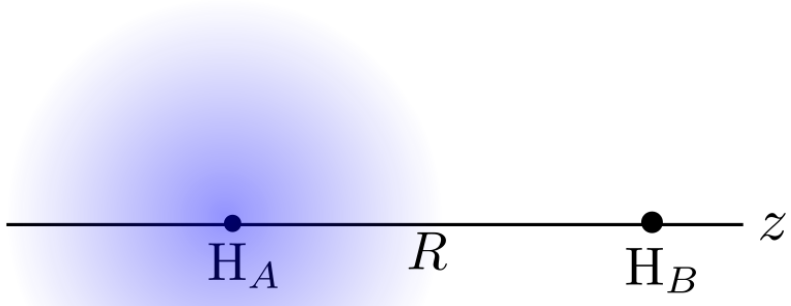
Integral de interacción coulómbica de un átomo H_A con un protón en la posición B.

Además:

- $\boldsymbol{H_{BB} = H_{AA} = E_{1s} + J(R)}$.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Interpretación física de $\boldsymbol{J(R)}$:



Integral de interacción coulómbica de un átomo H_A con un protón en la posición B.

Además:

- $\boldsymbol{H_{BB} = H_{AA} = E_{1s} + J(R)}$.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- $H_{AB} = \int 1s_A \hat{H} 1s_B \, d\tau.$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- $H_{AB} = \int 1s_A \hat{H} 1s_B \, d\tau.$

$$\hat{H} 1s_B = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{R_B} \right) 1s_B - \frac{1s_B}{R_A} = E_{1s} 1s_B - \frac{1s_B}{R_A}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- $H_{AB} = \int 1s_A \hat{H} 1s_B \, d\tau.$

$$\hat{H} 1s_B = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{R_B} \right) 1s_B - \frac{1s_B}{R_A} = E_{1s} 1s_B - \frac{1s_B}{R_A}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} H_{AB} &= E_{1s} \int 1s_A 1s_B \, d\tau - \int \frac{1s_A 1s_B}{R_A} d\tau \\ &= E_{1s} \, S(R) + K(R) = H_{BA} \end{aligned}$$

donde

$$K(R) = -\int \frac{1s_A 1s_B}{R_A} d\tau$$

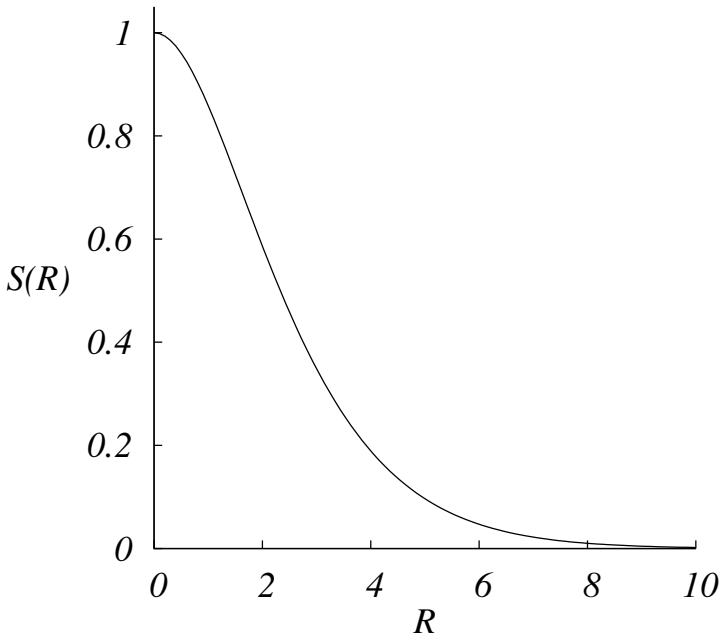
No tiene interpretación clásica

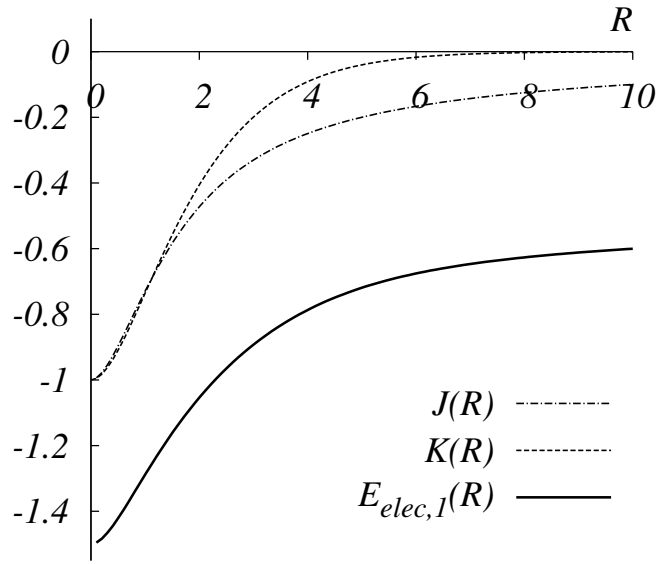
Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Integrales de traslape, coulómbica y de intercambio

$$\begin{aligned} S(R) &= e^{-R}(1 + R + R^2/3) \\ J(R) &= e^{-2R}(1 + 1/R) - 1/R \\ K(R) &= -e^{-R}(1 + R) \end{aligned}$$

Gráficamente:





Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ejercicio:

Obtén las raíces del determinante secular:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - SE \\ H_{BA} - SE & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ejercicio:

Obtén las raíces del determinante secular:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - SE \\ H_{BA} - SE & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

Respuesta:

$$E_1 = E_{1s} + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_{1s} + \frac{J - K}{1 + S}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ejercicio:

Obtén las raíces del determinante secular:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - SE \\ H_{BA} - SE & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

Respuesta:

$$E_1 = E_{1s} + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_{1s} + \frac{J - K}{1 + S}$$

$\Rightarrow$ E_1 y E_2 son energías electrónicas.

