

I. ATOMOS HIDROGENOIDES

Estudiaremos aquí el espectro de los átomos hidrogenoides, cuyo análisis experimental fue de importancia crucial para guiar los primeros pasos de la Mecánica Cuántica y sus desarrollos posteriores. Empezaremos considerando un átomo con núcleo puntual de carga positiva $Z|e|$ y un sólo electrón sin spin, cuya ecuación radial reducida es

$$\frac{d^2 u_e(r)}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} E + \frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_e(r) = 0 \quad (1)$$

Como el potencial de Coulomb decrece más lentamente que $1/r^2$, los valores propios de la ecuación anterior, correspondientes a estados ligados, son negativos y su número es infinito. Definiendo las cantidades adimensionales

$$\rho \equiv \frac{\sqrt{8\mu|E|}}{\hbar} r, \quad \lambda \equiv \frac{Z e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} \quad (2)$$

la ecuación (1) se puede escribir

$$\frac{d^2 \bar{u}_e(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \bar{u}_e(\rho) = 0 \quad (3)$$

donde $\bar{u}_e(\rho) \equiv u_e(r)$. Dadas las comportamientos asintóticos $\bar{u}_e(\rho) \sim \rho^{l+1}$ si $\rho \rightarrow 0$ y $\bar{u}_e(\rho) \sim \exp(-\rho/2)$ (en su parte dominante) si $\rho \rightarrow \infty$, conviene introducir una nueva función $v_e(\rho)$, definida como

$$\bar{u}_e(\rho) \equiv \rho^{l+1} e^{-\rho/2} v_e(\rho) \quad (4)$$

Esta función satisface

$$\rho v_e''(\rho) + [2l+2 - \rho] v_e'(\rho) - [l+1 - \lambda] v_e(\rho) = 0 \quad (5)$$

que es una función hipergeométrica confluyente. Teniendo en cuenta la condición de regularidad, la solución de esta ecuación es

$$v_e(\rho) = A M(l+1 - \lambda, 2l+2, \rho) \quad (6)$$

La función $\bar{u}_e(\rho)$ correspondiente es normalizable si y sólo si $\Gamma(l+1-\lambda) \neq \infty$ ya que

$$M(a, b, z) \underset{|z| \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)} e^{iz} z^{-a} g(a, a-b+1, -z) + \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-b} g(l-a, b-a, z) \quad (7)$$

donde $\epsilon = +1$ si $-\pi/2 < \arg z < 3\pi/2$, $\epsilon = -1$ si $-3\pi/2 < \arg z \leq -\pi/2$ y

$$g(a, b, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{n! z^n} \quad (1)$$

donde $(a)_n = a(a+1)\dots(a+n-1)$, $(a)_0 = 1$, esto es $(a)_n = \Gamma(a+1) / \Gamma(a+n+1)$

Por tanto, las energías de los estados ligados vienen determinadas por la ecuación

$$l + l - \lambda = -m_r, \quad m_r = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

donde m_r es el número cuántico radial, y es igual al número de nodos finitos de la función de onda radial, excluyendo el origen.

Seguimos la nomenclatura usual de la teoría cuántica de Bohr, introduciremos el número cuántico principal n que se define como $n = m_r + l + 1$, y los valores propios de la energía resultan ser, usando (2)

$$E_{me} = -\frac{1}{2} \mu (Z\alpha c)^2 \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

fórmula que coincide con la obtenida en el modelo de Bohr. Nótese que para un valor dado de n los valores posibles de l son $l = 0, 1, \dots, n-1$ y, por tanto, la degeneración del nivel n es n^2 . Se ve que aquí aparece una degeneración accidental, debida a la forma particular del potencial coulombiano, es decir, de origen dinámico.

Si se compara la ecuación (I.1.5) con la satisfecha por los polinomios de Laguerre, se encuentra que las funciones de onda normalizadas son, salvo fase,

$$\Psi_{n\ell m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}) \quad (4)$$

con

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \left[\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi < 2\pi \quad (5)$$

$$P_{\ell}^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{(-1)^m}{\ell! 2^{\ell}} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} (x^2-1)^{\ell} \quad (6)$$

$$R_{n\ell}(r) = \frac{2}{a^{3/2} n^2} \left[\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!} \right]^{1/2} \rho^{\ell} e^{-\rho/2} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \quad (7)$$

donde $\rho = 2r/na$, y a , que es el llamado radio de Bohr, viene dado por

$$a = \frac{\hbar}{\mu (Z\alpha c)} \quad (4)$$

Recordan que

$$L_m^k(x) = \sum_{r=0}^m \frac{(-1)^r (m+k)!}{(m-r)! (k+r)! r!} x^r \quad (2)$$

Introduciendo $\bar{r} \equiv r/a$ y $\bar{R}_{me} \equiv a^{3/2} R_{me}$ las funciones radiales para los primeros estados ligados son

$$m=1 \quad \bar{R}_{10}(r) = 2 e^{-\bar{r}}$$

$$m=2 \quad \bar{R}_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{1}{2} \bar{r}\right) e^{-\bar{r}/2}, \quad \bar{R}_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \bar{r} e^{-\bar{r}/2} \quad (3)$$

$$m=3 \quad \bar{R}_{30}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3} \bar{r} + \frac{2}{27} \bar{r}^2\right) e^{-\bar{r}/3}$$

$$\bar{R}_{31}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \bar{r} \left(1 - \frac{1}{6} \bar{r}\right) e^{-\bar{r}/3}, \quad \bar{R}_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \bar{r}^2 e^{-\bar{r}/3}$$

Las funciones $a r^2 R_{me}^2(r)$ se hallan representados en la figura I.1 en algunos casos.

Integrales que aparecen frecuentemente en aplicaciones de la Mecánica cuántica son del tipo

$$I_S(m, k; m', k') \equiv \int_0^\infty dx e^{-x} x^S L_m^k(x) L_{m'}^{k'}(x) \quad (5)$$

que fueron calculadas por E. SCHRÖDINGER [Ann. Phys. (Leipzig) 79, 361 (1926)] y vale

$$I_S(m, k; m', k') = s! \sum_{r=0}^b (-1)^{m+m'+r} \binom{s-k}{m-r} \binom{s-k'}{m'-r} \binom{-s-1}{r}$$

$$b \equiv \min(m, m') \quad (6)$$

$$\binom{m}{k} \equiv \frac{m!}{k! (m-k)!} \quad \text{si } m \geq k \geq 0$$

$$\binom{-m}{k} = (-1)^k \binom{m+k-1}{k}; \quad \binom{m}{k} = 0 \quad k > m > 0$$

Esto permite calcular las integrales

$$\int_0^{\infty} dx e^{-x} x^k L_m^k(x) L_m^k(x) = \frac{(m+k)!}{m!} \delta_{mm} \quad (1)$$

Así como

$$I_{me}^{(p)} \equiv \frac{m^{p-1}}{2^{p+1}} \frac{(m-e-1)!}{(m+e)!} \int_0^{\infty} dx x^{2e+2+p} e^{-x} [L_{m-e-1}^{2e+1}(x)]^2 \quad (2)$$

que satisfacen la llamada relación de Kramers

$$\frac{1}{m^2} (p+1) I_{me}^{(p)} - (2p+1) I_{me}^{(p-1)} + \frac{1}{4} p [(2e+1)^2 - p^2] I_{me}^{(p-2)} = 0, \quad p > -(2e+1) \quad (3)$$

Además de (I-3.5) se obtiene

$$I_{me}^{(2)} = \frac{1}{2} m^2 [5m^2 + 1 - 3e(e+1)]$$

$$I_{me}^{(1)} = \frac{1}{2} [3m^2 - e(e+1)] \quad (3)$$

$$I_{me}^{(0)} = 1$$

$$I_{me}^{(-1)} = \frac{1}{m^2}$$

$$I_{me}^{(-2)} = \frac{2}{(2e+1)m^2}$$

Estas relaciones permiten calcular fácilmente $\langle r^p \rangle_{me} = a^p I_{me}^{(p)}$, y así, en particular

$$\langle r^{-3} \rangle_{me} = \frac{1}{e(e+1/2)(e+1)m^3} a^{-3}$$

$$\langle r^{-2} \rangle_{me} = \frac{1}{(e+1/2)m^3} a^{-2}$$

$$\langle r^{-1} \rangle_{me} = \frac{1}{m^2} a^{-1} \quad (5)$$

$$\langle r \rangle_{me} = \frac{1}{2} [3m^2 - e(e+1)] a$$

$$\langle r^2 \rangle_{me} = \frac{1}{2} [5m^2 + 1 - 3e(e+1)] m^2 a^2$$

De (I-2.5) es evidente que $\psi_{mem}(\vec{r}) \neq \psi_{mem}^*(\vec{r})$ siempre que $m \neq 0$, debido al factor $\exp(i m \phi)$ que contiene $Y_e^m(\theta, \phi)$. Por otra parte $\psi_{mem}(\vec{r})$ y $\psi_{mem}^*(\vec{r}) = (-1)^m \psi_{me, -m}(\vec{r})$ pertenecen al mismo nivel energético y esto nos permite trabajar con funciones de onda reales. Evidentemente estas ya no tendrían bien definida la tercera componente del momento angular. Las más usuales utilizadas en estudios moleculares son ($a = \hbar / \mu (Zac)$)

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = \frac{1}{\pi^{1/2} a^{3/2}} e^{-r/a} \quad (1)$$

$$\psi_{2s}(\vec{r}) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2} a^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} \quad (2)$$

$$\psi_{2p_x}(\vec{r}) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2} a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \sin \theta \cos \phi \quad (3)$$

$$\psi_{2p_y}(\vec{r}) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2} a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \sin \theta \sin \phi \quad (4)$$

$$\psi_{2p_z}(\vec{r}) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2} a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \cos \theta \quad (5)$$

$$\psi_{3s}(\vec{r}) = \frac{1}{81(3\pi)^{1/2} a^{3/2}} \left(27 - 18 \frac{r}{a} + 2 \frac{r^2}{a^2}\right) e^{-r/3a} \quad (6)$$

$$\psi_{3p_x}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{81(\pi)^{1/2} a^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a}\right) \frac{r}{a} e^{-r/3a} \sin \theta \cos \phi \quad (7)$$

$$\psi_{3p_y}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{81(\pi)^{1/2} a^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a}\right) \frac{r}{a} e^{-r/3a} \sin \theta \sin \phi \quad (8)$$

$$\psi_{3p_z}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{81(\pi)^{1/2} a^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a}\right) \frac{r}{a} e^{-r/3a} \cos \theta \quad (9)$$

$$\psi_{3d_{xz}}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{81(\pi)^{1/2} a^{3/2}} \frac{r^2}{a^2} e^{-r/3a} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \quad (10)$$

$$\psi_{3d_{yz}}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{81(\pi)^{1/2} a^{3/2}} \frac{r^2}{a^2} e^{-r/3a} \sin \theta \cos \theta \sin \phi \quad (11)$$

$$\psi_{3d_{xy}}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{81(\pi)^{1/2} a^{3/2}} \frac{r^2}{a^2} e^{-r/3a} \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin 2\phi \quad (12)$$

$$\psi_{3d_{x^2-y^2}}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{81(\pi)^{1/2} a^{3/2}} \frac{r^2}{a^2} e^{-r/3a} \frac{1}{2} \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad (13)$$

$$\psi_{3d_{z^2}}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{81(\pi)^{1/2} a^{3/2}} \frac{r^2}{a^2} e^{-r/3a} \frac{1}{2\sqrt{3}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (14)$$

II. ATOMOS CON DOS ELECTRONES

Consideremos un átomo formado por un núcleo puntual de carga $Z|e|$ y rodeado por N electrones; su hamiltoniano aproximado será

$$H = - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_S - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_{S_i} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|\vec{S}_i - \vec{S}|} + \sum_{1 \leq i < j}^N \frac{e^2}{|\vec{S}_i - \vec{S}_j|} \quad (1)$$

donde m_e y M denotan las masas del electrón y núcleo respectivamente, y $\vec{S}, \vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N$ las coordenadas posición del núcleo y de los N electrones. En lugar de las $3(N+1)$ coordenadas posición introducidas pueden usarse las coordenadas C.M. y relativas definidas como

$$\vec{R} = \frac{M \vec{S} + \sum m_e \vec{S}_i}{M + Nm_e}, \quad \vec{r}_i = \vec{S}_i - \vec{S} \quad (2)$$

en términos de las cuales el hamiltoniano de partida se puede escribir en la forma

$$H = - \frac{\hbar^2}{2(M + Nm_e)} \Delta - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{\hbar^2}{M} \sum_{1 \leq i < j}^N \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{1 \leq i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

donde $\Delta \equiv \Delta_R$, $\vec{\nabla}_i \equiv \vec{\nabla}_{r_i}$, $r_i \equiv |\vec{r}_i|$, $r_{ij} \equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ y $\mu = m_e M / (M + m_e)$ es la masa reducida del electrón con relación al núcleo. Separando como es normal el momento del C.M., el hamiltoniano correspondiente al movimiento relativo (y que denotaremos con igual símbolo) es

$$H = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{1 \leq i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{M} \sum_{1 \leq i < j}^N \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \quad (4)$$

Puesto que $M \gg \mu$, el último término (llamado de Hughes-Eckart) puede ser tratado por teoría de perturbaciones, y se prueba que su efecto, en situaciones de interés físico, es muy pequeño; de aquí que en general lo despreciaremos.

En el caso $N=2$ y despreciando el término de Hughes-Eckart el hamiltoniano es de la forma

$$H \equiv H_0 + H_1$$

$$H_0 \equiv \sum_{i=1}^2 \left[- \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \equiv \sum_{i=1}^2 H_{0i}, \quad H_1 \equiv \frac{e^2}{r_{12}} \quad (5)$$

a) Estimación de la energía del estado fundamental

Vamos a estimar la energía del estado fundamental usando el principio de indeterminación. Si r_1 y r_2 son las distancias de los electrones al núcleo, sus posiciones se conocerán con imprecisiones $\sim r_1$ y $\sim r_2$, y por tanto la imprecisión en sus momentos será $\sim \hbar/r_1$ y $\sim \hbar/r_2$, respectivamente. La distancia máxima entre ambos electrones es $\sim (r_1 + r_2)$ y la mínima $\sim |r_1 - r_2|$, por lo cual podremos estimar $r_{12} \sim (r_1 + r_2 + |r_1 - r_2|) / 2$. En consecuencia

$$E \sim \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) - Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{Ze^2}{r_1 + r_2 + |r_1 - r_2|} = E(r_1, r_2) \quad (1)$$

El mínimo de $E(r_1, r_2)$ se encuentra para

$$r_> = \frac{1}{Z-1} \frac{\hbar}{\mu \alpha c}, \quad r_< = \frac{1}{Z} \frac{\hbar}{\mu \alpha c} \quad (2)$$

de donde

$$E \sim -\mu (\alpha c)^2 \left(Z^2 - Z + \frac{1}{2} \right) \sim -m_e (\alpha c)^2 \left(Z^2 - Z + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

i.e.

$$E \approx -27.211 \left(Z^2 - Z + \frac{1}{2} \right) \text{ eV} \quad (4)$$

Resulta así

Z	-E eV.	Error %
2	68.0	14.
3	176.9	11.
4	340.1	8.5
5	557.8	7.0
6	829.9	5.9
7	1156.5	5.1
8	1537.4	4.5
9	1972.8	4.0

i) Estado fundamental: teoría de perturbaciones

En el estado fundamental de H_0 los dos electrones están en un estado $1s$ (con espines antiparalelos para asegurar la antisimetría total del estado de ese par de fermiones idénticos) y, por tanto, el estado fundamental no perturbado es no degenerado y de energía

$$E_0^{(0)} = -\mu (Z\alpha c)^2 \quad (1)$$

Su función de onda normalizada es

$$\psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (\pi a^3)^{-1} e^{-2(r_1+r_2)/a} \quad (2)$$

donde $a \equiv \hbar / \mu (Z\alpha c)$. La corrección de primer orden a la energía en teoría de perturbaciones es

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | H_1 | \psi_0^{(0)} \rangle = \frac{e^2}{\pi^2 a^6} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{1}{r_{12}} e^{-2(r_1+r_2)/a} \quad (3)$$

Teniendo en cuenta

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{+L} \frac{4\pi}{2L+1} \frac{r_<^L}{r_>^{L+1}} Y_L^{M*}(\hat{r}_1) Y_L^M(\hat{r}_2) \quad (4)$$

donde $r_<$ ($r_>$) indica el menor (mayor) de los módulos de \vec{r}_1 y \vec{r}_2 . Entonces

$$E_0^{(1)} = \frac{16e^2}{a^6} \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 \frac{r_2^2}{r_1} e^{-2(r_1+r_2)/a} + \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2 e^{-2(r_1+r_2)/a} \right\} \quad (5)$$

y una integración elemental da $E_0^{(1)} = 5\mu (Z\alpha c)^2 / 8Z$; por tanto, en primer orden de teoría de perturbaciones la energía del estado fundamental viene dada por

$$E_{\text{pert}} = -\mu (Z\alpha c)^2 \left(1 - \frac{5}{8Z} \right) \quad (6)$$

Es de esperar que a medida que Z aumente, la energía debida a la repulsión electrostática entre los dos electrones sea, relativamente, más pequeña que la energía debida a la interacción atractiva entre los electrones y el núcleo y que, por tanto, el término perturbativo sea menos importante y el acuerdo entre la teoría y la experiencia mejor, lo cual realmente sucede.