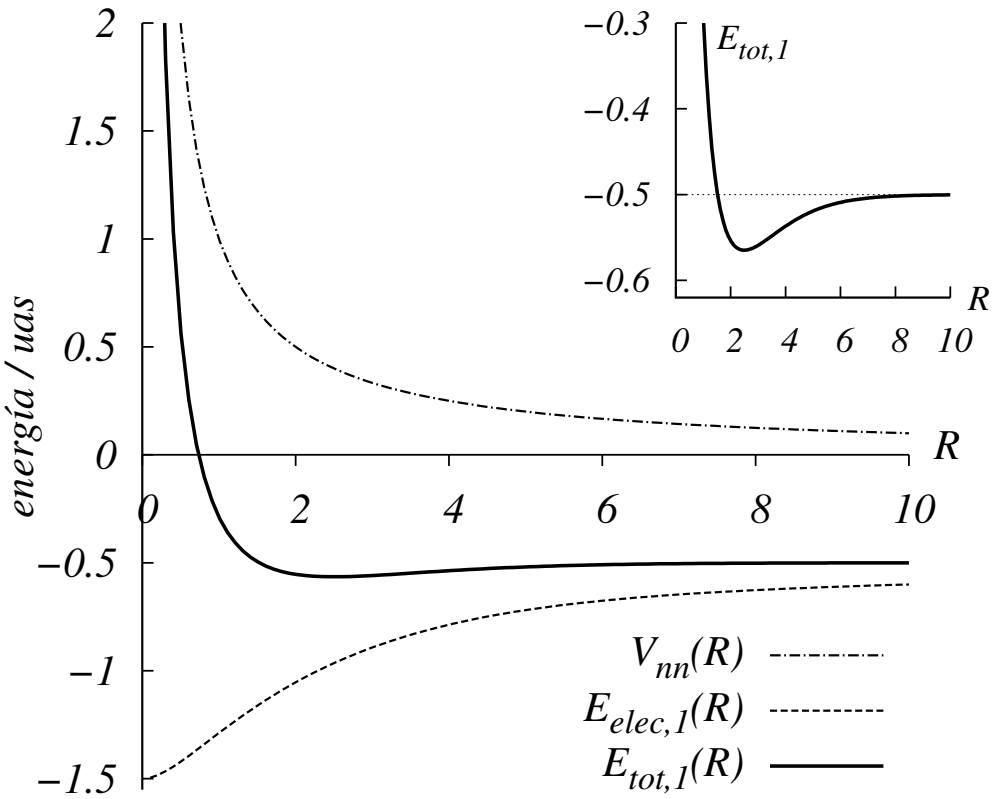
$\Rightarrow$ Las energías totales se obtienen al sumar V_{nn}.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

La energía total del estado basal:

$$E_{tot,1}(R) = E_{elec,1}(R) + V_{nn}(R)$$

$V_{nn}(R) = 1/R$: repulsión núcleo-núcleo.



Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

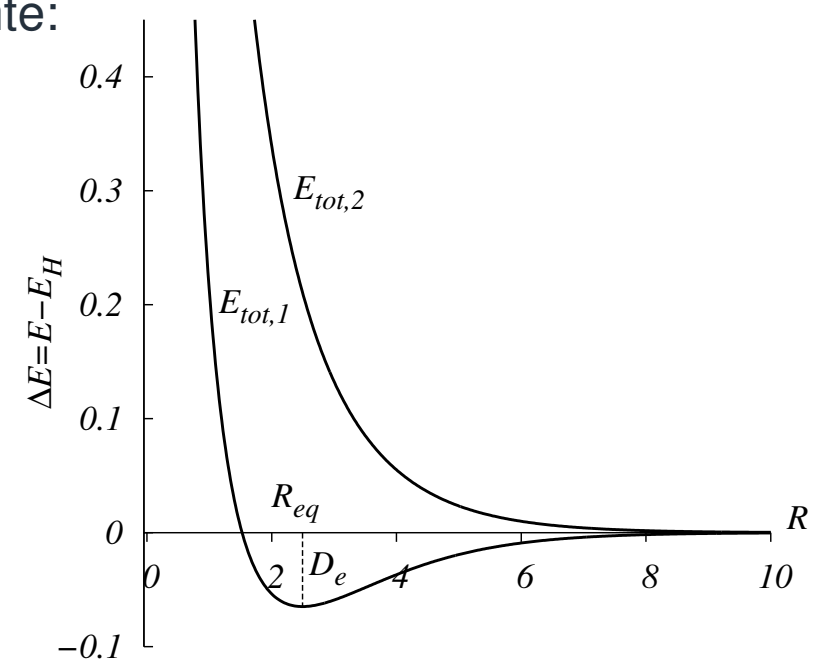
La energía total del primer estado excitado:

$$E_{tot,2}(R) = E_{elec,2}(R) + V_{nn}(R)$$

donde

$$E_{elec,2}(R) = E_H + \frac{J(R) - K(R)}{1 - S(R)}$$

Gráficamente:



Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

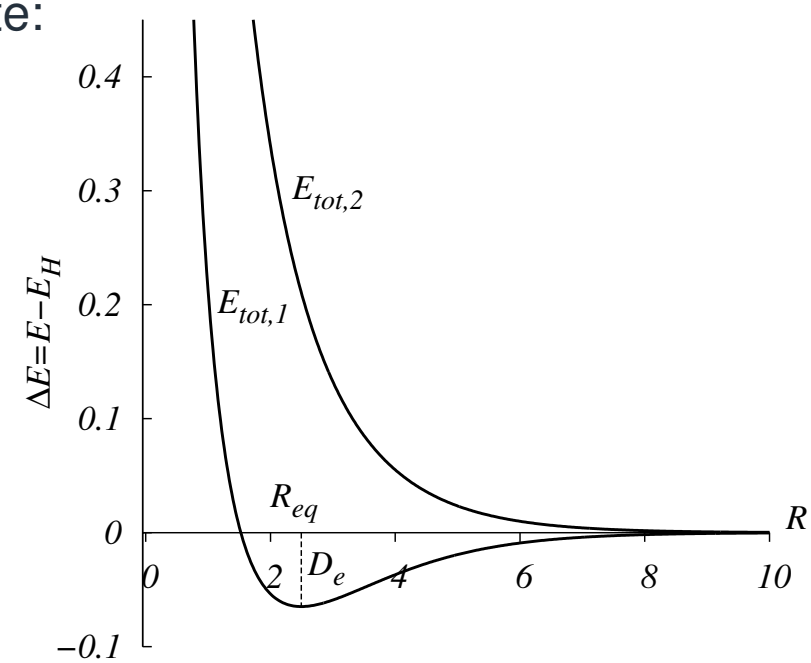
La energía total del primer estado excitado:

$$E_{tot,2}(R) = E_{elec,2}(R) + V_{nn}(R)$$

donde

$$E_{elec,2}(R) = E_H + \frac{J(R) - K(R)}{1 - S(R)}$$

Gráficamente:



Al minimizar $E_{tot,1}$:

$$R_{eq} = 2.4928\,\text{bohr}$$
$$D_e = 0.0648\,\text{hartree} = 1.7641\,\text{eV}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

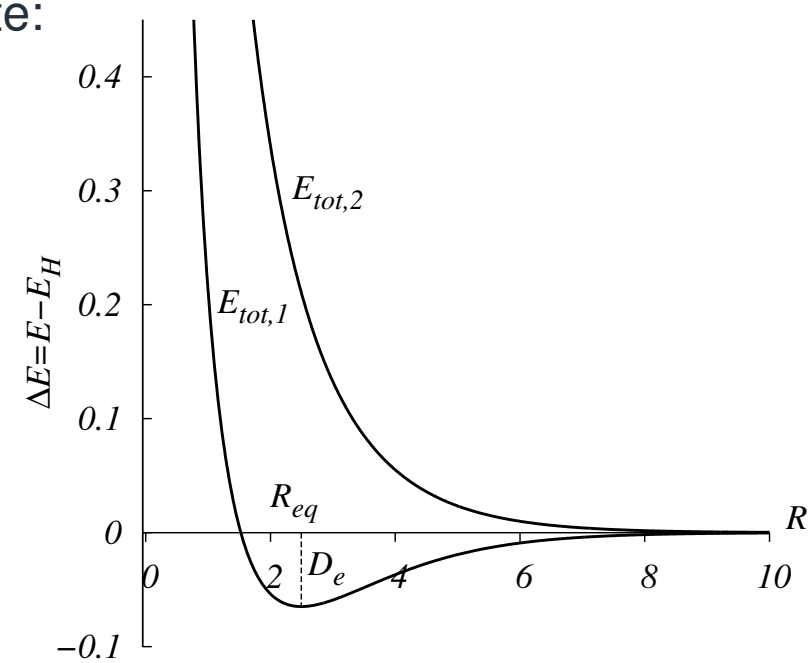
La energía total del primer estado excitado:

$$E_{tot,2}(R) = E_{elec,2}(R) + V_{nn}(R)$$

donde

$$E_{elec,2}(R) = E_H + \frac{J(R) - K(R)}{1 - S(R)}$$

Gráficamente:



Al minimizar $E_{tot,1}$:

$$R_{eq} = 2.4928\,\text{bohr}$$
$$D_e = 0.0648\,\text{hartree} = 1.7641\,\text{eV}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

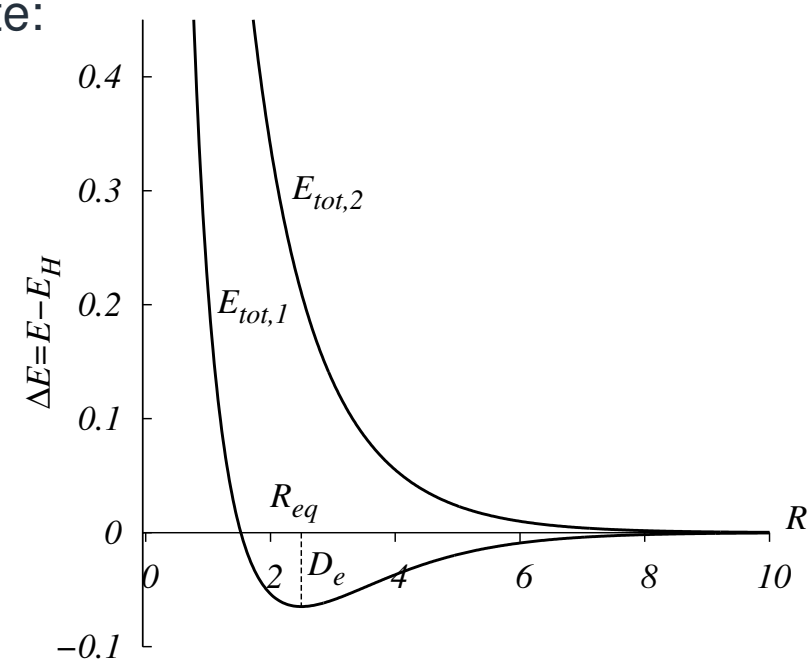
La energía total del primer estado excitado:

$$E_{tot,2}(R) = E_{elec,2}(R) + V_{nn}(R)$$

donde

$$E_{elec,2}(R) = E_H + \frac{J(R) - K(R)}{1 - S(R)}$$

Gráficamente:



Al minimizar $E_{tot,1}$:

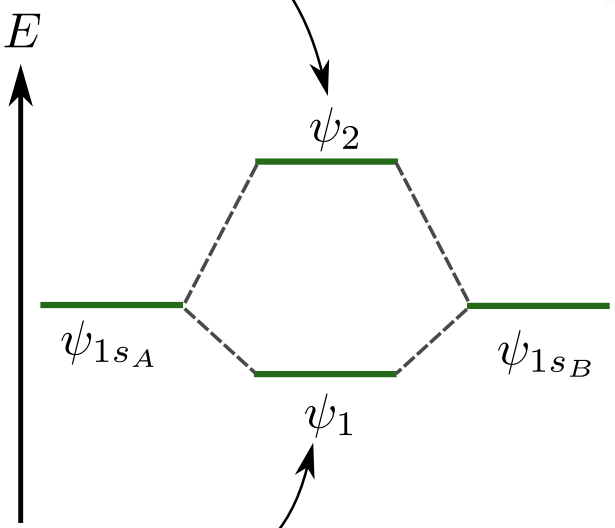
$$R_{eq} = 2.4928\,\text{bohr}$$
$$D_e = 0.0648\,\text{hartree} = 1.7641\,\text{eV}$$

Valores experimentales:

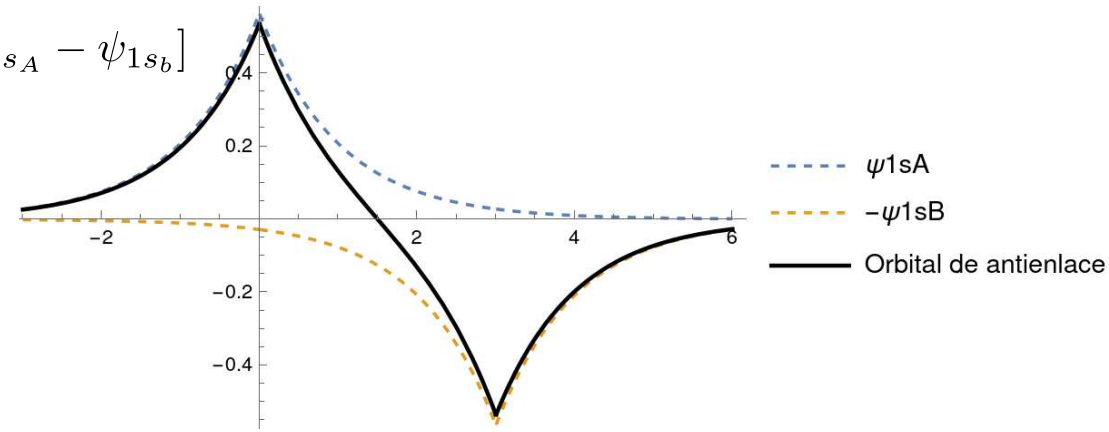
2 bohr y 2.79 eV, respectivamente.

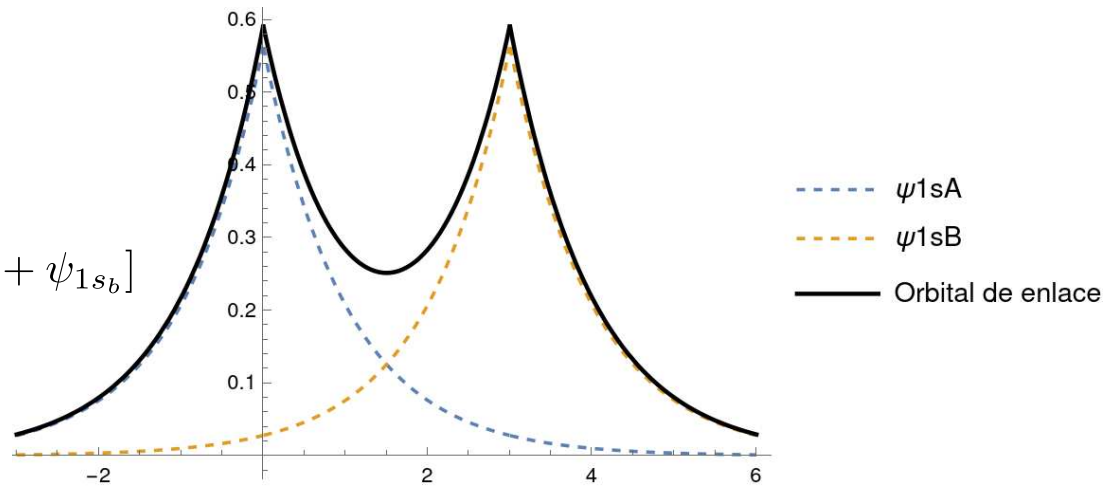
Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\left[\psi_{1s_A} - \psi_{1s_b}\right]$$