(ii) Estado fundamental: método variacional

Utilizaremos como familia de funciones de prueba

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (\pi a^3)^{-1} e^{-\alpha(r_1+r_2)} \quad (1)$$

dejando a como un parámetro arbitrario. Es trivial comprobar

$$\langle \psi | -\frac{1}{2\mu} \Delta_1 | \psi \rangle = \langle \psi | -\frac{1}{2\mu} \Delta_2 | \psi \rangle = \frac{1}{2\mu a^2}$$

$$\langle \psi | -\frac{Ze^2}{r_1} | \psi \rangle = \langle \psi | -\frac{Ze^2}{r_2} | \psi \rangle = -\frac{Ze^2}{a} \quad (2)$$

$$\langle \psi | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi \rangle = \frac{5e^2}{8a}$$

Con $Z' \equiv \hbar / \mu a (\alpha c)$ y teniendo en cuenta que ψ está normalizada, resulta como valor esperado de la energía

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \mu (\alpha c)^2 Z' \left[Z' - 2Z + \frac{5}{8} \right] \quad (3)$$

cuyo mínimo se encuentra en $Z' = Z - 5/16$, lo cual indica hasta qué punto un electrón ve el núcleo apantallado por el otro electrón. Así pues para la energía del estado fundamental

$$E_0 \leq E_{\text{var}} = -\mu (Z\alpha c)^2 \left(1 - \frac{5}{16Z} \right)^2 \quad (4)$$

y comparando este resultado con (II.2.6)

$$E_{\text{pert}} = E_{\text{var}} + \frac{25}{256} \mu (\alpha c)^2 \quad (5)$$

Es claro pues, en este caso, que el cálculo variacional da una mejor aproximación a la energía que el cálculo perturbativo en primer orden.

Nótese que la corrección perturbativa en segundo orden $E_0^{(2)}$ es negativa y, por tanto, actúa en el sentido deseado.

En la tabla de la pag II-4.3 se dan los valores de $E_0^{(0)}$, $E_0^{(1)}$, $E_{0,\text{pert}} \approx E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$, E_{var} y el experimental sacado de H.G. KUHN "Atomic Spectra" Longmans London 1962. Se ha usado

$$\frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2 = 13.6056981(41) \text{ eV} \quad (6)$$

$$\mu = m_e \left\{ 1 + \frac{m_e}{1u \text{ amu}} \right\}^{-1}$$

Atomo	$-E_0^{(0)}$ eV	$-E_0^{(1)}$ eV	$-E_{\text{pert}}$ eV	$-E_{\text{non.}}$ eV	$-E_{0,\text{exp}}$ eV
He	108.830659 (33)	34.010	74.82	77.48	79.00349 (58)
Li II	244.883375 (74)	51.017	193.87	196.52	198.0838 (31)
Be III	435.35580 (13)	68.024	367.33	369.99	371.574 (12)
B IV	680.25098 (21)	85.031	595.22	597.88	599.502 (25)
C V	979.56548 (20)	102.038	877.53	880.18	881.885 (37)
N VI	1333.30617 (41)	119.045	1214.26	1216.92	1218.741 (62)
O VII	1741.46965 (52)	136.052	1605.42	1608.07	1610.068 (74)
F VIII	2204.05946 (66)	153.060	2051.00	2053.66	2055.909 (99)

Para mejorar el acuerdo de la teoría con los resultados experimentales basta en principio seguir el cálculo perturbativo hasta ordones superiores (supuesta la convergencia para el Z deseado) o elegir una familia más amplia de funciones de prueba que incluya la anterior como un caso particular. Antes de elegir la nueva familia conviene recordar que la función de onda exacta debe ser simétrica en las coordenadas de los dos electrones, pues el estado de $1s^2$ es singlete y por tanto antisimétrico, y que debido a su repulsión electrostática ambos electrones están correlacionados en sus posiciones, hecho que no ha sido tenido en cuenta en (II-3.1). Se han usado frecuentemente funciones del tipo

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (\pi a^3)^{-1} e^{-(r_1+r_2)/a} \left\{ 1 + A f(r_1, r_2, r_{12}) \right\} \quad (1)$$

que pueden incorporar dicha simetría y correlación. [Vero p.ej. H.A. Bethe y R. Jackiw - "Intermediate Quantum Mechanics" Benjamin N.Y. 1968].

Incluso sin tener en cuenta correlaciones una mejor familia es la bi-paramétrica

$$\psi_{a,b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-(1+b)a r_1} e^{-(1-b)a r_2} + e^{-(1-b)a r_1} e^{-(1+b)a r_2} \quad 0 \leq b < 1, a > 0 \quad (2)$$

Un cálculo directo da

$$\|\psi_{a,b}\|^2 = \frac{2\pi^2}{a^6} \left\{ 1 + (1-b^2)^{-3} \right\} \quad (3)$$

y también

$$\langle \psi_{a,b} | -\Delta_j | \psi_{a,b} \rangle = \frac{2\pi^2}{a^4} \left\{ 1 - b^2 + (1 - b^2)^{-3} (1 + b^2) \right\}$$

$$\langle \psi_{a,b} | \frac{1}{r_j} | \psi_{a,b} \rangle = \frac{2\pi^2}{a^5} \left\{ 1 + (1 - b^2)^{-3} \right\} \quad (1)$$

$$\langle \psi_{a,b} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{a,b} \rangle = \frac{\pi^2}{4a^5} \left\{ 5 + (1 - b^2)^{-3} [b^4 - 6b^2 + 5] \right\}$$

Introduciendo $Z' \equiv (E/\mu\alpha c^2)a$ se obtiene

$$\langle H \rangle_{a,b} \equiv \mu (\alpha c)^2 \left\{ \frac{(1 - b^2)^4 + 1 + b^2}{(1 - b^2)^3 + 1} Z'^2 - 2ZZ' + \frac{1}{8} \frac{5(1 - b^2)^3 + b^4 - 6b^2 + 5}{(1 - b^2)^3 + 1} Z' \right\} \equiv E(Z', b) \quad (2)$$

Minimizando con respecto a Z' resulta

$$Z' = \frac{1}{(1 - b^2)^4 + 1 + b^2} \left\{ [(1 - b^2)^3 + 1] Z - \frac{1}{16} [5(1 - b^2)^3 + b^4 - 6b^2 + 5] \right\} \quad (3)$$

7

$$E(b) \equiv \inf_{Z'} E(Z', b) = -\mu (\alpha c)^2 \frac{(1 - b^2)^3 + 1}{(1 - b^2)^4 + 1 + b^2} \left\{ Z - \frac{5(1 - b^2)^3 + b^4 - 6b^2 + 5}{(1 - b^2)^3 + 1} \right\} \quad (4)$$

que minimizada a su vez en b arroja los valores b_{\min} , $E_{\min} = E(b_{\min}) \equiv$

$\inf_b E(b)$ de la tabla

Z	b_{\min}	$-E_{\min}$ e.v.
2	0.2950	78.23
3	0.2263	197.21
4	0.1905	370.66
5	0.1677	598.53
6	0.1515	880.82
7	0.1393	1217.54
8	0.1296	1608.69
9	0.1216	2054.27

iii) Estado fundamental: cota inferior

Veamos una forma simple para obtener una cota inferior a la energía del estado fundamental. Sea $V \geq 0$, entonces para todo $\psi \in D(V^{1/2})$, $\varphi \in D(V^{-1/2})$ y con $\|\psi\| = \|\varphi\| = 1$ se tiene, aplicando la desigualdad de Schwarz, que

$$|\langle \psi | \varphi \rangle| = |\langle V^{1/2} \psi | V^{-1/2} \varphi \rangle| \leq \|V^{1/2} \psi\| \|V^{-1/2} \varphi\| = \langle V \rangle_{\psi}^{1/2} \langle V^{-1} \rangle_{\varphi}^{1/2} \quad (1)$$

esto es

$$\langle V^{-1} \rangle_{\varphi} \langle V \rangle_{\psi} \geq |\langle \psi | \varphi \rangle|^2 \quad (2)$$

y por tanto

$$V \geq |\varphi\rangle \langle V^{-1} \rangle_{\varphi}^{-1} \langle \varphi|, \quad \forall |\varphi\rangle \in D(V^{-1/2}), \quad \|\varphi\| = 1 \quad (3)$$

Consideremos ahora el Hamiltoniano $H = H_0 + V$ y sean $|0\rangle, |1\rangle, \dots$ los estados propios normalizados de H_0 correspondientes a los valores propios $E_0 < E_1 < \dots$. Indiquemos $E \equiv \inf \sigma(H_0 + V)$. Si V cumple la condición antes impuesta y $|0\rangle \in D(V^{-1/2})$, entonces

$$H_0 + V \geq H_0 + |0\rangle \langle V^{-1} \rangle_0^{-1} \langle 0| \equiv H_0 + V_0 \quad (4)$$

El principio de min-max asegura por tanto que $E \geq \inf \sigma(H_0 + V_0)$ y como $\inf \sigma(H_0 + V_0) = \min \{ E_0 + \langle V^{-1} \rangle_0^{-1}, E_1 \}$, se obtiene

$$E_0 + \langle V^{-1} \rangle_0^{-1} \leq E \leq E_0 + \langle V \rangle_0, \quad E \equiv \inf \sigma(H_0 + V) \quad (5)$$

siempre que $E_0 + \langle V^{-1} \rangle_0^{-1} \leq \inf [\sigma(H_0) \setminus \{ E_0 \}] \equiv E_1$. (La hipótesis $|0\rangle \in D(V^{-1/2})$ no es necesaria pues de no ser así (5) es trivialmente satisfecha).

Aplicaremos este resultado a (II-1.5) con $V = H_1 = e^2/r_{12}$. Se tiene

que

$$E_0 = -\mu (Z\alpha c)^2 \quad E_1 = -\frac{5}{8} \mu (Z\alpha c)^2 \quad (6)$$

$$\langle V \rangle_0 = \frac{5}{8} \mu (Z\alpha c)^2 \frac{1}{Z} \quad \langle V^{-1} \rangle_0^{-1} = \frac{16}{35} \mu (Z\alpha c)^2 \frac{1}{Z}$$

y por consiguiente

$$\min \left\{ -\frac{5}{8} \mu (Z\alpha c)^2, -\mu (Z\alpha c)^2 \left[1 - \frac{16}{35} \frac{1}{Z} \right] \right\} \leq E \leq -\mu (Z\alpha c)^2 \left[1 - \frac{5}{8} \frac{1}{Z} \right]$$

esto es

$$\min \left\{ -\frac{5}{8} Z^2, -Z^2 \left(1 - \frac{16}{35} \frac{1}{Z} \right) \right\} \leq \frac{E}{\mu (\alpha c)^2} \leq -Z^2 \left(1 - \frac{5}{8} \frac{1}{Z} \right) \quad (1)$$

De donde

Z	$-E_{\min} / \mu (\alpha c)^2$	$-E_{\max} / \mu (\alpha c)^2$
2	3.085715	2.75
3	7.628572	7.125
4	14.171429	13.6
5	22.714286	21.875
6	33.257143	32.25
7	45.8	44.625
8	60.342858	59.
9	76.885714	75.375

Para más información sobre cotas inferiores ver, por ejemplo, H. GROSSE, P. HERTEL y W. THIRRING [Acta Phys. Aust. 49, 89 (1978)]

iv) Átomo de Helio: estados 2^1P y 2^3P

Es instructivo estudiar las energías de los niveles 2^1P y 2^3P en el átomo de Helio ($Z=2$), caso éste en que el método variacional es particularmente útil, ya que nos proporcionará automáticamente cotas superiores a los niveles más bajos con $L=1$ y $S=0$ y 1 . En esta discusión indicaremos por $\psi_{\text{nem}}^{(i)}(\vec{r})$ la función de ondas espacial normalizada de un electrón en un átomo hidrogenoideo con carga $Z_i e$ y con números cuánticos (n, l, m) y por χ_S^σ la función de onda normalizada de spin para un sistema de dos electrones con spin S y tercera componente σ . Esta función $\chi_S^\sigma(m_1, m_2)$ depende de las terceras componentes de los spins individuales de tal modo que $\sum_{m_1, m_2} \chi_S^\sigma(m_1, m_2) |m_1, m_2\rangle$ es el estado de spin total S , con tercera componente σ . Su construcción se realiza mediante coeficientes de Clebsch-Gordan. Parece lógico ensayar con funciones de prueba

$$2^3P \quad : \quad \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) \psi_{21m}^{(2)}(\vec{r}_2) \chi_1^\sigma \quad (1)$$

$$2^1P \quad : \quad \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) \psi_{21m}^{(2)}(\vec{r}_2) \chi_0^0$$

donde \vec{r}_i son las coordenadas de espacio y spin del electrón i , tomando Z_1 y Z_2 como parámetros respecto a los cuales efectuar la variación. Sin embargo, estas funciones prueba son totalmente inadecuadas, pues olvidamos en ellas que la función de onda total para un sistema de dos electrones debe ser antisimétrica al intercambiar \vec{r}_1 y \vec{r}_2 . Teniendo esto en cuenta, las funciones de prueba adecuadas, normalizadas, son

$$2^3 E : \psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_2) - \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_2) \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_1)] \chi_{\pm}^0 \quad (1)$$

$$2^1 E : \psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_2) + \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_2) \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_1)] \chi_{\pm}^0$$

donde se ha elegido $m = \sigma = 0$, pues el valor de H , por su simetría rotacional, es independiente de esta elección. Se obtiene inmediatamente que

$$\langle \psi_{\pm} | H | \psi_{\pm} \rangle = \langle \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) | H_{01} | \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) \rangle + \langle \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_1) | H_{01} | \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_1) \rangle + \\ + I(Z_1, Z_2) \pm J(Z_1, Z_2) \quad (2)$$

$$I(Z_1, Z_2) = e^2 \langle \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_2) \rangle$$

$$J(Z_1, Z_2) = e^2 \langle \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_2) \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_1) \rangle$$

La cantidad $I(Z_1, Z_2)$ se llama integral directa y la $J(Z_1, Z_2)$ integral de intercambio. La integral de intercambio es una consecuencia directa de la antisimetría de la función de onda, y no hubiera servido de usar como funciones prueba las (II-7.1), con lo que en tal caso resultaría $E(2^1 E) = E(2^3 E)$, en contra de la evidencia experimental. De aquí:

$$\langle \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) | H_{01} | \psi_{100}^{(1)}(\vec{r}_1) \rangle = \mu(\alpha c)^2 \left(\frac{1}{2} Z_1^2 - Z Z_1 \right) \quad (3)$$

$$\langle \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_1) | H_{01} | \psi_{210}^{(2)}(\vec{r}_1) \rangle = \mu(\alpha c)^2 \left(\frac{1}{8} Z_2^2 - \frac{1}{4} Z Z_2 \right)$$

Para el cálculo de las integrales I y J basta usar (II-2.5)

$$I(Z_1, Z_2) = \frac{e^2}{6 a_1^3 a_2^5} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_1^2 r_2^4}{r_{12}} e^{-2r_1/a_1} e^{-r_2/a_2} \quad (4)$$

$$J(Z_1, Z_2) = \frac{e^2}{18 a_1^3 a_2^5} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_1^3 r_2^3}{r_{12}} \exp \left[-\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{2a_2} \right) (r_1 + r_2) \right]$$

donde $a_i = \hbar / \mu(Z_i \alpha c)$. Una integración directa permite probar que

$$I(Z_1, Z_2) = \mu(\alpha c)^2 \left\{ \frac{Z_2}{4} - \frac{Z_1 Z_2^5}{(2Z_1 + Z_2)^5} - \frac{Z_2^5}{4(2Z_1 + Z_2)^4} \right\}$$

(1)

$$J(Z_1, Z_2) = \mu(\alpha c)^2 \frac{112 Z_1^3 Z_2^5}{3(2Z_1 + Z_2)^7}$$

Falta ahora minimizar el valor del hamiltoniano respecto a los parámetros Z_1 y Z_2 . Un cálculo numérico condujo a los resultados de la tabla. En la última

Estado	Z_1	Z_2	$\langle \psi H \psi \rangle$ eV	$-\langle \psi H \psi \rangle - 2\mu(\alpha c)^2$ eV	Energía iónización eV
2^3P	1.9912	1.0892	-57.971678	3.555838	3.624094
2^1P	2.0030	0.9647	-57.745820	3.329980	3.370172

columna se da un valor muy preciso de $-\langle \psi | H | \psi \rangle - 2\mu(\alpha c)^2$. Nótese en primer lugar, que los resultados exactos se reproducen con un error del orden del 2%. La energía de separación de los niveles 2^3P y 2^1P es 0.253922 eV, a comparar con el valor hallado 0.225858 eV y que se debe enteramente a la integral de intercambio. Por otra parte, los valores de Z_1 y Z_2 son lógicos, pues el electrón 1s ve una carga $\approx 2|e|$ en el núcleo, mientras que el electrón 2p ve un "núcleo" de carga $\approx |e|$ debido al pantallamiento que produce el electrón 1s. Conviene mencionar también que el hecho de que el estado 2^3P sea el más ligado era previsible físicamente, pues en él la función de onda espacial es antisimétrica y, por tanto, pequeña la probabilidad de que los dos electrones estén próximos, lo que hace que las fuerzas de Coulomb repulsivas que actúan entre ambos queden disminuidas. Como se puede ver este efecto es general y se conoce con el nombre de regla de Hund.

v) Cálculos de alta precisión

En la literatura se encuentran múltiples cálculos de alta precisión. Ver por ejemplo F.C. SANDERS y C.W. SCHERR [Phys. Rev. 181, 84 (1965)]. Así por ejemplo en el trabajo mencionado y para el estado fundamental se encuentra

$$E_0 = -\mu(Z\alpha c)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n \frac{1}{Z^n}$$

(1)

donde

m	E _m		
0	+ 1 . 0 0 0	0 0 0	0 0
1	- 0 . 6 2 5	0 0 0	0 0
2	+ 0 . 1 5 7	6 6 6	3 8
3	- 0 . 0 0 8	6 9 8	9 7
4	+ 0 . 0 0 0	8 8 8	5 0
5	+ 0 . 0 0 1	0 3 6	3 5
6	+ 0 . 0 0 0	6 1 2	7 3
7	+ 0 . 0 0 0	3 7 2	0 4
8	+ 0 . 0 0 0	2 4 2	7 5
9	+ 0 . 0 0 0	1 6 5	5 8
10	+ 0 . 0 0 0	1 1 6	1 2
11	+ 0 . 0 0 0	0 8 3	2 6
12	+ 0 . 0 0 0	0 6 0	8 5
13	+ 0 . 0 0 0	0 4 5	2 1
14	+ 0 . 0 0 0	0 3 4	0 6
15	+ 0 . 0 0 0	0 2 5	9 8
16	+ 0 . 0 0 0	0 2 0	0 2
17	+ 0 . 0 0 0	0 1 5	5 8
18	+ 0 . 0 0 0	0 1 2	2 2
19	+ 0 . 0 0 0	0 0 9	6 6
20	+ 0 . 0 0 0	0 0 7	6 8
21	+ 0 . 0 0 0	0 0 6	1 5
22	+ 0 . 0 0 0	0 0 4	9 5
23	+ 0 . 0 0 0	0 0 4	0 0
24	+ 0 . 0 0 0	0 0 3	2 5
25	+ 0 . 0 0 0	0 0 2	6 5

que da origen a los siguientes valores

Z	$-E_0 / \mu (\alpha c)^2$	$-E_{\text{pot}} / \mu (\alpha c)^2$ (II-2.6)	$-E_{\text{tot}} / \mu (\alpha c)^2$ (II-3.4)
2	2.903 724 3	2.750	2.848
3	7.279 913 4	7.125	7.223
4	13.655 566 2	13.500	13.598
5	22.030 971 5	21.875	21.973
6	32.406 246 6	32.250	32.348
7	44.781 445 2	44.625	44.723
8	59.156 595 1	59.000	59.098
9	75.531 712 3	75.375	75.473

III.- APROXIMACIÓN DE BORN - OPPENHEIMER

M. BORN Ann. d. Phys. 84, 457 (1927)

J. R. OPPENHEIMER Proc. Roy. Soc. A 237, 383 (1956)

Comenzaremos ahora el estudio mecánico-cuántico de las moléculas. Sea una molécula formada por N núcleos que supondremos puntuales. Indiquemos por \vec{X}_α , M_α , Z_α ($\alpha=1,2,\dots,N$) sus coordenadas posición, masa y carga, respectivamente. Supondremos que además hay n electrones puntuales con coordenadas \vec{x}_i ($i=1,2,\dots,n$). Si despreciamos los posibles términos de acoplamiento spin-órbita y otras correcciones relativistas, los niveles energéticos del sistema y las correspondientes funciones de onda se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$H \psi(\vec{x}_i, \vec{X}_\alpha) = E \psi(\vec{x}_i, \vec{X}_\alpha) \tag{1}$$

donde

$$H = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(\vec{x}_i, \vec{X}_\alpha)$$

$$V(\vec{x}_i, \vec{X}_\alpha) = \sum_{i < j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \tag{2}$$

$$r_{ij} \equiv |\vec{x}_i - \vec{x}_j|, \quad R_{\alpha\beta} \equiv |\vec{X}_\alpha - \vec{X}_\beta|, \quad r_{i\alpha} \equiv |\vec{x}_i - \vec{X}_\alpha|$$

Este Hamiltoniano es un problema de muchos cuerpos prácticamente intratable. Para proceder a su estudio tendremos en cuenta que siempre $m_e / M_\alpha \ll 0.0006$ para poder separar el rápido movimiento de los electrones del lento movimiento de los núcleos. Básicamente la aproximación de Born-Oppenheimer es que los núcleos pueden considerarse estáticos para estudiar el movimiento de los electrones.

Una cruda justificación de esta aproximación es la siguiente: Consideremos la ecuación de Schrödinger

$$\left\{ - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(\vec{x}_i, \vec{X}_\alpha) \right\} \psi_{ee}(\vec{x}_i, \vec{X}_\alpha) = E(\vec{X}_\alpha) \psi_{ee}(\vec{x}_i, \vec{X}_\alpha) \tag{3}$$

que coincide con la de partida en el límite $M_\alpha \rightarrow \infty$, ($\alpha=1,2,\dots,N$). Los valores propios dependen, evidentemente, de las posiciones relativas fijas de los núcleos.

Indiquemos por $E_m(\bar{X}_\alpha)$ los valores propios de esta ecuación y por $\psi_{el,m}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha)$ las correspondientes funciones propias, siendo m el conjunto de números cuánticos que caracterizan el estado electrónico. Consideraremos a continuación las ecuaciones de Schrödinger

$$\left\{ - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \vec{\nabla}_\alpha^2 + E_m(\bar{X}_\alpha) \right\} \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) = E' \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) \quad (1)$$

Indicaremos por $E'_m j$ las autoenergías de estas ecuaciones, donde j clasifica los valores propios para un m dado. El teorema de Born-Oppenheimer afirma que la función de onda molecular viene adecuadamente aproximada por

$$\psi(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \approx \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) \quad (2)$$

y que los $E'_m j$ son buenas aproximaciones a los valores propios del problema inicial. En efecto

$$\begin{aligned} H \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) &= \\ &= \left\{ - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \vec{\nabla}_\alpha^2 - \sum_{i=1}^m \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \right\} \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) \\ &= \left\{ - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \vec{\nabla}_\alpha^2 + E(\bar{X}_\alpha) \right\} \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) = \\ &= - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \left\{ \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \vec{\nabla}_\alpha^2 \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) + \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) \vec{\nabla}_\alpha^2 \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \right. \\ &\quad \left. + 2[\vec{\nabla}_\alpha \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha)] [\vec{\nabla}_\alpha \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha)] \right\} + E(\bar{X}_\alpha) \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) \quad (3) \end{aligned}$$

Si podemos justificar que el segundo y tercer término son despreciables frente al primero (en realidad frente a la suma del primero y cuarto) entonces obtendremos

$$\begin{aligned} H \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) &= - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \vec{\nabla}_\alpha^2 \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) + E(\bar{X}_\alpha) \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) = \\ &= E' \psi_{el}(\bar{x}_c, \bar{X}_\alpha) \psi_{nuc}(\bar{X}_\alpha) \quad (4) \end{aligned}$$

que es lo que se quería probar

Veamos como podemos justificar que los términos despreciados en (3) son en efecto pequeños frente a los retenidos. Las coordenadas nucleares entran en la ecuación (III-1.3) a través de las dependencias en $r_{i\alpha} \equiv |\bar{x}_c - \bar{X}_\alpha|$ de las coordenadas nucleares (El término que da cuenta de la repulsión

nuclear se puede englobar en $E(\bar{x}_\alpha)$. Por tanto es de esperar que las ondas modas nucleares entren en $\psi_{el}(\bar{x}_i, \bar{x}_\alpha)$ como las combinaciones $\bar{x}_i - \bar{x}_\alpha$, es decir $\psi_{el}(\bar{x}_i - \bar{x}_\alpha)$. Entonces se tiene que en orden de magnitud

$$-i\hbar \bar{\nabla}_\alpha \psi_{el}(\bar{x}_i - \bar{x}_\alpha) \approx -(-i\hbar \bar{\nabla}_i) \psi_{el}(\bar{x}_i - \bar{x}_\alpha) \quad (1)$$

y por tanto los tres términos que figuran en (III-2.3) son respectivamente de orden \bar{p}_α^2 , \bar{p}_i^2 , $\bar{p}_\alpha \cdot \bar{p}_i$, donde \bar{p}_α (\bar{p}_i) es el momento nuclear (electrónico) típico. Para que los dos últimos términos sean despreciables se debe cumplir que $p_i / p_\alpha \ll 1$.

Para estimar estas cantidades podemos proceder de la forma siguiente: Muchas moléculas diatómicas presentan un espectro vibracional $\hbar\omega(m+1/2)$ con $\hbar\omega \approx 1\text{eV}$. Sabemos que para un oscilador armónico el teorema del virial nos dice que en el estado fundamental $\bar{p}_\alpha^2 / 2M_\alpha \approx \hbar\omega/2$, i.e. $p_\alpha \approx (0.25\text{eV})^{1/2} M_\alpha^{1/2}$. Podemos obtener la energía del electrón considerando las típicas energías de ionización de esta molécula que son del orden de 10 eV. Utilizando el teorema del virial para potenciales coulombianos $\bar{p}_e^2 / 2m_e \approx 10\text{eV}$ i.e. $p_e \approx (20\text{eV})^{1/2} m_e^{1/2}$. De estas dos últimas estimaciones

$$p_i / p_\alpha \approx \left(\frac{80 m_e}{M_\alpha} \right)^{1/2} \quad (2)$$

que es en general mucho menor que la unidad pues $M_\alpha \gg m_e$.

Empecemos considerando el efecto de la masa nuclear finita en los átomos. Consideremos un átomo con un núcleo puntual de masa M , carga $Z|e|$ y coordenada posición \bar{X} . Los electrones, también considerados puntuales, tienen carga $-|e|$ y están situados en los puntos de coordenadas \bar{x}_i ($i=1, 2, \dots, Z$). Denotemos su masa por m_e . La energía cinética del sistema es

$$T = \frac{1}{2} M \dot{\bar{X}}^2 + \frac{1}{2} m_e \sum_{i=1}^Z \dot{\bar{x}}_i^2 \quad (3)$$

Introducimos las coordenadas centro de masa

$$\left. \begin{aligned} \bar{R} &= \frac{1}{M + Zm_e} \left(M\bar{X} + m_e \sum_{i=1}^Z \bar{x}_i \right) \\ \bar{r}_i &= \bar{x}_i - \bar{X} \end{aligned} \right\} \Leftrightarrow \left. \begin{aligned} \bar{X} &= \bar{R} - \frac{m_e}{M + Zm_e} \sum_{i=1}^Z \bar{r}_i \\ \bar{x}_i &= \bar{R} + \bar{r}_i + \frac{m_e}{M + Zm_e} \sum_{j=1}^Z \bar{r}_j \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Por lo tanto

$$T = \frac{1}{2} (M + Zm_e) \dot{R}^2 + m_e \sum_{i=1}^Z \dot{r}_i^2 - \frac{m_e^2}{M + Zm_e} \left(\sum_{i=1}^Z \dot{r}_i \right)^2 \quad (1)$$

y los momentos conjugados son

$$\vec{P} = \frac{\partial T}{\partial \dot{R}} = (M + Zm_e) \dot{R}, \quad \vec{p}_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_i} = m_e \left(\dot{r}_i - \frac{m_e}{M + Zm_e} \sum_{j=1}^Z \dot{r}_j \right) \quad (2)$$

de donde

$$\sum_{i=1}^Z \vec{p}_i = \frac{m_e M}{M + Zm_e} \sum_{i=1}^Z \dot{r}_i, \quad \dot{R} = \frac{1}{M + Zm_e} \vec{P}, \quad \dot{r}_i = \frac{1}{m_e} \vec{p}_i + \frac{1}{M} \sum_{j=1}^Z \vec{p}_j \quad (3)$$

De donde

$$T = \frac{1}{2(M + Zm_e)} \vec{P}^2 + \frac{1}{2M} \left(\sum_{i=1}^Z \vec{p}_i \right)^2 + \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \vec{p}_i^2 \quad (4)$$

o equivalentemente

$$T = \frac{1}{2(M + Zm_e)} \vec{P}^2 + \frac{M + m_e}{2Mm_e} \sum_{i=1}^Z \vec{p}_i^2 + \frac{1}{M} \sum_{i < j}^Z \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j \quad (5)$$