$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}\left[\psi_{1s_A} + \psi_{1s_b}\right]$$





Método de Hückel

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Ilustra la aplicación del principio variacional.
- Tratamiento para moléculas orgánicas conjugadas planas.
- Considera la separación orbital $\sigma - \pi$.
- Incluye el efecto de los electrones σ y de los núcleos en promedio.
- Método semiempírico (involucra información experimental).
- Método de interés histórico.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Aproximación al Hamiltoniano electrónico (aproximación de Born-Oppenheimer):

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}^{ef}(i) \tag{35}$$

La ecuación electrónica es:

$$\hat{H}_\pi \psi_\pi = E_\pi \psi_\pi \tag{36}$$

tal que

$$\psi_\pi = \prod_{i=1}^{n_\pi} \psi_i \tag{37}$$

donde

$$\hat{H}^{ef}(i)\phi(i) = \epsilon_i \psi(i) \tag{38}$$

y

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \epsilon_i \tag{39}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Aproximación al Hamiltoniano electrónico (aproximación de Born-Oppenheimer):

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}^{ef}(i) \tag{35}$$

La ecuación electrónica es:

$$\hat{H}_\pi \psi_\pi = E_\pi \psi_\pi \tag{36}$$

tal que

$$\psi_\pi = \prod_{i=1}^{n_\pi} \psi_i \tag{37}$$

donde

$$\hat{H}^{ef}(i)\phi(i) = \epsilon_i \psi(i) \tag{38}$$

y

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \epsilon_i \tag{39}$$

Falta considerar el espín

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Funciones base:

$$\{f_j | j = 1, \ldots, n_{\mathbf{C}}\}$$

$n_{\mathbf{C}}$ funciones atómicas $2p$ con simetría π.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Funciones base:

$$\{f_j | j = 1, \ldots, n_{\mathbf{C}}\}$$

$n_{\mathbf{C}}$ funciones atómicas $2p$ con simetría π.

- Orbital molecular (OM): función de onda de un electrón en una molécula (aproximación).

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{n_{\mathbf{C}}} c_j^i f_j \tag{40}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Funciones base:

$$\{f_j | j = 1, \ldots, n_{\mathbf{C}}\}$$

$n_{\mathbf{C}}$ funciones atómicas $2p$ con simetría π.

- Orbital molecular (OM): función de onda de un electrón en una molécula (aproximación).

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{n_{\mathbf{C}}} c_j^i f_j \tag{40}$$

- Se ignora el traslape orbital:

$$\mathbf{S} = \mathbf{I} \tag{41}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Aproximación a las interacciones:

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha < 0 & : \quad i = j \\ \beta < 0 & : \quad i = j \pm 1 \text{ (átomos enlazados)} \\ 0 & : \quad \text{átomos no enlazados} \end{cases} \tag{42}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Aproximación a las interacciones:

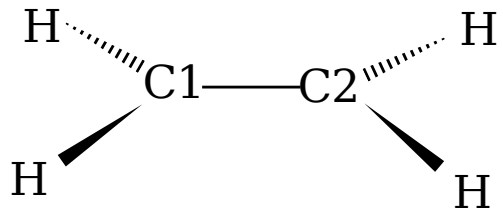
$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha < 0 & : \quad i = j \\ \beta < 0 & : \quad i = j \pm 1 \text{ (átomos enlazados)} \\ 0 & : \quad \text{átomos no enlazados} \end{cases} \tag{42}$$

Objetivo:

Encontrar al conjunto $\{c_j^i\}$ que minimiza la energía del sistema y los correspondientes valores de energía y OMs.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Etileno



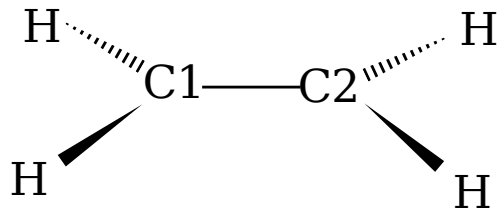
- $n_C = 2$
- base orbital: $\{\phi_{2p_{z1}}, \phi_{2p_{z2}}\} \equiv \{f_1, f_2\}$

Determinante secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Etileno



- $n_C = 2$
- base orbital: $\{\phi_{2p_{z1}}, \phi_{2p_{z2}}\} \equiv \{f_1, f_2\}$

Determinante secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Al sustituir (41) y (42):

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Raíces de la ecuación cuadrática :

$$\alpha - E = \pm\beta; \qquad E_1 = \alpha + \beta, \quad E_2 = \alpha - \beta$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Raíces de la ecuación cuadrática :

$$\alpha - E = \pm\beta; \qquad E_1 = \alpha + \beta, \quad E_2 = \alpha - \beta$$

Ecuación secular:

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Es decir:

$$\begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 &= 0 \end{aligned}$$

De la primera ecuación:

$$c_2 = -\frac{\alpha - E}{\beta} c_1$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

A E_1 le corresponde el orbital molecular

$$\psi_1 = c_1^1 f_1 + c_2^1 f_2$$

donde:

$$c_2^1 = -\frac{\alpha - E_1}{\beta} c_1^1 = -\frac{\alpha - \alpha - \beta}{\beta} c_1^1 = c_1^1$$

Por lo tanto:

$$\psi_1 = c_1^1 (f_1 + f_2)$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

A E_1 le corresponde el orbital molecular

$$\psi_1 = c_1^1 f_1 + c_2^1 f_2$$

donde:

$$c_2^1 = -\frac{\alpha - E_1}{\beta} c_1^1 = -\frac{\alpha - \alpha - \beta}{\beta} c_1^1 = c_1^1$$

Por lo tanto:

$$\psi_1 = c_1^1 (f_1 + f_2)$$

c_1^1 se obtiene al normalizar ψ_1:

$$\begin{aligned} \int |\psi_1|^2 d\tau &= (c_1^1)^2 \int (|f_1^1|^2 + 2 f_1 f_2 + |f_2^1|^2) d\tau \\ &= (c_1^1)^2 (1 + 2S_{12} + 1) = 1 \\ c_1^1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

El orbital molecular normalizado es:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (f_1 + f_2)$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

El orbital molecular normalizado es:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 + f_2)$$

De manera análoga,

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 - f_2)$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