Los tres términos corresponden respectivamente a: la energía cinética del centro de masas con la masa total, la energía cinética de los electrones con sus masas reducidas y finalmente una corrección de orden $1/M$ que se conoce como término de Hughes-Eckart. Como

$$\left| \sum_{i=1}^Z \vec{p}_i \right|^2 \leq Z \sum_{i=1}^Z |\vec{p}_i|^2 \quad (6)$$

El término de Hughes-Eckart es acotado con relación al segundo término de (5) y por tanto se puede tratar por teoría de perturbaciones

Como podemos separar el movimiento del centro de masas basta considerar la energía relativa que puede escribirse

$$H = \sum_{i=1}^Z \frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + \frac{\left(\sum_{i=1}^Z \vec{p}_i \right)^2}{2M} + V \quad (7)$$

En argumentos dimensionales la energía del estado fundamental es de la forma

$$E = m_e (\alpha c)^2 f \left(\frac{m_e}{M} \right) < 0 \quad (8)$$

Teniendo en cuenta que $E = \langle 0|H|0 \rangle$ donde $|0\rangle$ es el estado fundamental normalizado

$$\frac{\partial E}{\partial (1/M)} = \langle 0 | \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^Z \bar{p}_i \right)^2 | 0 \rangle \geq 0, \quad \frac{\partial E}{\partial (1/m_0)} = \langle 0 | \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Z p_i^2 | 0 \rangle \geq 0 \quad (1)$$

Entonces puesto que E es convexa en 1/m y 1/m_0 se debe cumplir que

$$\frac{\partial^2 E}{\partial (1/m_0)^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial (1/M)^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial (1/m_0) \partial (1/M)} \right)^2 \geq 0 \quad (2)$$

lo cual implica, teniendo en cuenta (III-3.7) que

$$f''(m/M) \leq 2 f'^2(m/M) / f(m/M) \quad (3)$$

donde f'(x) = df(x)/dx. Teniendo en cuenta que

$$-\frac{1}{f(x)} = -\frac{1}{f(x_0)} + \frac{f'(x_0)}{f^2(x_0)} (x-x_0) + \frac{1}{2 f^3(x_0)} [f''(x_0) - 2 f'^2(x_0) / f(x_0)] (x-x_0)^2 + \dots \quad (4)$$

obtenemos que

$$-\frac{1}{f(m/M)} \leq -\frac{1}{f(0)} + \frac{f'(0)}{f^2(0)} \frac{m}{M} \Rightarrow$$

$$f(m/M) \leq \frac{f(0)}{1 - \frac{f'(0)}{f(0)} \frac{m}{M}} \quad (5)$$

Además

$$\frac{\partial E}{\partial (1/M)} = m_0^2 (ac)^2 f' \left(\frac{m_0}{M} \right) = \langle 0 | \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^Z \bar{p}_i \right)^2 | 0 \rangle \geq Z \langle 0 | \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Z \bar{p}_i^2 | 0 \rangle = Z \frac{\partial E}{\partial (1/m)} =$$

$$= -Z m_0^2 (ac)^2 f \left(\frac{m_0}{M} \right) - Z (ac)^2 m_0^3 \frac{1}{M} f' \left(\frac{m_0}{M} \right) \Rightarrow$$

$$f' \left(\frac{m_0}{M} \right) \geq -Z f \left(\frac{m_0}{M} \right) - Z \frac{m_0}{M} f' \left(\frac{m_0}{M} \right) \Rightarrow f'(0) \geq -Z f(0) \quad (6)$$

y por tanto

$$f(0) \leq f(m_0/M) \leq \frac{f(0)}{1 + \frac{Z m_0}{M}} \quad (7)$$

que es la cota deseada. Que f(0) ≤ f(m_0/M) es consecuencia inmediata de que en (III-3.7) el segundo término es definido positivo.

Para ciertos valores esta corrección es siempre muy pequeña

Veamos la situación para una molécula cuyo Hamiltoniano es (III-1.2)

$$H = \sum_{i=1}^m \frac{1}{2m_e} \vec{p}_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \vec{P}_\alpha^2 - \sum_{i=1}^m \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{x}_i - \vec{X}_\alpha|} + \sum_{i,j=1}^m \frac{e^2}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} + \sum_{\alpha,\beta=1}^N \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{X}_\alpha - \vec{X}_\beta|} = H_{00} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \vec{P}_\alpha^2 \quad (1)$$

Como ya hemos dicho este problema es intratable y para poderlo estudiar nos basaremos en el hecho de que $m_e/M_\alpha < 0.001$, lo cual nos permite separar el movimiento rápido de los electrones, del lento de los núcleos. El primer paso es hallar los valores propios $E_m(\vec{X})$ $\vec{X} = (\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N)$ de H_{00} . Estos son los potenciales para el movimiento de los núcleos y por tanto el siguiente paso, en la aproximación de Born-Oppenheimer, es encontrar los valores propios E_{mj} de

$$H_m = \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \vec{P}_\alpha^2 + E_m(\vec{X}) \quad (2)$$

Veamos en primer lugar que si E_1 es el valor propio menor de H , $\vec{\Psi}_{\vec{X}}(x)$ el estado fundamental de H_{00} y $\Phi(\vec{X})$ el de H_m , entonces, si se define $x = (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_m)$ se tiene

$$E_{11} \leq E_1 \leq E_{11} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \int d^{3N} \vec{X} d^{3m} x |\Phi(\vec{X}) \vec{\nabla}_{\vec{X}_\alpha} \vec{\Psi}_{\vec{X}}(x)|^2 \quad (3)$$

La cota inferior se deduce de las desigualdades entre operadores

$$H \geq E_1(\vec{X}) + \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \vec{P}_\alpha^2 \geq E_{11}$$

En efecto sea $\psi(x, \vec{X})$ una función cualquiera y $\{\psi_i(x)\}$ las funciones propias de H_{00} , entonces

$$\psi(x, \vec{X}) = \sum_i \phi_i(\vec{X}) \psi_i(x)$$

y

$$\begin{aligned} \langle \psi(x, \vec{X}) | H | \psi(x, \vec{X}) \rangle &= \sum_{i,j} \langle \phi_i(\vec{X}) \psi_i(x) | H_{00} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_\alpha} \vec{P}_\alpha^2 | \phi_j(\vec{X}) \psi_j(x) \rangle = \\ &= \sum_i \sum_j E_i(\vec{X}) \langle \phi_i(\vec{X}) \psi_i(x) | \phi_j(\vec{X}) \psi_j(x) \rangle + \sum_{\alpha} \psi(x, \vec{X}) \frac{1}{2M_\alpha} \vec{P}_\alpha^2 | \psi(x, \vec{X}) \rangle \geq \\ &\geq E_1(\vec{X}) + \langle \psi(x, \vec{X}) | \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_\alpha} \vec{P}_\alpha^2 | \psi(x, \vec{X}) \rangle = \langle \psi(x, \vec{X}) | E_1(x) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_\alpha} \vec{P}_\alpha^2 | \psi(x, \vec{X}) \rangle \end{aligned}$$

y en el mismo tipo de razonamiento se prueba lo segundo.

Veamos como obtenemos la cota superior. Demostremos como función de prueba $\Psi_{\Sigma}(x) \Phi(\Sigma)$

$$\begin{aligned}
 E_1 &\leq \langle \Psi_{\Sigma}(x) \Phi(\Sigma) | H | \Psi_{\Sigma}(x) \Phi(\Sigma) \rangle = \\
 &= \langle \Psi_{\Sigma}(x) \Phi(\Sigma) | H_{in} | \Psi_{\Sigma}(x) \Phi(\Sigma) \rangle + \langle \Psi_{\Sigma}(x) \Phi(\Sigma) | \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_{\alpha}} \bar{p}_{\alpha}^2 | \Psi_{\Sigma}(x) \Phi(\Sigma) \rangle \\
 &= \langle \Phi(\Sigma) | E_1(\Sigma) | \Phi(\Sigma) \rangle + \langle \Psi_{\Sigma}(x) \Phi(\Sigma) | \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_{\alpha}} \bar{p}_{\alpha}^2 | \Psi_{\Sigma}(x) \Phi(\Sigma) \rangle = \\
 &= \langle \Phi(\Sigma) | E_1(\Sigma) | \Phi(\Sigma) \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \int d^{3m_x} d^{3N_{\Sigma}} \left\{ \psi_{\Sigma}^*(x) \psi_{\Sigma}(x) \frac{\partial \Phi^*(\Sigma)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \frac{\partial \Phi(\Sigma)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} + \right. \\
 &\quad \left. + \psi_{\Sigma}^*(x) \Phi(\Sigma) \frac{\partial \Phi^*(\Sigma)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \frac{\partial \psi_{\Sigma}(x)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} + \Phi^*(\Sigma) \psi_{\Sigma}(x) \frac{\partial \psi_{\Sigma}^*(x)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \frac{\partial \Phi(\Sigma)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} + \Phi^*(\Sigma) \Phi(\Sigma) \frac{\partial \psi_{\Sigma}^*(x)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \frac{\partial \psi_{\Sigma}(x)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \right\} \\
 &= \langle \Phi(\Sigma) | E_1(\Sigma) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \bar{p}_{\alpha}^2 | \Phi(\Sigma) \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \int d^{3m_x} d^{3N_{\Sigma}} |\Phi(\Sigma) \nabla_{\Sigma_{\alpha}} \Psi_{\Sigma}(x)|^2 + \\
 &\quad + \int d^3 \Sigma \Phi(\Sigma) \frac{\partial \Phi^*(\Sigma)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \int d^{3m_x} \psi_{\Sigma}^*(x) \frac{\partial \psi_{\Sigma}(x)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \\
 &\quad + \int d^3 \Sigma \Phi^*(\Sigma) \frac{\partial \Phi(\Sigma)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \int d^{3m_x} \psi_{\Sigma}(x) \frac{\partial \psi_{\Sigma}^*(x)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \left\{
 \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que $\Phi(\Sigma)$ y $\psi_{\Sigma}(x)$ pueden tomarse reales, los dos últimos términos son nulos por ser $\psi_{\Sigma}(x)$ normalizada

$$\int d^{3m_x} \left(\psi_{\Sigma}^*(x) \frac{\partial \psi_{\Sigma}(x)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} + \psi_{\Sigma}(x) \frac{\partial \psi_{\Sigma}^*(x)}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \right) = \frac{\partial}{\partial \Sigma_{\alpha k}} \int d^{3m_x} |\psi_{\Sigma}(x)|^2 = 0$$

y se obtiene así la cota superior (IV-6.3)

Veamos algunas consecuencias

i) La única dependencia de M_{α} en la integral (IV-6.3) es en $\Phi(\Sigma)$. Si esta cantidad permanece finita cuando $M_{\alpha} \rightarrow \infty$, la diferencia de las dos cotas es

$$O\left(\max_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}}\right).$$

ii) La energía vibracional del núcleo es del orden de $(E''(\Sigma)/M_{\alpha})^{1/2} = O(M_{\alpha}^{-1/2})$. La aproximación de BJAH - Oppenheimer es suficientemente buena para que tenga sentido calcular esta energía.

iii) La energía rotacional es inversamente proporcional al momento de inercia, y por tanto para los núcleos es $O(M_{\alpha}^{-1})$, que es comparable al error de la aproximación y no es posible hacer afirmaciones sobre la energía rotacional.

Veamos algunas propiedades de $E(X)$

1) Sin tener en cuenta la repulsión nuclear, $E(X)$ tiene su infimo cuando $\bar{x}_\alpha = \bar{x}_\beta$ para todos los α y β .

En efecto

$$H_{00} = \sum_{\alpha > \beta = 1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\bar{x}_\alpha - \bar{x}_\beta|} = \sum_{i > j = 1}^m \frac{\bar{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{\alpha = 1}^N \sum_{i > j = 1}^m \frac{e^2 Z_\alpha}{|\bar{x}_i - \bar{x}_\alpha|} + \sum_{i < j = 1}^m \frac{e^2}{|\bar{x}_i - \bar{x}_j|}$$

$$= \sum_{\alpha = 1}^N \frac{Z_\alpha}{Z} \left\{ \sum_{i > j = 1}^m \left(\frac{\bar{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z_\alpha}{|\bar{x}_i - \bar{x}_\alpha|} \right) + \sum_{i < j = 1}^m \frac{e^2}{|\bar{x}_i - \bar{x}_j|} \right\} \quad \text{si } Z \equiv \sum_{\alpha = 1}^N Z_\alpha$$

La expresi3n } } es pr3ximamente el Hamiltoniano de un 3tomo de m electrones con carga $Z_1 e$. Demostremos por $E(m, Z)$ su valor propio mas bajo, entonces

$$E(X) \geq \sum_{\alpha > \beta = 1}^N \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\bar{x}_\alpha - \bar{x}_\beta|} + E(m, Z) \tag{1}$$

Esto significa que los electrones prefieren que todos los n3cleos se juntan, pero entendido como se forman las mol3culas se debe determinar si esta atracci3n compensa la repulsi3n de Coulomb entre los n3cleos.

2) Sea $\bar{x}_\alpha = R \bar{x}'_\alpha$ y $\bar{x}_i = R \bar{x}'_i$. Consideren las coordenadas \bar{x}'_α y \bar{x}'_i como fijas, de forma que la mol3cula conserva su forma cuando se expande o contrae cuando R var3a (efecto del grupo de dilataci3n). Sea $H_{00} = T + V$ donde $T = \sum_i \frac{1}{2} \bar{p}_i^2 / m_e$, entonces los valores esperados respecto a la funci3n de onda estacionaria $| \rangle$ tal que $H_0 | \rangle = E(R) | \rangle$ satisfacen

$$\langle T \rangle = - E(R) - R \frac{\partial E(R)}{\partial R} \quad E(R) = \langle 0 | \frac{1}{R^2} T' | 0 \rangle + \langle 0 | \frac{1}{R} V' | 0 \rangle$$

$$\langle V \rangle = 2 E(R) + R \frac{\partial E(R)}{\partial R} \quad R \frac{\partial E(R)}{\partial R} = -2 \langle 0 | \frac{1}{R^2} T' | 0 \rangle - \langle 0 | \frac{1}{R} V' | 0 \rangle \tag{2}$$

En efecto

El operador H_{00} se puede escribir usando las dilataci3nes como

$$H_{00} = \frac{1}{R^2} \sum_{i=1}^m \frac{\bar{p}_i^2}{2m_e} + \frac{1}{R} \left\{ V(\bar{x}', \bar{x}') \right\} = \frac{1}{m_e R^2} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \bar{p}_i^2 + m_e R e^2 \tilde{V} \right\} \tag{3}$$

$$\tilde{V} = \sum_{\alpha > \beta = 1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\bar{x}'_\alpha - \bar{x}'_\beta|} + \sum_{i > j = 1}^m \frac{1}{|\bar{x}'_i - \bar{x}'_j|} - \sum_{\alpha = 1}^N \sum_{i > j = 1}^m \frac{Z_\alpha}{|\bar{x}'_i - \bar{x}'_\alpha|}$$

Entonces $E(R)$ es de la forma

$$E(R) = \frac{1}{m_e R^2} f(e^2 m_e R) \tag{4}$$

El teorema de Feynman-Hellmann dice que si $H(\beta)$ entonces

$$\frac{\partial E(\beta)}{\partial \beta} = \langle \psi(\beta) | \frac{\partial H(\beta)}{\partial \beta} | \psi(\beta) \rangle \quad \text{si} \quad H(\beta) | \psi(\beta) \rangle = E(\beta) | \psi(\beta) \rangle \quad (1)$$

y por tanto como

$$H_{\text{at}} = \frac{1}{m_e R^2} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \vec{p}_i^2 + m_e R e^2 \tilde{V} \right\} \quad (2)$$

entonces

$$e^2 \left\langle \frac{\partial H_{\text{at}}}{\partial e^2} \right\rangle = e^2 \frac{1}{R} \langle \tilde{V} \rangle = \langle V \rangle = e^2 \frac{\partial E(R)}{\partial e^2} \quad (3)$$

pero

$$e^2 \frac{\partial E(R)}{\partial e^2} = \frac{e^2}{m_e R^2} f'(e^2 m_e R) m_e R = \frac{e^2}{R} f'(e^2 m_e R) \quad (4)$$

$$\frac{\partial E(R)}{\partial R} = -\frac{2}{m_e R^3} f(e^2 m_e R) + \frac{e^2}{R^2} f'(e^2 m_e R) = \quad (5)$$

De donde

$$\langle V \rangle = \frac{e^2}{R} f'(e^2 m_e R) = R \frac{\partial E(R)}{\partial R} + \frac{2}{m_e R^2} f(e^2 m_e R) \Rightarrow$$

$$\langle V \rangle = R \frac{\partial E(R)}{\partial R} + 2E(R) \quad (6)$$

Similarmente

$$\frac{1}{m_e} \left\langle \frac{\partial H_{\text{at}}}{\partial (1/m_e)} \right\rangle = \langle T \rangle = \frac{1}{m_e} \frac{\partial E(R)}{\partial (1/m_e)}$$

pero

$$\frac{1}{m_e} \frac{\partial E(R)}{\partial (1/m_e)} = \frac{1}{m_e R^2} f(e^2 m_e R) + \frac{e^2}{R} f'(e^2 m_e R) = E(R) + R \frac{\partial E(R)}{\partial R} + 2E(R) \Rightarrow$$

$$\langle T \rangle = -E(R) = R \frac{\partial E(R)}{\partial R} \quad (7)$$

En la posición de equilibrio, donde $\partial E(R)/\partial R = 0$, el teorema del nivel para los electrones dice, como es usual, que

$$\langle V \rangle = 2E = -2\langle T \rangle \quad (8)$$

Si $\partial E/\partial R \neq 0$, entonces la energía cinética es menor que $|E|$ cuando $\partial E/\partial R > 0$ y viceversa. Esto está de acuerdo con la intuición física, de acuerdo con la cual si R es demasiado pequeño la energía cinética a los electrones es demasiado grande.