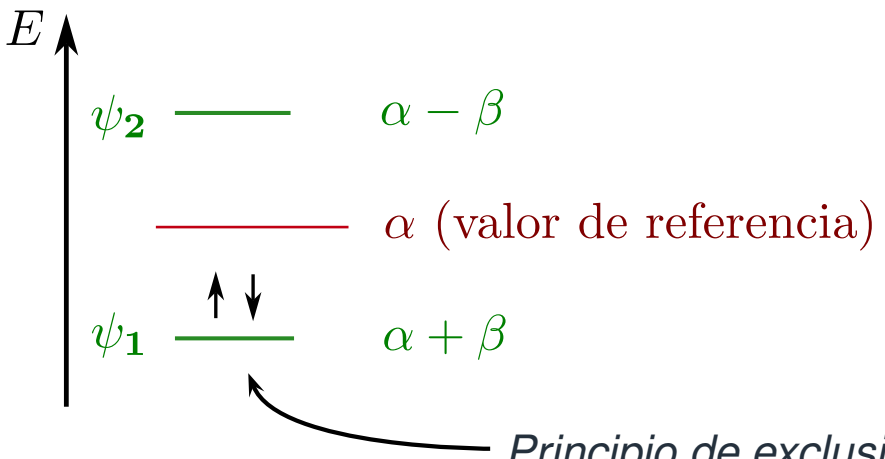
El orbital molecular normalizado es:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 + f_2)$$

De manera análoga,

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 - f_2)$$

Gráficamente:



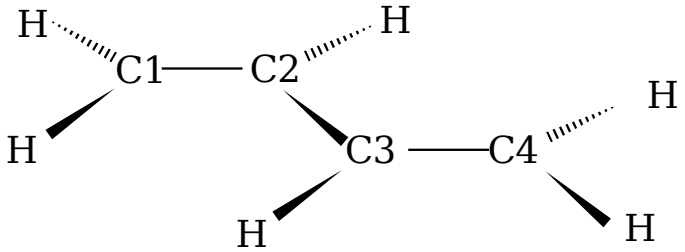
electrones independientes: sumar contribuciones orbitales

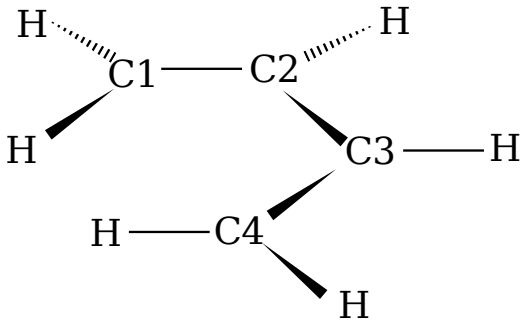
$$E_\pi(\text{etileno}) = 2(\alpha + \beta)$$

Principio de exclusión: dos electrones por nivel

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Trans y cis butadieno



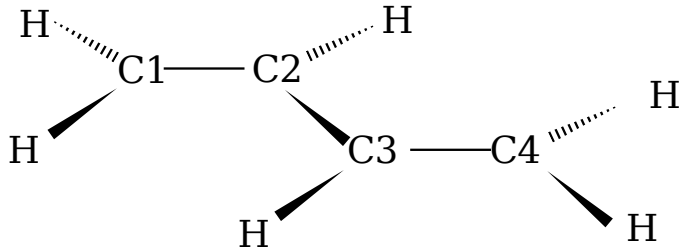


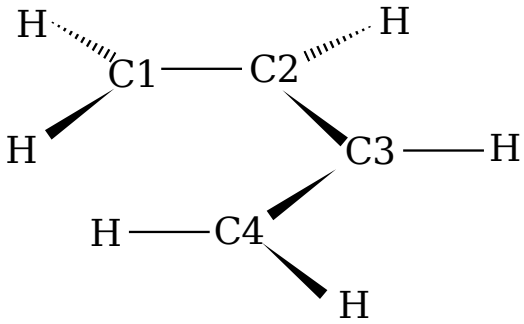
- $n_{\mathrm{C}} = 4$
- base orbital:

$$\{\phi_{2p_{z1}}, \phi_{2p_{z2}}, \phi_{2p_{z3}}, \phi_{2p_{z4}}\} \equiv \{f_1, f_2, f_3, f_4\}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Trans y cis butadieno





- $n_{\mathrm{C}} = 4$
- base orbital:

$$\{\phi_{2p_{z1}}, \phi_{2p_{z2}}, \phi_{2p_{z3}}, \phi_{2p_{z4}}\} \equiv \{f_1, f_2, f_3, f_4\}$$

Determinante secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Factorizar β de cada columna:

$$\beta^4 \begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Factorizar β de cada columna:

$$\beta^4 \begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

Definición:

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} \tag{43}$$

Dividir entre β^4 ambos lados de la ecuación secular:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Obtener las raíces del determinante:

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

Al hacer $u = x^2$, se obtiene:

$$x = \pm 0.62, \pm 1.62$$

Además, de (43):

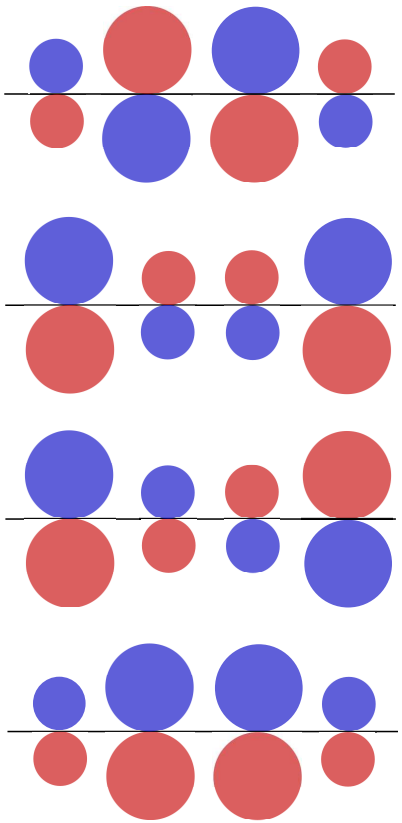
$$E = \alpha - \beta x \tag{44}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1.62\beta \\ E_2 &= \alpha + 0.62\beta \\ E_3 &= \alpha - 0.62\beta \\ E_4 &= \alpha - 1.62\beta \end{aligned}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Orbitales moleculares:



$$\psi_4 = 0.37f_1 - 0.60f_2 + 0.60f_3 - 0.37f_4$$

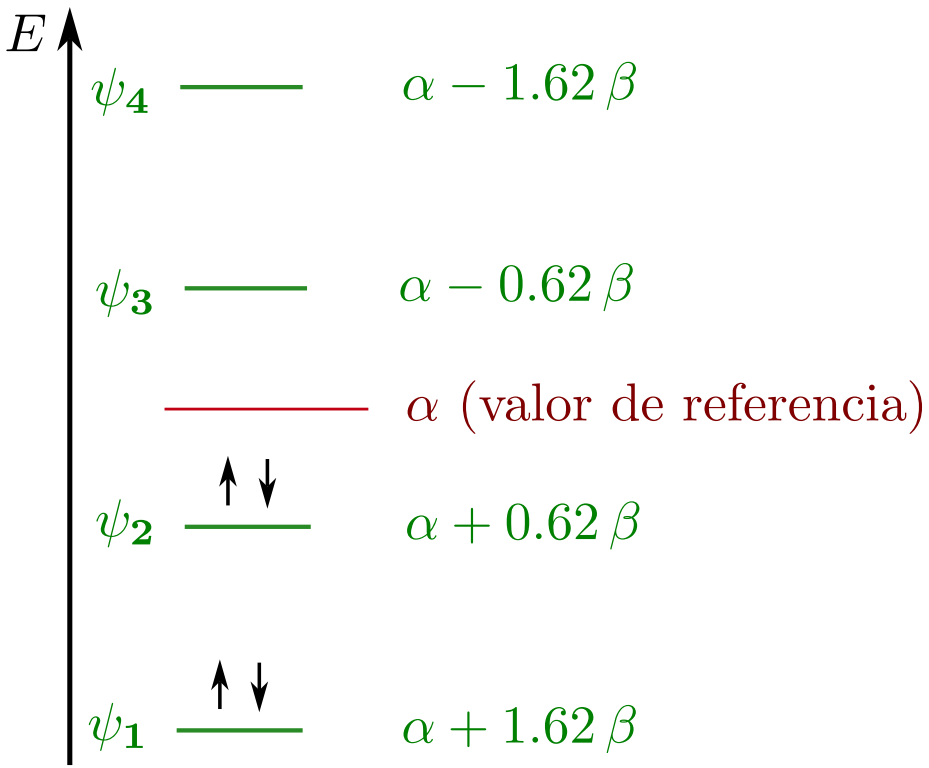
$$\psi_3 = 0.60f_1 - 0.37f_2 - 0.37f_3 + 0.60f_4$$

$$\psi_2 = 0.60f_1 + 0.37f_2 - 0.37f_3 - 0.60f_4$$

$$\psi_1 = 0.37f_1 + 0.60f_2 + 0.60f_3 + 0.37f_4$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Diagrama de energía:



$$E_\pi(\text{butadieno}) = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Una posible definición de *energía de deslocalización:*

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{deloc}} &= E_{\pi}(\mathbf{butadieno}) - 2E_{\pi}(\mathbf{etileno}) \\ &= 0.48\beta \approx -36\,\mathbf{kJ/mol} \end{aligned}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Una posible definición de *energía de deslocalización:*

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{deloc}} &= E_\pi(\mathbf{butadieno}) - 2E_\pi(\mathbf{etileno}) \\ &= 0.48\beta \approx -36\,\mathbf{kJ/mol} \end{aligned}$$

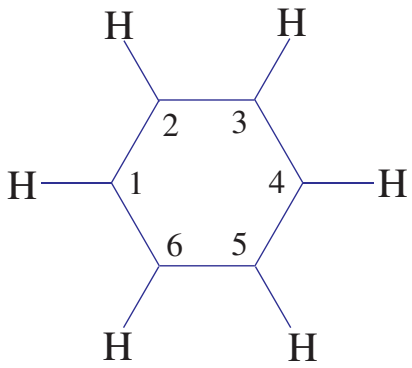
En los *métodos semiempíricos*, se obtienen valores de parámetros a partir de información experimental.

Por ejemplo:

$\beta \approx 75$ kJ/mol

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Benceno

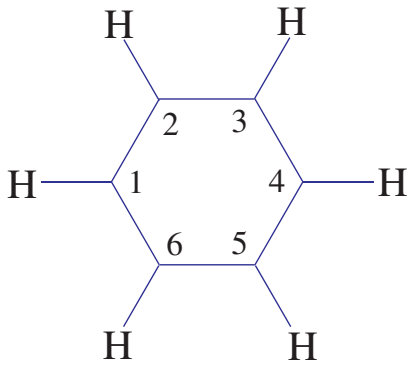


- $n_{\mathrm{C}} = 6$
- base orbital:

$$\{\phi_{2p_{z1}}, \phi_{2p_{z2}}, \ldots, \phi_{2p_{z6}}\} \equiv \{f_1, f_2, \ldots, f_6\}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Benceno



- $n_{\mathrm{C}} = 6$
- base orbital:

$$\{\phi_{2p_{z1}}, \phi_{2p_{z2}}, \ldots, \phi_{2p_{z6}}\} \equiv \{f_1, f_2, \ldots, f_6\}$$

Determinante secular:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

compuesto cíclico

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Caso particular de *circulante*, con solución:

$$x = -2\cos\left(\frac{2\pi k}{n_{\mathrm{C}}}\right) \qquad k = 1, 2, \ldots, n_{\mathrm{C}} \tag{45}$$

En este caso:

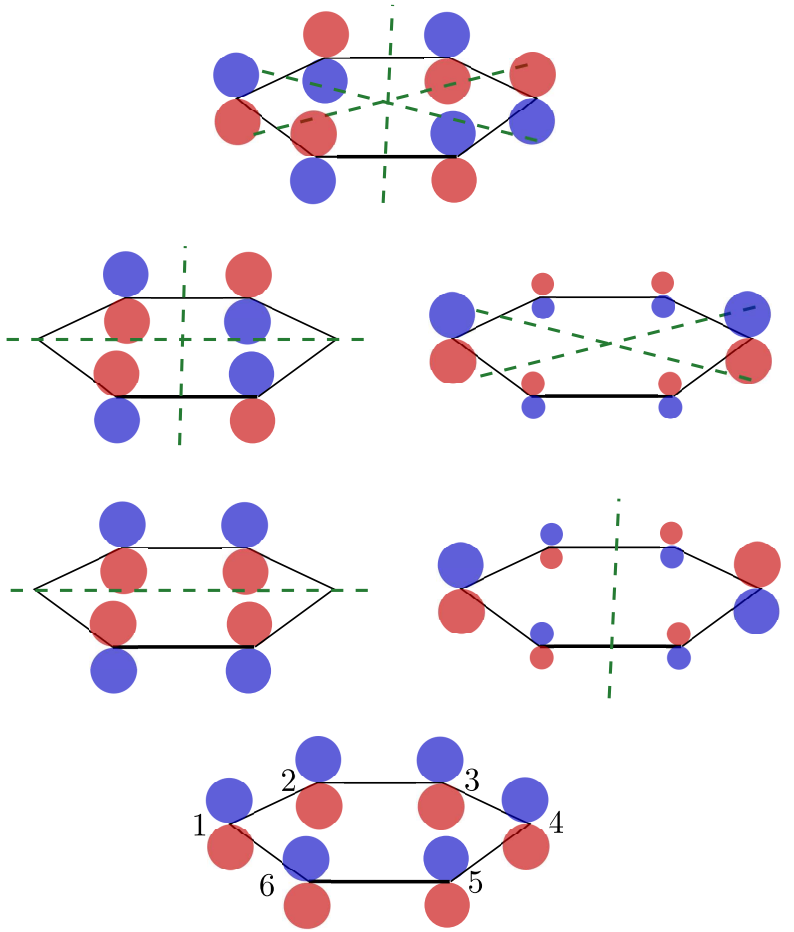
k	1	2	3	4	5	6
x	-1	1	2	1	-1	-2

Al utilizar (44):

$$E_k = \alpha + 2\beta, \alpha + \beta, \alpha + \beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta, \alpha - 2\beta$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Orbitales moleculares



$$\psi_6 = f_1 - f_2 + f_3 - f_4 + f_5 - f_6$$

$$\psi_5 = f_2 - f_3 + f_5 - f_6$$

$$\psi_4 = f_1 - \frac{1}{2}f_2 - \frac{1}{2}f_3 + f_4 - \frac{1}{2}f_5 - \frac{1}{2}f_6$$