Un argumento falso para explicar la formación de moléculas se da algunas veces, diciendo que su mayor volumen permite una menor energía cinética para los electrones. Es verdad que $\langle T \rangle < \langle V \rangle / 2$ mientras R decrece desde infinito hasta la región en que $\partial E_1 / \partial R > 0$. Sin embargo $\langle T \rangle = |E|$ en la posición de equilibrio, y por tanto es mayor que en un átomo si $|E|$ debe ser mayor que para átomos aislados.

Por supuesto el teorema del virial es válido para H como en todo. Si $\langle\langle \rangle\rangle$ indica el valor esperado en el estado fundamental E_1 de H y T_m indica la energía cinética de los núcleos, entonces

$$|E_1| = \langle\langle T \rangle\rangle + \langle\langle T_m \rangle\rangle \leq |E_{II}| = \langle T \rangle \Rightarrow$$

$$\langle T \rangle - \langle\langle T \rangle\rangle > \langle\langle T_m \rangle\rangle \tag{1}$$

Lo cual prueba que el valor esperado calculado usando la aproximación de Born-Oppenheimer difiere de la correcta en $O(M_n^{-1})$

Sea R_0 la posición de equilibrio, es decir $\partial E_1 / \partial R |_{R=R_0} = 0$, entonces para todo $R > 0$

$$E_1(R) \leq E_1(R_0) \frac{R_0^2}{R^2} \left(1 + 2 \frac{R - R_0}{R_0} \right) \tag{2}$$

Demostración. Hemos visto que $E_1 = (1/m_e R^2) f(e^2 m_e R)$. Se puede probar que $f(e^2 m_e R)$ es una función cóncava ^(Min-Max principle). Por tanto $R^2 E_1(R)$ es cóncava en R y es siempre menor que su tangente

$$R^2 E(R) \leq R_1^2 E(R_1) + (R - R_1) \{ 2R_1 E(R_1) + R_1^2 E'(R_1) \} \quad \forall R \text{ y } R_1 \tag{3}$$

Si tomamos $R_1 = R_0$ entonces (2) es cierta.

Consideremos el caso de una molécula diatómica en la R puede identificarse con $|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$.

Entonces una cota superior para el Hamiltoniano nuclear es

$$H_m \leq \frac{|\vec{P}_{CM}|^2}{2M_{CM}} + \frac{|\vec{P}|^2}{2M} + E_1(R_0) \frac{R_0^2}{R^2} \left(1 + 2 \frac{R - R_0}{R} \right)$$

$$M_{CM} = M_1 + M_2 \quad \frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad \vec{P} \text{ momento conjugado a } |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$$

Como el potencial es una superposición de $1/R$ y $1/R^2$ la ecuación se puede resolver analíticamente y así se obtiene

$$E(R_0) \leq E_{II} \leq E(R_0) \left(\sqrt{1+x} + \sqrt{x} \right)^{-2} \quad x = \frac{\hbar^2}{4M R_0^2 |E(R_0)|}$$

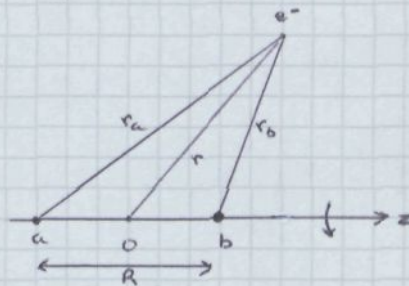
Como $|E(R_0)| \sim m$ y $R_0 \sim m^{-1}$ vemos que $E_{II} - E(R_0) \approx O((m/M)^{1/2})$.

IV - MOLECULA DE HIDROGENO IONIZADA

Iniciaremos el estudio de las energías electrónicas de las moléculas. Usaremos la aproximación de Born-Oppenheimer manteniendo los núcleos fijos y resolviendo como se pueda la ecuación del movimiento de los electrones. Consideraremos la molécula aislada, ignorando interacciones intermoleculares y por tanto los resultados que obtengamos serán aplicables, principalmente, a la fase gaseosa a bajas presiones.

La más simple de las moléculas es H_2^+ que está representada en la figura. El Hamiltoniano electrónico para este problema es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \quad (1)$$



El término $+e^2/R$ lo hemos omitido de momento.

c) Solución exacta

Introducamos las coordenadas elípticas focales ξ, η, ϕ . La coordenada ϕ es el ángulo de rotación alrededor del eje que une los dos núcleos y

$$\xi = \frac{1}{R} (r_a + r_b), \quad \eta = \frac{1}{R} (r_a - r_b) \quad (2)$$

Entonces

$$0 \leq \eta < 2\pi, \quad 1 \leq \xi < \infty, \quad -1 \leq \eta \leq +1 \quad (3)$$

Intentamos escribir (1) en estas coordenadas

$$r_a = \frac{R}{2} (\xi + \eta), \quad r_b = \frac{R}{2} (\xi - \eta) \quad (4)$$

Sean (x, y, z) las coordenadas del electrón; las de los núcleos son $(0, 0, R/2)$.

$(0, 0, -R/2)$. Entonces

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (5)$$

Se tiene además

$$\xi \eta = \frac{1}{R^2} (r_a^2 - r_b^2), \quad \xi^2 + \eta^2 = \frac{2}{R^2} (r_a^2 + r_b^2) \quad (6)$$

Notas que

$$r_a^2 = x^2 + y^2 + \left(z + \frac{1}{2}R\right)^2 = r^2 + \frac{1}{4}R^2 + Rr \cos \theta \quad (1)$$

$$r_b^2 = x^2 + y^2 + \left(z - \frac{1}{2}R\right)^2 = r^2 + \frac{1}{4}R^2 - Rr \cos \theta$$

De donde sumando y restando

$$r = \frac{R}{2} (\xi^2 + \eta^2 - 1)^{1/2}, \quad r \cos \theta = \frac{R}{2} \xi \eta \quad (2)$$

$$r \sin \theta = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}$$

De donde

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \phi, \quad y = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \phi \quad (3)$$

$$z = \frac{R}{2} \xi \eta$$

Por lo tanto

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = \frac{R^2}{4} \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1} d\xi^2 + \frac{R^2}{4} \frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2} d\eta^2 + \frac{R^2}{4} (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) d\phi^2 \quad (4)$$

$$\Rightarrow d^3x = dx dy dz = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \quad (5)$$

$$\Delta = \frac{4}{R^2} \frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \right\} \quad (6)$$

Por lo cual

$$H = - \frac{2k^2}{m_e R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 2\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + (1 - \eta^2) \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - 2\eta \frac{\partial}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} - \frac{2e^2}{R(\xi + \eta)} - \frac{2e^2}{R(\xi - \eta)} \quad (7)$$

El problema es invariante bajo las rotaciones alrededor de Oz, i.e. $[L_z, H] = 0$ y por tanto podemos escribir

$$\psi_{el}(\xi, \eta, \phi) = L(\xi) M(\eta) \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{+im\phi} \quad (1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

donde $L(\xi)$ y $M(\eta)$ satisfacen

$$-\frac{2\hbar^2}{m_e R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{1}{L} \frac{d^2 L}{d\xi^2} + 2\xi \frac{1}{L} \frac{dL}{d\xi} + (1 - \eta^2) \frac{1}{M} \frac{d^2 M}{d\eta^2} - 2\eta \frac{1}{M} \frac{dM}{d\eta} \right.$$

$$\left. - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right\} - \frac{2e^2}{R(\xi + \eta)} - \frac{2e^2}{R(\xi - \eta)} = E \quad \Rightarrow$$

$$(\xi^2 - 1) \frac{1}{L} \frac{d^2 L}{d\xi^2} + 2\xi \frac{1}{L} \frac{dL}{d\xi} + (1 - \eta^2) \frac{1}{M} \frac{d^2 M}{d\eta^2} - 2\eta \frac{1}{M} \frac{dM}{d\eta}$$

$$- \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - \frac{m^2}{1 - \eta^2} + \frac{2m_e R e^2}{\hbar^2} \xi = - \frac{m_e R^2 E}{2\hbar^2} (\xi^2 - \eta^2) \quad \Rightarrow$$

$$(\xi^2 - 1) \frac{d^2 L}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dL}{d\xi} + \left[A + \frac{2R m_e e^2}{\hbar^2} \xi + \frac{R^2 m_e E}{2\hbar^2} \xi^2 - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right] L = 0 \quad (2)$$

$$(1 - \eta^2) \frac{d^2 M}{d\eta^2} - 2\eta \frac{dM}{d\eta} - \left[A + \frac{R^2 m_e e^2}{2\hbar^2} \eta^2 + \frac{m^2}{\eta^2 - 1} \right] M = 0 \quad (3)$$

donde A es la constante de separación. Estos ecuaciones son suficientemente complicadas para que los valores propios y funciones propias no se puedan dar en forma finita. Ver

D. R. BATES, K. LEDSHAM y A. L. STEWARD. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* A246, 215 (1953)

E. M. ROBERTS, M. R. FOSTER y F. F. SELIG. *J. Chem. Phys.* 37, 485 (1962)

H. WIND. *J. Chem. Phys.* 42, 2371 (1965)

En el estado fundamental electrónico $m=0$ y las ecuaciones anteriores se reducen a

$$\frac{d}{d\eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{dM}{d\eta} \right\} + \left\{ -A + p^2 \eta^2 \right\} M = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{dL}{d\xi} \right\} + \left\{ A + 2\hat{R} \xi - p^2 \xi^2 \right\} L = 0 \quad (5)$$

$$p^2 \equiv - \frac{m_e R^2 E}{2\hbar^2}, \quad 2\hat{R} \equiv \frac{2R m_e e^2}{\hbar^2} \quad (6)$$

Para resolver (IV-3.4) seguiremos el método de E.A. HYLLEBERGAS [Z. Physik 71, 739 (1931)]

$$M(\eta) = \sum_{L=0}^{\infty} C_L P_L(\eta) \quad (1)$$

donde los $P_L(\eta)$ son los polinomios de Legendre. Entonces

$$\sum_{L=0}^{\infty} C_L \left\{ (1-\eta^2) \frac{d^2 P_L(\eta)}{d\eta^2} - 2\eta \frac{d P_L(\eta)}{d\eta} \right\} - A \sum_{L=0}^{\infty} C_L P_L(\eta) + p^2 \sum_{L=0}^{\infty} C_L \eta^2 P_L(\eta) = 0 \quad (2)$$

Usando

$$(1-\eta^2) \frac{d^2 P_L(\eta)}{d\eta^2} - 2\eta \frac{d P_L(\eta)}{d\eta} + L(L+1) P_L(\eta) = 0 \quad (3)$$

$$(2L+1) \eta P_L(\eta) = (L+1) P_{L+1}(\eta) + L P_{L-1}(\eta) \quad (4)$$

se obtiene

$$\begin{aligned} -\sum_{L=0}^{\infty} C_L L(L+1) P_L(\eta) - A \sum_{L=0}^{\infty} C_L P_L(\eta) + p^2 \sum_{L=0}^{\infty} C_L \left\{ \frac{(L+1)(L+2)}{(2L+1)(2L+3)} P_{L+2}(\eta) \right. \\ \left. + \frac{(L+1)^2}{(2L+1)(2L+3)} P_L(\eta) + \frac{L^2}{(2L+1)(2L-1)} P_L(\eta) + \frac{L(L-1)}{(2L+1)(2L-1)} P_{L-2}(\eta) \right\} = 0 \Rightarrow \\ \frac{(L-1)L}{(2L-3)(2L-1)} p^2 C_{L-2} + \left\{ -A - L(L+1) + \left[\frac{(L+1)^2}{(2L+1)(2L+3)} + \frac{L^2}{(2L-1)(2L+1)} \right] p^2 \right\} C_L \\ + \frac{(L+1)(L+2)}{(2L+3)(2L+5)} p^2 C_{L+2} = 0, \quad L=0, 1, 2, \dots \quad (5) \end{aligned}$$

Esta relación de recurrencia se puede considerar como un conjunto infinito de ecuaciones lineales homogéneas, en el que el determinante de la matriz de los coeficientes debe ser nulo. Este determinante contiene p^2 y A y permite calcular A como función de p^2 . En el estado fundamental basta tomar $L=0, 2, 4, \dots$. Como el determinante tiene un número infinito de términos lo limitaremos a las D primeras filas y columnas. Con $D=10$ obtenemos la función $A(p)$ con una precisión de nueve cifras. Hecho esto sustituiremos $A(p)$ en (IV-3.5) lo cual nos permitirá calcular $\bar{n} = \bar{n}(R)$. Para ello seguiremos el método de G. JAFFE [Z. Physik 87, 535 (1934)]. Sustituiremos

$$L(\xi) = \left(\frac{\xi+1}{\xi}\right)^{\sigma} y(\nu) e^{-p\xi} \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{\hat{R}}{p} - 1 \quad \nu = \frac{\xi-1}{\xi+1}$$

Entonces

$$\frac{dL(\xi)}{d\xi} = \sigma(\xi+1)^{\sigma-1} y(v) e^{-p\xi} + 2(\xi+1)^{\sigma-2} \frac{dy(v)}{dv} e^{-p\xi} - p(\xi+1)^{\sigma} y(v) e^{-p\xi}$$

$$\frac{d^2L(\xi)}{d\xi^2} = \sigma(\sigma-1)(\xi+1)^{\sigma-2} y(v) e^{-p\xi} + 4(\sigma-1)(\xi+1)^{\sigma-3} \frac{dy(v)}{dv} e^{-p\xi} - 2p\sigma(\xi+1)^{\sigma-1} y(v) e^{-p\xi}$$

$$+ 4(\xi+1)^{\sigma-4} \frac{d^2y(v)}{dv^2} e^{-p\xi} - 4p(\xi+1)^{\sigma-2} \frac{dy(v)}{dv} e^{-p\xi} + p^2(\xi+1)^{\sigma} y(v) e^{-p\xi}$$

$$\sigma(\sigma-1)(\xi-1)(\xi+1)^{\sigma-1} y + 4(\sigma-1)(\xi-1)(\xi+1)^{\sigma-2} y' - 2p\sigma(\xi-1)(\xi+1)^{\sigma} y$$

$$+ 4(\xi-1)(\xi+1)^{\sigma-3} y'' - 4p(\xi-1)(\xi+1)^{\sigma-1} y' + p^2(\xi-1)(\xi+1)^{\sigma+1} y$$

$$+ 2\sigma\xi(\xi+1)^{\sigma-1} y + 4\xi(\xi+1)^{\sigma-2} y' - 2p\xi(\xi+1)^{\sigma} y + A(\xi+1)^{\sigma} y$$

$$+ 2\hat{R}\xi(\xi+1)^{\sigma} y - p^2\xi^2(\xi+1)^{\sigma} y = 0$$

$$4 \frac{\xi-1}{\xi+1} y'' + \left\{ 4(\sigma-1)(\xi-1) - 4p(\xi-1)(\xi+1) + 4\xi \right\} y' + \left\{ -2p\sigma(\xi-1)(\xi+1)^2 \right.$$

$$+ \sigma(\sigma-1)(\xi-1)(\xi+1) + p^2(\xi-1)(\xi+1)^3 + 2\sigma\xi(\xi+1) - 2p\xi(\xi+1)^2 + A(\xi+1)^2$$

$$\left. + 2\hat{R}\xi(\xi+1)^2 - p^2\xi^2(\xi+1)^2 \right\} y = 0$$

$$4v y'' + \frac{1}{(1-v)^2} [8\sigma v(1-v) - 16pv + 4(v^2 - 2v + 1)] y' + \frac{1}{(1-v)^4} [-4p^2(1-v)^2$$

$$+ 4A(1-v)^2 + 8p\sigma(1-v)^2 + 4\sigma(\sigma-1)v(1-v)^2 + 4\sigma(1+v)(1-v)^2] y = 0$$

$$v(1-v)^2 y'' + [2\sigma v(1-v) - 4pv + (1-v)^2] y' + [-p^2 + A + 2p\sigma$$

$$+ \sigma(\sigma-1)v + \sigma(1+v)] y = 0 \tag{1}$$

Tomemos ahora

$$y = \sum_{m=0}^{\infty} g_m v^m \tag{2}$$

entonces

$$\sum_{m=0}^{\infty} g_m m(m-1) v^{m-2} [v^3 - 2v^2 + v] + \sum_{m=0}^{\infty} g_m m v^{m-1} [(1-2\sigma)v^2 + (2\sigma-4p-2)v + 1]$$

$$+ \sum_{m=0}^{\infty} g_m v^m [-p^2A + 2p\sigma + \sigma + \sigma^2 v] = 0$$

por lo cual

$$[m-1-\sigma]^2 g_{m-1} - [2m^2 + (4p-2\sigma)m - A + p^2 - (2p+1)\sigma] g_m + (m+1)^2 g_{m+1} = 0$$

Ahora igualamos a cero el determinante de los coeficientes de los g_m , contando como antes el número de ecuaciones a D . Con $D=10$ se obtienen resultados hasta nueve cifras significativas.

Para $R \rightarrow 0$ el sistema se puede considerar como un ion He^+ perturbado; H. BETHE (Hambuch der Physik 24, §27 (1933)) ha calculado que $a \equiv \hbar/m_e(\alpha c)$

$$E \underset{R \rightarrow 0}{\sim} -m_e (\alpha c)^2 \left\{ 2 - \frac{8}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 + \dots \right\} \quad (1)$$

Para $R \rightarrow \infty$ el problema y se obtiene

$$E \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} -m_e (\alpha c)^2 \left\{ \frac{1}{2} + \left(\frac{a}{R} \right) + \frac{9}{4} \left(\frac{a}{R} \right)^2 + \dots \right\} \quad (2)$$

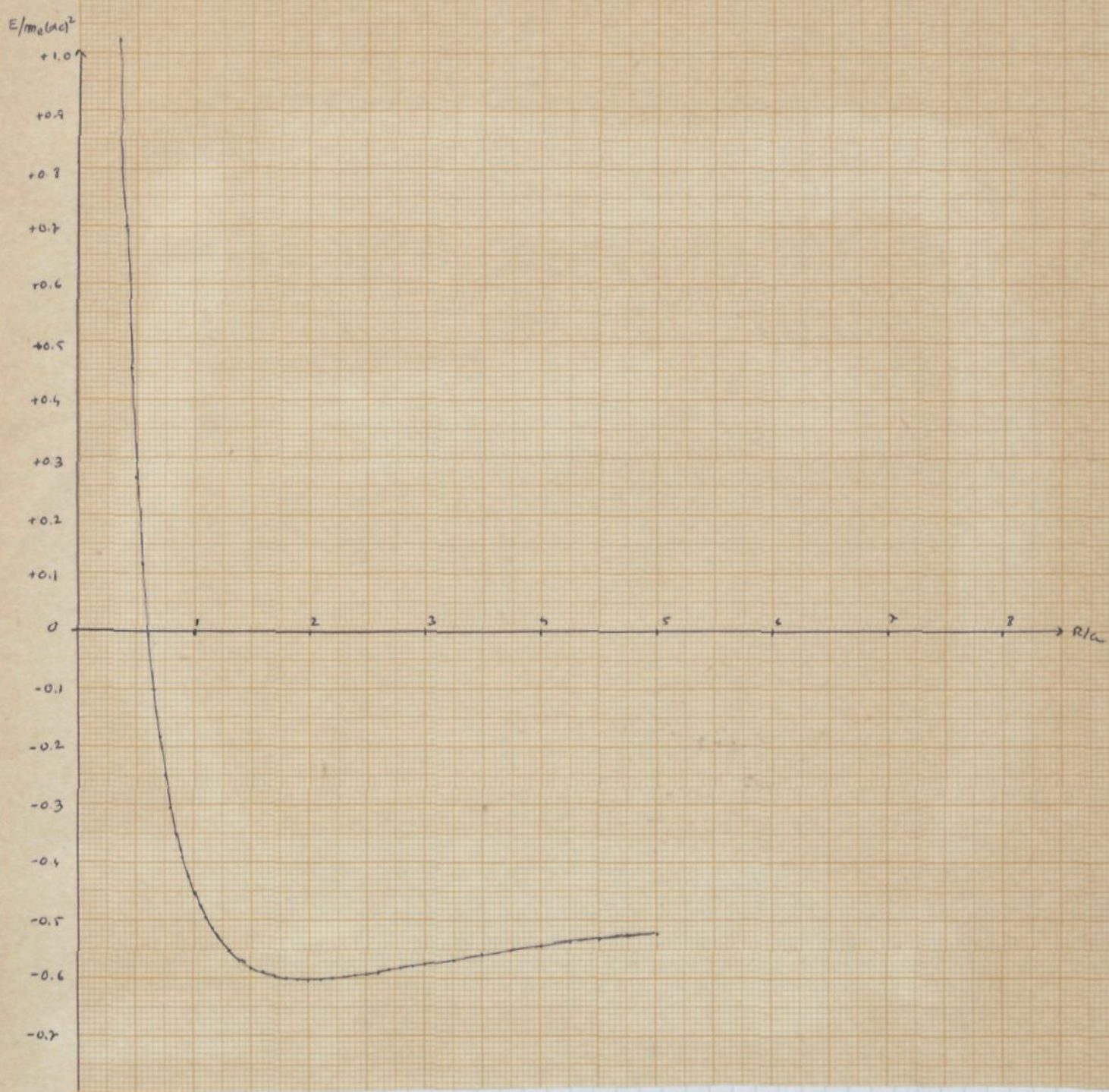
Añadiendo la repulsión nuclear se obtiene

$$E \underset{R \rightarrow 0}{\sim} -m_e (\alpha c)^2 \left\{ -\frac{a}{R} + 2 - \frac{8}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 + \dots \right\} \quad (3)$$

$$E \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} -m_e (\alpha c)^2 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{9}{4} \left(\frac{a}{R} \right)^2 + \dots \right\}$$

Numericamente se obtienen los resultados dados en la figura adjunta. Cerca del mínimo. En la zona del mínimo

R/a	$E / m_e (\alpha c)^2$
1.75	-0.598 716 0
1.80	-0.600 253 6
1.85	-0.601 366 7
1.90	-0.602 105 8
1.95	-0.602 515 3
2.00	-0.602 634 2
2.05	-0.602 497 2
2.10	-0.602 134 9
2.15	-0.601 574 6
2.20	-0.600 839 6
2.25	-0.599 952 1



En la zona del mínimo

$$E/m_e(\alpha c)^2 = -0.6021058 - 0.0004095 \mu + \frac{1}{2!} 0.0002906 \mu(\mu-1) - \frac{1}{3!} 0.0000347 \mu(\mu-1)(\mu-2) + \frac{1}{4!} 0.0000041 \mu(\mu-1)(\mu-2)(\mu-3)$$

$$\mu = \frac{R/\alpha - 1.90}{0.05}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d(R/\alpha)} E/m_e(\alpha c)^2 &= -0.0098100 + 0.002906(2\mu-1) - 0.000115667(3\mu^2 - 6\mu + 2) \\ &\quad + 0.00000347(4\mu^3 - 18\mu^2 + 22\mu - 6) = \\ &= 0.000013668 \mu^3 - 0.000408502 \mu^2 + 0.006581176 \mu - 0.012967836 \end{aligned}$$

El mínimo se encuentra en

$$\frac{R}{a} = 2.013234$$

(1)

$$E/\text{me}(a_0)^{-2} = -0.6026216$$

Las curvas $E(R)$ para los distintos niveles electrónicos se calculan de forma similar. Cada estado del H_2^+ tiene un valor bien definido de m . Por supuesto, como este es un problema tridimensional, la especificación de m no determina el estado; debemos especificar dos números cuánticos adicionales asociados con las soluciones de (IV-2.2) y (IV-2.3). Estos números cuánticos dan el número de nodos en $L(x)$ y $M(y)$.

Notemos que en las ecuaciones (IV-2.2) y (IV-2.3) m aparece en la forma m^2 ; por tanto los niveles energéticos electrónicos dependen solo de $|m|$. Cada nivel electrónico con $m \neq 0$ es doblemente degenerado, correspondiendo a los valores $+|m|$ y $-|m|$. La notación standard para moléculas diatómicas se llama λ al valor absoluto de m :

$$\lambda = |m|$$

(2)

De forma análoga a la notación s, p, d, f, \dots para especificar los niveles del átomo de hidrógeno con $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ aquí se usa

λ	=	0	1	2	3	4
símbolo		σ	π	δ	ϕ	γ

(3)

y en tanto el estado fundamental es un estado σ .

Además de clasificar los estados del H_2^+ mediante su valor de λ , pueden también clasificarse usando su paridad: La paridad cambia $r_a \leftrightarrow r_b$ $\phi \rightarrow \phi + \pi$ y por tanto $[H, P] = 0$, donde P es el operador paridad. Se suele utilizar la notación g (\equiv gerade) y u (\equiv ungerade) para las funciones de ondas pares e impares, respectivamente.

También clasificamos los niveles electrónicos del H_2^+ de acuerdo con el estado del átomo de hidrógeno que se obtiene por disociación, y se escribe el símbolo del estado a continuación de la λ . Los dos niveles más bajos \rightarrow disocian el átomo de hidrógeno $1s$.

Obrunamente la inclusión del spin del electron dobla la degeneración de cada uno de los niveles.

En la figura adjunta se da $E(R)$ para los niveles más bajos.

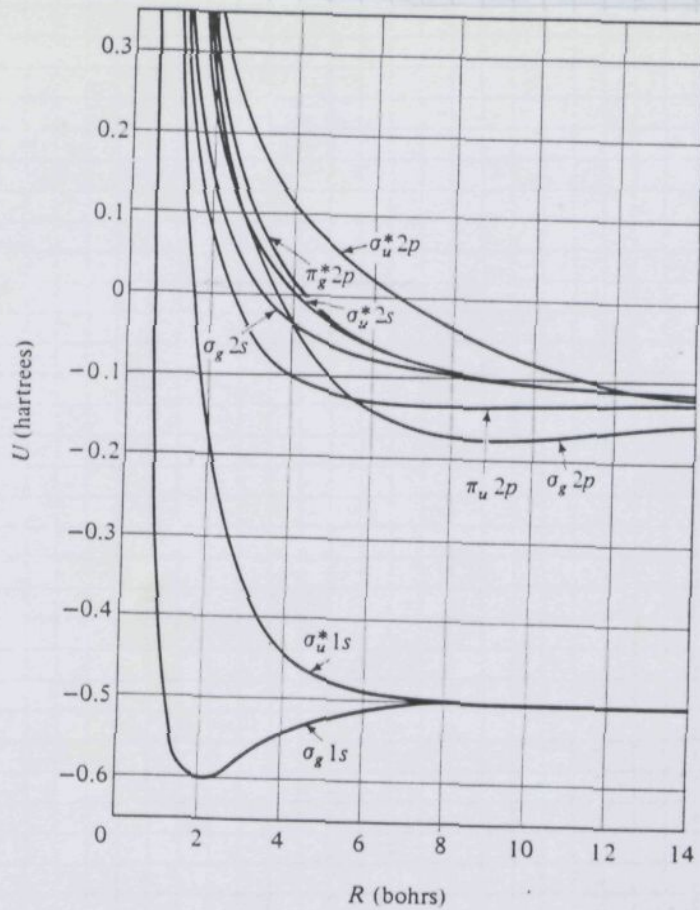


Figure 13.4 Potential-energy curves for several H_2^+ electronic states. [Curves taken from J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1963. Used by permission.]

ii) Método de los Orbitales Moleculares

Consideremos como será la función de ondas del H_2^+ para grandes valores de la distancia internuclear R . Cuando el electrón está cerca del núcleo a , el núcleo b se encuentra tan lejos que la función de ondas asemeja la de un átomo de hidrógeno con el núcleo situado en a . Similarmente podemos razonar intercambiando a por b . Estas consideraciones sugieren que intentemos describir el sistema H_2^+ en el estado fundamental mediante una familia de funciones de prueba

$$\psi = c_1 \frac{1}{\pi^{1/2} a^{3/2}} e^{-r_1/a} + c_2 \frac{1}{\pi^{1/2} a^{3/2}} e^{-r_2/a} \tag{1}$$

donde c_1 y c_2 son los parámetros variables. Antes de estudiar el procedimiento variacional primero a modificar (1). Para $R \rightarrow \infty$ el H_2^+ se convierte en He^+ y su función de onda es

$$\psi' = \frac{2^{3/2}}{\pi^{1/2} a^{3/2}} e^{-2r/a} \tag{2}$$

Como para $R \rightarrow 0$ se tiene que $r_1 \rightarrow r_2 = r$, entonces que (1) no tiene el límite correcto. Entonces

Tomaremos

$$\psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = C_1 \psi(\vec{r}_a) + C_2 \psi(\vec{r}_b) \tag{0}$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{k^{3/2}}{\pi^{1/2} a^{3/2}} e^{-k r/a}$$

donde $k = k(R)$ juega el papel de una carga efectiva tal que, en el estado fundamental, $k(a) = 2$ y $k(\infty) = 1$.