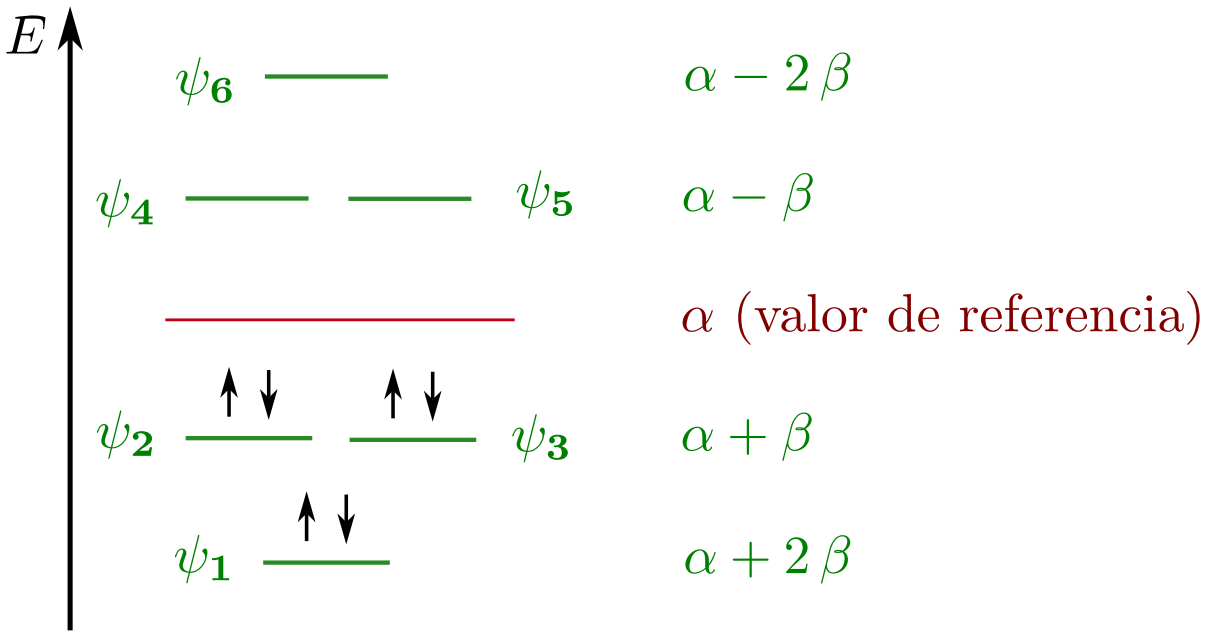
$$\psi_3 = f_2 + f_3 - f_5 - f_6$$

$$\psi_2 = f_1 + \frac{1}{2}f_2 - \frac{1}{2}f_3 - f_4 - \frac{1}{2}f_5 + \frac{1}{2}f_6$$

$$\psi_1 = f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Diagrama de energía:



$$E_\pi(\text{benceno}) = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Energía de deslocalización:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E_{\text{deloc}}} &= \boldsymbol{E_\pi(\text{benceno}) - 3E_\pi(\text{etileno})} \\ &= \boldsymbol{2\beta \approx -150\,\text{kJ/mol}} \end{aligned}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Comparación con 1,3,5–hexatrieno:

En este caso:

$$\begin{aligned} E_j &= \alpha + 1.8019\beta, \quad \alpha + 1.2470\beta, \quad \alpha + 0.4450\beta \\ &\quad \alpha - 0.4450\beta, \quad \alpha - 1.2470\beta, \quad \alpha - 1.8019\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_\pi(\text{hexatrieno}) &= 2(\alpha + 1.8019\beta + \alpha + 1.2470\beta + \alpha + 0 \\ &= 6\alpha + 6.9878\beta \end{aligned}$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Comparación con 1,3,5–hexatrieno:

En este caso:

$$\begin{aligned} E_j &= \alpha + 1.8019\beta, \quad \alpha + 1.2470\beta, \quad \alpha + 0.4450\beta \\ &\quad \alpha - 0.4450\beta, \quad \alpha - 1.2470\beta, \quad \alpha - 1.8019\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_\pi(\text{hexatrieno}) &= 2(\alpha + 1.8019\beta + \alpha + 1.2470\beta + \alpha + 0 \\ &= 6\alpha + 6.9878\beta \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$E_{\text{deloc}} = E_\pi(\text{hexatrieno}) - 3E_\pi(\text{etileno}) = 0.99\beta$$

Además, por la formación del anillo:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_\pi(\text{benceno}) - E_\pi(\text{hexatrieno}) \\ &= \boxed{1.01\beta} \end{aligned}$$

¿aromaticidad?

Noción química, sin operador cuántico

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- Los sistemas donde

$$n_C = 4n + 2\,, \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{46}$$

son capas cerradas

- con energía

$$E_\pi = (4n + 2)\alpha + 4\beta \sum_{k=-n}^{n} \cos \frac{\pi k}{2n + 1} \tag{47}$$

Ejemplo: benceno $(n = 1)$

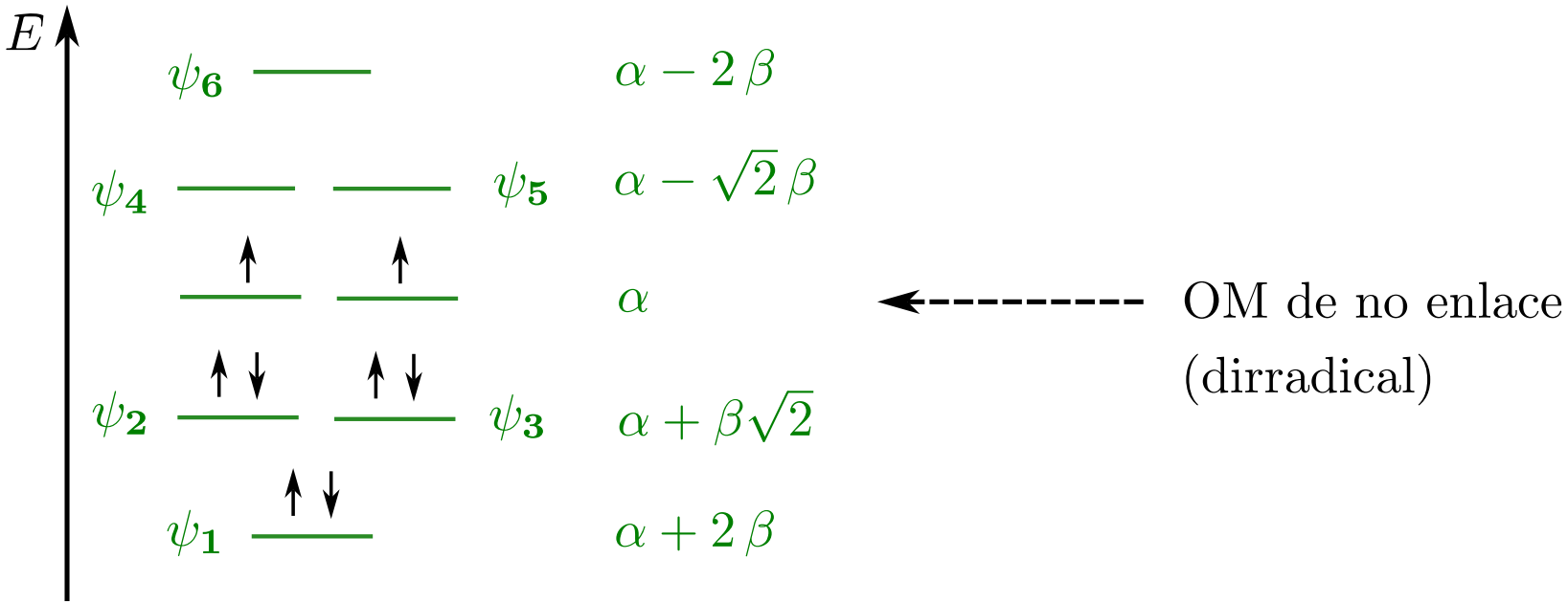
$$E_\pi = 6\alpha + 4\beta \left(\cos \frac{-\pi}{3} + \cos 0 + \cos \frac{\pi}{3} \right) = 6\alpha + 8\beta$$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Ciclooctatrieno