La ecuación secular a resolver es

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W S_{aa} & H_{ba} - W S_{ba} \\ H_{cb} - W S_{cb} & H_{bb} - W S_{bb} \end{vmatrix} = 0 \tag{1}$$

donde

$$H_{ij} = \int dV \psi^*(\vec{r}_i) H \psi(\vec{r}_j), \quad S_{ij} = \int dV \psi^*(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_j) \tag{2}$$

Evidentemente

$$H_{ij} = H_{ji}, \quad S_{ij} = S_{ji}, \quad S_{ii} = 1 \quad i=1,2 \tag{3}$$

La H_{ii} se llama integral de Coulomb y la H_{ij} ($i \neq j$) integral de resonancia o de enlace. Procedamos al cálculo de dichas integrales

$$S_{ab} = \int dV \psi^*(r_a) \psi(r_b) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) \frac{k^3}{\pi a^3} e^{-kR\xi/a}$$

$$= 2\pi \frac{1}{8} R^3 \frac{k^3}{\pi a^3} \int_{-1}^1 d\eta \int_1^\infty d\xi (\xi^2 - \eta^2) e^{-kR\xi/a}$$

$$= \frac{R^3 k^3}{4 a^3} \int_{-1}^1 d\eta \left\{ e^{-kR\xi/a} \left(-\frac{a}{kR} \xi^2 - 2 \frac{a^2}{k^2 R^2} \xi - 2 \frac{a^3}{k^3 R^3} \right) + \eta^2 \frac{a}{kR} e^{-kR\xi/a} \right\}_1^\infty$$

$$= \frac{R^3 k^3}{4 a^3} e^{-kR/a} \int_{-1}^1 d\eta \left\{ \frac{a^3}{k^3 R^3} \left(2 + 2 \frac{kR}{a} + \frac{k^2 R^2}{a^2} \right) + \eta^2 \frac{a}{kR} \right\}$$

$$S_{ab} = e^{-kR/a} \left\{ 1 + \frac{kR}{a} + \frac{1}{3} \frac{k^2 R^2}{a^2} \right\} \tag{4}$$

Procedamos con la siguiente integral. Sumando y restando ke^2/r_a al Hamiltoniano (IV.1-1)

$$H_{aa} = \int dV \psi^*(\vec{r}_a) H \psi(\vec{r}_a) = \int dV \psi^*(r_a) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{ke^2}{r_a} + \frac{(k-1)e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \right\} \psi(r_a)$$

$$= -\frac{1}{2} m_0 (\hbar \alpha c)^2 + (k-1) e^2 \int d\mathbf{r} \frac{1}{r_a} \psi^*(r_a) \psi(r_a) - e^2 \int d\mathbf{r} \frac{1}{r_b} \psi^*(r_b) \psi(r_b)$$

Entonces

$$\int d\mathbf{r} \frac{1}{r_a} \psi^*(r_a) \psi(r_a) = \frac{\hbar^3}{\pi a^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} d\mu \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{1}{r} e^{-2kr/a} =$$

$$= \frac{\hbar^3}{\pi a^3} 2\pi 2 \left(\frac{a}{2k}\right)^2 = \frac{\hbar}{a}$$

$$\int d\mathbf{r} \frac{1}{r_b} \psi^*(r_b) \psi(r_b) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} d\eta \int_0^{\infty} d\xi \frac{1}{R} R^3 (\xi^2 - \eta^2) \frac{\hbar^3}{\pi a^3} e^{-kR\xi/a} \frac{2}{R} \frac{1}{\xi - \eta} e^{-kR\eta/a}$$

$$= \frac{R^2 \hbar^3}{2a^3} \int_{-1}^{+1} d\eta \int_0^{\infty} d\xi (\xi + \eta) e^{-kR\xi/a} e^{-kR\eta/a}$$

$$= \frac{R^2 \hbar^3}{2a^3} \int_{-1}^{+1} d\eta \left(e^{-kR\xi/a} \right) \left(-\frac{a}{kR} \xi - \frac{a^2}{k^2 R^2} - \eta \frac{a}{kR} \right) e^{-kR\eta/a}$$

$$= \frac{R^2 \hbar^3}{2a^3} e^{-kR/a} \int_{-1}^{+1} d\eta \left(\frac{a}{kR} + \frac{a^2}{k^2 R^2} + \frac{a}{kR} \eta \right) e^{-kR\eta/a}$$

$$= \frac{1}{R} - \left(\frac{1}{R} + \frac{R}{a} \right) e^{-2kR/a}$$

y de aquí:

$$H_{aa} = m_0 (\alpha c)^2 \left\{ \frac{1}{2} k^2 - k - \frac{a}{R} + \left(k + \frac{a}{R} \right) e^{-2kR/a} \right\} \quad (1)$$

y de forma análoga

$$H_{bb} = m_0 (\alpha c)^2 \left\{ -\frac{1}{2} k^2 S_{cb} + k(k-2) \left(1 + k \frac{R}{a} \right) e^{-kR/a} \right\} \quad (2)$$

Entonces la ecuación secular es

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W & H_{ab} - S_{ab} W \\ H_{ab} - S_{cb} W & H_{bb} - W \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow H_{aa} - W = \pm (H_{bb} - S_{cb} W)$$

$$W_1 = \frac{H_{aa} + H_{bb}}{1 + S_{cb}}$$

$$\psi = c_1 (\psi(r_a) + \psi(r_b))$$

(3)

$$W_2 = \frac{H_{aa} - H_{bb}}{1 - S_{cb}}$$

$$\psi = c_2' (\psi(r_a) - \psi(r_b))$$

y normalizando

$$W_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{[2(1 + S_{ab})]^{1/2}} [\psi(r_a) + \psi(r_b)]$$

(1)

$$W_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{[2(1 - S_{ab})]^{1/2}} [\psi(r_a) - \psi(r_b)]$$

Teniendo en cuenta las integrales anteriores obtenemos

$$W_{1,2} = m_e (\alpha c)^2 \left\{ -\frac{1}{2} k^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{k^2 - k - (a/R) + (a/R) (1 + kR/a) e^{-2kR/a} \pm k(k-2) (1 + kR/a) e^{-kR/a}}{1 \pm (1 + kR/a + \frac{1}{3} (kR/a)^2) e^{-kR/a}} \right\} \quad (2)$$

que son cotas superiores para las energías del estado fundamental y primer excitado.

Introducamos

$$t \equiv \frac{kR}{a} \quad (3)$$

entonces

$$W_{1,2} = m_e (\alpha c)^2 \left\{ k^2 F_{1,2}(t) + k G_{1,2}(t) \right\}$$

$$F_{1,2}(t) = -\frac{1}{2} + \frac{1}{1 \pm (1+t + t^2/3) e^{-t}} [1 \pm (1+t) e^{-t}] \quad (4)$$

$$G_{1,2}(t) = \frac{1}{1 \pm (1+t + t^2/3) e^{-t}} \left[-1 - \frac{1}{t} + \frac{1}{t} (1+t) e^{-2t} \mp 2(1+t) e^{-t} \right]$$

Ahora se trata de buscar

$$\frac{\partial W_1}{\partial k} = 0$$

$$, \quad \frac{\partial W_2}{\partial k} = 0 \quad (5)$$

lo cual nos permitirá encontrar $k = k(R)$ en cada caso, entonces

$$k = - \frac{G(t) + t G'(t)}{2F(t) + t F'(t)} \quad (6)$$

Esta ecuación nos da un valor de k para un t dado y entonces

$R/a = t/k$ nos da el valor de R/a correspondiente al k dado.

El estudio de estas ecuaciones se puede hallar en C. A. COULSON [Trans.

Faraday Soc. 33, 1479 (1937)]. Los resultados son que para el estado

$\psi(\vec{r}_0) + \psi(\vec{r}_0)$, el parámetro k varía monótonamente de 1 hasta 2 cuando R decrece de ∞ a 0; para $\psi(\vec{r}_0) - \psi(\vec{r}_0)$, k decrece casi monótonamente de 1.0 hasta 0.4 cuando R decrece de ∞ a 0. Como siempre $0 < k \leq 2$, entonces

$$S_{ab} > 0, \quad H_{ab} < 0 \quad (1)$$

De (IV-12.1) concluimos que W_1 corresponde al estado fundamental $\sigma_g 1s$ del H_2^+ . Podemos preguntarnos: ¿por qué el parámetro variacional k para el estado $\sigma_u^* 1s$ va hacia 0.4 cuando $R \rightarrow 0$? La contestación es que este estado del H_2^+ no va al estado fundamental $1s$ del He^+ cuando $R \rightarrow 0$. El estado $\sigma_u^* 1s$ tiene paridad negativa y $m=0$ y debe correlacionarse con el más bajo del He^+ de estos números cuánticos que es el $(2p_z)$.

Habiendo encontrado $k = k(R)$ para cada raíz, podemos calcular las energías usando (IV-12.2) y de aquí $E(R)$ aproximada $e^2/R = m_0(\alpha c)^2 \frac{a}{R}$. Lo obtenemos para el estado fundamental,

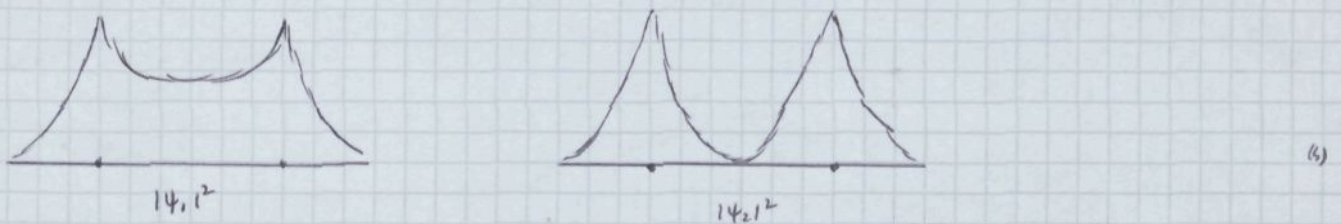
$$R = 2.02 a, \quad k = 1.24, \quad E = -m_0(\alpha c)^2 0.5861 \quad (2)$$

Si hubiéramos tomado $k=1$ tendríamos $R = 2.50 a$ y $E = -m_0(\alpha c)^2 0.5647$.

La probabilidad de hallar el electrón es

$$|\psi_c|^2 = \frac{1}{2(1-S_{ab})} \{ |\psi(\vec{r}_0)|^2 + |\psi(\vec{r}_b)|^2 \pm 2\psi(\vec{r}_0)\psi(\vec{r}_b) \} \quad (3)$$

y se tiene



En el caso $\sigma_g 1s$ vemos una mayor probabilidad de encontrar al electrón entre los dos núcleos comparado con

$$|\hat{\psi}|^2 = \frac{1}{2} \{ |\psi(\vec{r}_0)|^2 + |\psi(\vec{r}_b)|^2 \} \quad (5)$$

y se dice que el orbital es enlazante. En el caso $\sigma_u^* 1s$ sucede lo contrario y se dice que el orbital es anti-enlazante. Esta discusión parece atribuir el enlace del H_2^+ principalmente a la disminución de la energía potencial electrónica que resulta de que el electrón esté compartido entre los dos núcleos y que no se enlace a uno

solo de ellos. Cálculos de M. J. FEINBERG y K. RUEDENBERG [J. Chem. Phys. 54, 1495 (1971)] muestran que la magnitud de la disminución de la energía potencial electrónica como consecuencia de que este esta compartido entre los dos núcleos es del mismo orden de magnitud que la energía de repulsión nuclear e^2/R , y por tanto es insuficiente para explicar que exista enlace. Parece que hay otros dos efectos que también contribuyen a la existencia del enlace. El aumento de R desde 1 a R_{200} hasta 1.24 en el R de equilibrio hace que la carga tiende a acumularse cerca de los núcleos (asi como tambien en la región inter-nuclear) y esto hace disminuir también la energía electrónica. Mas aun, la acumulación de carga en la región inter-nuclear tal que ψ_{102} sea nula en el punto medio entre los dos núcleos y pequeña alrededor de este punto, esto implica que $\langle T_z \rangle$ es menor en la molécula que en el átomo (C.W. WILSON y W.A. GODDARD [Chem. Phys. Letters 5, 45 (1970); Theor. Chim. Acta 26, 195 (1972)], W.A. GODDARD y C.W. WILSON [Theor. Chim. Acta 26, 211 (1972)]. Se deben hacer nuevos estudios antes de poder afirmar cual es exactamente el origen del enlace covalente.

La reflexión de las coordenadas electrónicas en el plano de simetría σ_h perpendicular al eje molecular y equidistante de a y b convierte $r_a \leftrightarrow r_b$ y $\varphi \leftrightarrow \varphi + \pi$. El operador asociado O_{σ_h} conmuta con H y por tanto los estados propios se pueden tomar como estados propios de O_{σ_h} . Como $O_{\sigma_h}^2 = I$ sus valores propios son ± 1 . Los estados $+1$ (g) se indican sin (con) estrella, como las orbitales en nivel propio -1 tienen un plano nodal entre los núcleos son anti-simétricas.

En lugar de los cubos de la página anterior se pueden usar los diagramas de contorno de la figura siguiente.

¿Cómo mejorar (14-10.0)? Teniendo en cuenta que $m=0$ es de esperar que una mejora sea usar

$$\psi = [\psi_{1s}(\vec{r}_a) + c \psi_{2p_z}(\vec{r}_a)] + [\psi_{1s}(\vec{r}_b) + c \psi_{2p_z}(\vec{r}_b)] \quad (1)$$

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = \frac{R^{3/2}}{\pi^{1/2} a^{3/2}} e^{-Rr/a} \quad \psi_{2p_z}(\vec{r}) = \frac{\xi^{5/2}}{4(2\pi)^{1/2} a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-\xi r/2a} \cos \theta$$

y tratando R y ξ como parámetros variacionales. Así se obtiene J. WEINHOLD [J. Chem. Phys. 55, 530 (1971)]

$$R = 1.246, \quad \xi = 2.965, \quad c = 0.138, \quad R = 2.01 a$$

$$E = -m_e (a_0)^2 0.6003 \quad (2)$$

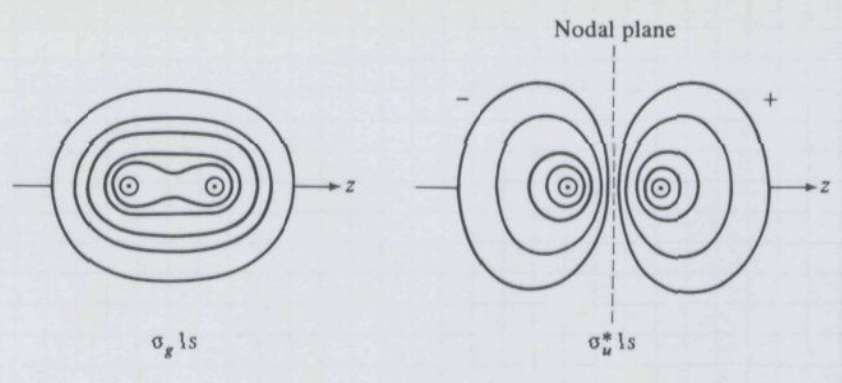


Figure 13.8 Contours of constant $|\psi|$ for the $\sigma_g 1s$ and $\sigma_u^* 1s$ MO's. The three-dimensional contour surfaces are generated by rotating these figures about the z axis. Note the resemblance of the antibonding MO contours to those of a $2p_z$ AO.

iii) Método de los orbitales moleculares: estados excitados

Antes hemos usado las funciones aproximadas (IV-12.1) para describir los dos estados electrónicos más bajos del H_2^+ . Procederemos ahora a estudiar los estados excitados; las funciones de onda así obtenida nos servirán para discutir muchas moléculas diatómicas. Para obtener orbitales moleculares (MO) para estados excitados añadiremos más orbitales atómicas (AO) en la combinación lineal. Para obtener las funciones de onda aproximadas para los seis estados más bajos de tipo σ para el H_2^+ usaremos

$$\psi = c_1 \psi_{1s}(\vec{r}_a) + c_2 \psi_{2s}(\vec{r}_a) + c_3 \psi_{2p_0}(\vec{r}_a) + c_4 \psi_{1s}(\vec{r}_b) + c_5 \psi_{2s}(\vec{r}_b) + c_6 \psi_{2p_0}(\vec{r}_b) \quad (1)$$

Como hemos discutido antes los coeficientes $c_{i+r} = \pm c_i$ y por tanto

$$\psi = \left\{ c_1 \psi_{1s}(\vec{r}_a) + c_2 \psi_{2s}(\vec{r}_a) + c_3 \psi_{2p_0}(\vec{r}_a) \right\} \pm \left\{ c_1 \psi_{1s}(\vec{r}_b) + c_2 \psi_{2s}(\vec{r}_b) + c_3 \psi_{2p_0}(\vec{r}_b) \right\} \quad (2)$$

donde el signo superior (inferior) es para los estados g (u).