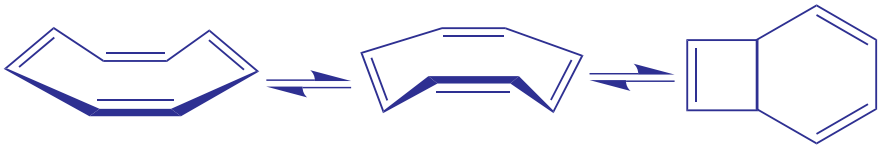
$\hookrightarrow n_C = 8$

En este caso:



Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Experimentalmente:

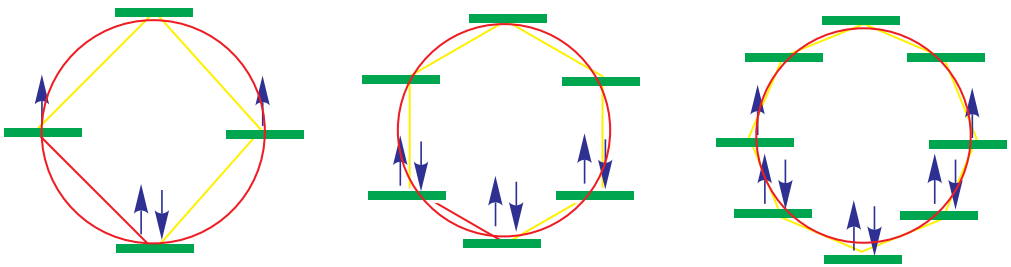


ciclooctatetraeno

biciclo[4.2.0] octatrieno

↪ Se rompe la degeneración

Aromaticidad en monociclos:



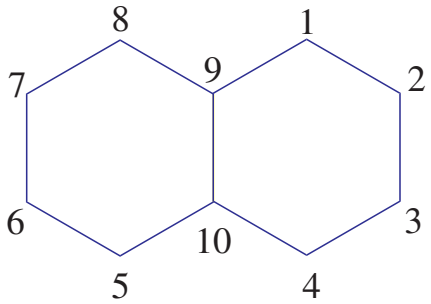
n_C=4 ¿aromático? no

n_C=6 sí

n_C=8 no

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Compuestos policíclicos

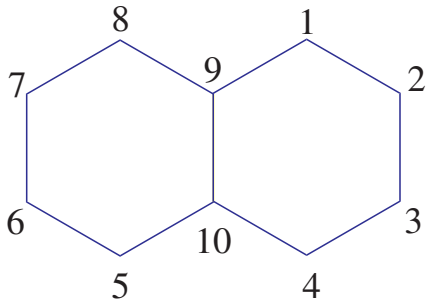


Naftaleno

- $n_{\mathrm{C}} = 10$
- base orbital: $\{\phi_{2p_{z1}}, \phi_{2p_{z2}}, \ldots, \phi_{2p_{z10}}\} \equiv \{f_1, f_2, \ldots, f_{10}\}$

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

Compuestos policíclicos



Naftaleno

- $n_{\mathrm{C}} = 10$
- base orbital: $\{\phi_{2p_{z1}}, \phi_{2p_{z2}}, \ldots, \phi_{2p_{z10}}\} \equiv \{f_1, f_2, \ldots, f_{10}\}$

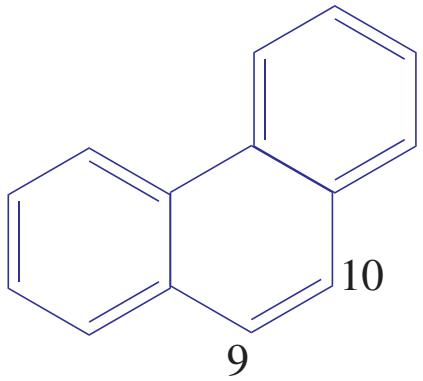
Determinante secular:

$$\begin{vmatrix}
x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{1} & 0 \\
1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{1} \\
0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & \boxed{1} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\
\boxed{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & \boxed{1} \\
0 & 0 & 0 & \boxed{1} & \boxed{1} & 0 & 0 & 0 & \boxed{1} & x
\end{vmatrix} = 0$$

No es un circulante, por lo tanto, no se aplica la regla de Hückel

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

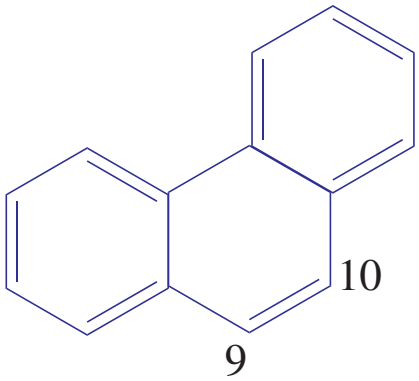
- La regla de Hückel se aplica a monociclos
- Por ejemplo:



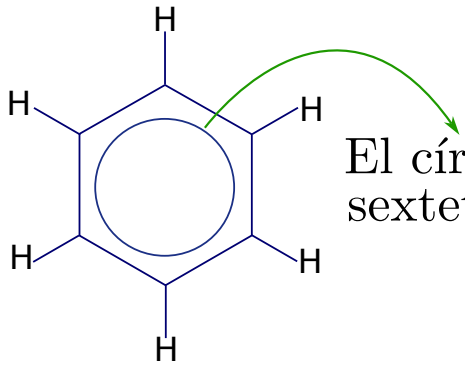
El fenantreno sufre reacciones de adición en la posición 9,10.

Métodos aproximados: introducción
Principio variacional
Método variacional
Aplicación al átomo de hidrógeno
Aplicación al átomo de Helio
Método variacional lineal
Partícula en una caja de potencial
Enlace químico en H_2^+
Método de Hückel

- La regla de Hückel se aplica a monociclos
- Por ejemplo:



El fenantreno sufre reacciones de adición en la posición 9,10.



El círculo denota el sexteto aromático.

¿Cuántos sextetos hay en naftaleno?