Para los estados electrónicos que se discuten en un átomo de hidrógeno 1s, esperamos que c_1 sea mucho mayor que c_2 y c_3 , ya que c_2 y c_3 cubren oscilante en el límite $R \rightarrow \infty$. En (IV-14.1) vemos que esto es así pues $c \approx 1/7$. Por tanto en primera aproximación podemos escribir para estos estados

$$\psi = c_1 \left[\psi_{1s}(\vec{r}_a) \pm \psi_{1s}(\vec{r}_b) \right] \quad (3)$$

Usando el mismo argumento para los dos estados que se discuten a un átomo de hidrógeno en el estado 2s tenemos como función de onda aproximada

$$\psi = c_2 \left[\psi_{2s}(\vec{r}_a) \pm \psi_{2s}(\vec{r}_b) \right] \quad (4)$$

Esta función es solo una aproximación a la que se obtendría usando funcionalmente (IV-15.2). Desde el punto de vista de teoría de perturbaciones (BV-15.3) y (IV-15.4) son las funciones correctas de orden cero.

En general tenemos dos estados H_2^+ correlacionados con cada estado f de los átomos separados, y una buena aproximación a las funciones de onda de estos dos estados serían $\psi_f(\vec{r}_a) \pm \psi_f(\vec{r}_b)$ donde $\psi_f(\vec{r})$ es la función hidrogenoide correspondiente. Las funciones (IV-15.3) dan los estados $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$. Similarmente los (IV-15.4) dan los MO $\sigma_g 2s$ y $\sigma_u^* 2s$. A continuación tenemos

$$\psi = c_3 \{ \psi_{2p_z}(\vec{r}_a) \pm \psi_{2p_z}(\vec{r}_b) \} = c_3 \{ \psi_{2p_z}(\vec{r}_a) \pm \psi_{2p_z}(\vec{r}_b) \} \quad (1)$$

que dan origen a $\sigma_g 2p$ y $\sigma_u^* 2p$, cuyos orbitales vienen dados en la figura siguiente

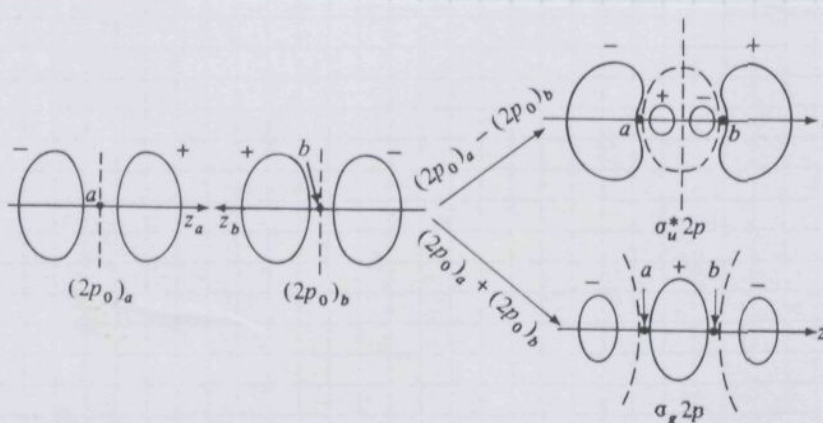


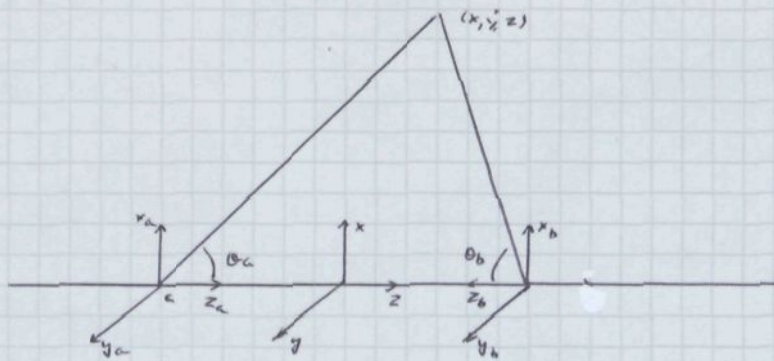
Figure 13.10 Formation of $\sigma_g 2p$ and $\sigma_u^* 2p$ MO's from $2p_z$ AO's. The dashed lines indicate nodal surfaces. The signs on the contours give the sign of the wave function. The contours are symmetric about the z axis. (Because of substantial $2s-2p$ hybridization, these contours are not accurate representations of true MO shapes; for accurate contours see the reference to Fig. 13.19.)

(La discusión anterior es supersimplificada. Para el átomo de hidrogeno, los AO $2s$ y $2p$ son degenerados, y en tanto se puede esperar que los MO correctos a orden zero para el H_2^+ son los estados $\sigma_g 2s$, $\sigma_u^* 2s$, $\sigma_g 2p$ y $\sigma_u^* 2p$ sean mezclas de los AO $2s$ y $2p$ y que no sean solo $2s$ o $2p$. Para moléculas que se disocian en átomos con muchos electrones los AO de los átomos separados $2s$ y $2p$ ~~son~~ están degenerados en energías, pero si están próximos y en tanto es de esperar una mezcla considerable $2s$ en los $\sigma 2p$ y $2p$ en los $\sigma 2s$).

Para los otros dos orbitales atómicos $2p$ podemos o bien usar las funciones complejas ψ_{2p_z} , o las reales ψ_{2p_x} y ψ_{2p_y} . Si queremos que los MO sean funciones propias de L_z entonces elegiremos ψ_{2p_z} . Tenemos entonces los cuatro AOs

$$\psi_{2p_m}(\vec{r}_a) \pm \psi_{2p_m}(\vec{r}_b) \quad m = \pm 1 \quad (2)$$

El sistema de coordenadas para la molécula homonuclear diatómica es



y por tanto como $\phi_a, \phi_b \equiv \phi$

$$\psi_{2p_{\pm 1}}(r_a) + \psi_{2p_{\pm 1}}(r_b) = \frac{1}{8\pi^{1/2}a^{3/2}} \left\{ \frac{r_a}{a} e^{-r_a/2a} \sin \theta_a + \frac{r_b}{a} e^{-r_b/2a} \sin \theta_b \right\} e^{\pm i\phi} \quad (1)$$

Como $\lambda = |m| = 1$ este es un orbital π . La operación de paridad implica

$$r_a \rightarrow r_b \quad r_b \rightarrow r_a \quad \phi \rightarrow \phi + \pi \quad \theta_a \rightarrow \theta_b \quad \theta_b \rightarrow \theta_a \quad (2)$$

y como $e^{i(\phi+\pi)} = -e^{i\phi}$, la función de ondas (1) cambia de signo y por tanto es un orbital π . Por otra parte la inversión en el plano perpendicular al eje da

$$r_a \rightarrow r_b, \quad r_b \rightarrow r_a, \quad \phi \rightarrow \phi, \quad \theta_a \rightarrow \theta_b, \quad \theta_b \rightarrow \theta_a \quad (3)$$

que deja (1) invariante y por tanto es un estado enlazante y no debe llevar $*$. Esto es (1) corresponde al $\pi_u 2p_{\pm 1}$.

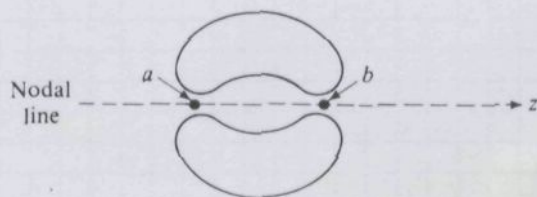


Figure 13.12 Cross section of the $\pi_u 2p_{+1}$ (or $\pi_u 2p_{-1}$) molecular orbital. To obtain the three-dimensional contour surface, rotate the figure about the z axis. The z axis is a nodal line for this MO (as it is for the $2p_{+1}$ AO).

Las funciones

$$\psi_{2p_{\pm 1}}(r_a) - \psi_{2p_{\pm 1}}(r_b) \quad (4)$$

corresponden a $\pi_g^* 2p_{\pm 1}$ y dan unas curvas de contorno representadas en la figura adjunta

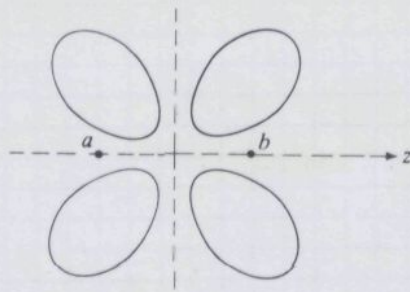


Figure 13.13 Cross section of the $\pi_g^* 2p_{+1}$ (or $\pi_g^* 2p_{-1}$) MO. To obtain the three-dimensional contour surface, rotate about the z axis. The z axis and the xy plane are nodes.

Consideremos ahora la posibilidad de usar los orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$ para construir los orbitales moleculares. La combinación

$$\psi_{2p_x}(r_a) + \psi_{2p_x}(r_b) \tag{1}$$

da el orbital molecular $\pi_u 2p_x$. Este MO no es simétrico alrededor de eje

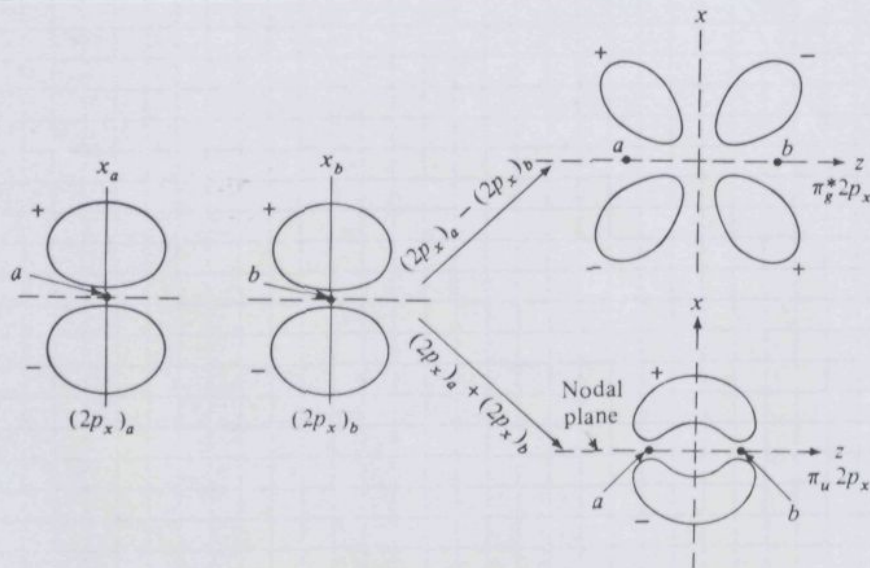


Figure 13.14 Formation of the $\pi_u 2p_x$ and $\pi_g^* 2p_x$ MO's. Since the coordinate ϕ has the value zero in the xz plane, the cross sections of these MO's in the xz plane are the same as for the corresponding $\pi_u 2p_{+1}$ and $\pi_g^* 2p_{+1}$ MO's. However, the $\pi 2p_x$ MO's are not symmetrical about the z axis; rather, they consist of blobs of probability density above and below the nodal yz plane.

internucleares y la carga nuclear se reparte en dos lóbulos, uno por encima y otro por debajo del plano yz, que es un plano nodal de esta función. La función de onda tiene signos opuestos a cada lado de este plano. La combinación

$$\psi_{2p_x}(r_a) - \psi_{2p_x}(r_b) \tag{2}$$

da el MO $\pi_g^* 2p_x$. Como las funciones ψ_{2p_y} difieren de las ψ_{2p_x} solo por una rotación de ángulo $\pi/2$ alrededor del eje internuclear, dan origen a MO que

difieren de los de la figura anterior por una rotación alrededor del eje OZ.

iv) Configuraciones de orbitales moleculares en moléculas diatómicas homonucleares

Ahora usaremos los MO que acabamos de construir para el H_2^+ para discutir moléculas diatómicas homonucleares de muchos electrones. Si ignoramos la repulsión interelectrónica, la función en orden zero es un determinante de Slater de orbitales de spin de un electrón del tipo H_2^+ . Aproximaremos la parte espacial de los orbitales de spin de H_2^+ mediante los LCAO-MO del último parágrafo. Más adelante discutiremos mejoras de este método.

Los tamaños y las energías de los MO varían al variar la distancia internuclear para cada molécula y también cambian al ir de una molécula a la otra. Vimos como el parámetro k en (IV-10.0) cambia con R . Cuando se consideran moléculas de larga nucleos más elenca, el parámetro k para el $\sigma_g 1s$ crece, dando lugar a un MO más compacto. Desearnos considerar el orden de las energías de los MO. Como estas energías cambian con R y con el tipo de moléculas no podemos dar un orden preciso. Sin embargo, el orden siguiente es el de llenado de los MO a lo largo de la tabla periódica

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_{+1} = \pi_u 2p_{-1} < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p_{+1} = \pi_g^* 2p_{-1} < \sigma_u^* 2p_{-} \dots (1)$$

Cada orbital enlazante se llena antes que el correspondiente anti-enlazante. Los orbitales $\pi_u 2p$ están próximos en energía a los $\sigma_g 2p$

Además de la notación usada hasta aquí, que se denomina descripción de átomos separados, hay otras formas de referirse a los MO. La segunda columna de la tabla siguiente da la llamada descripción de átomo unido, que usa la descripción cuando $R \rightarrow 0$. Los dos estados electrónicos más bajos para el H_2^+ en el límite $R \rightarrow 0$ son el $1s$ y el $2p_0$ del He^+ . La descripción de átomo unido se pone a la izquierda del símbolo σ . En tanto $\sigma_g 1s$ es lo mismo que el $1s \sigma_g$. El estado $\sigma_u^* 1s$ corresponde al $2p \sigma_u^*$. En esta descripción los símbolos g y u son redundantes puesto que los estados s, d, f, \dots son g y los p, f, h, \dots son u . La nomenclatura de la tercera columna usa $1\sigma_g$ para el MO más bajo σ_g , $2\sigma_g$ para el siguiente de tipo σ_g, \dots

Desarrollo de Átomos Separados	Desarrollo de Átomos Unidos	Numeraación por Simetría
$\sigma_g 1s$	$1s \sigma_g$	$1\sigma_g$
$\sigma_u^* 1s$	$2p \sigma_u^*$	$1\sigma_u$
$\sigma_g 2s$	$2s \sigma_g$	$2\sigma_g$
$\sigma_u^* 2s$	$3p \sigma_u^*$	$2\sigma_u$
$\pi_u 2p$	$2p \pi_u$	$1\pi_u$
$\sigma_g 2p$	$3s \sigma_g$	$3\sigma_g$
$\pi_g^* 2p$	$3d \pi_g^*$	$2\pi_g$
$\sigma_u^* 2p$	$4p \sigma_u^*$	$3\sigma_u$

Um diagrama molecular es

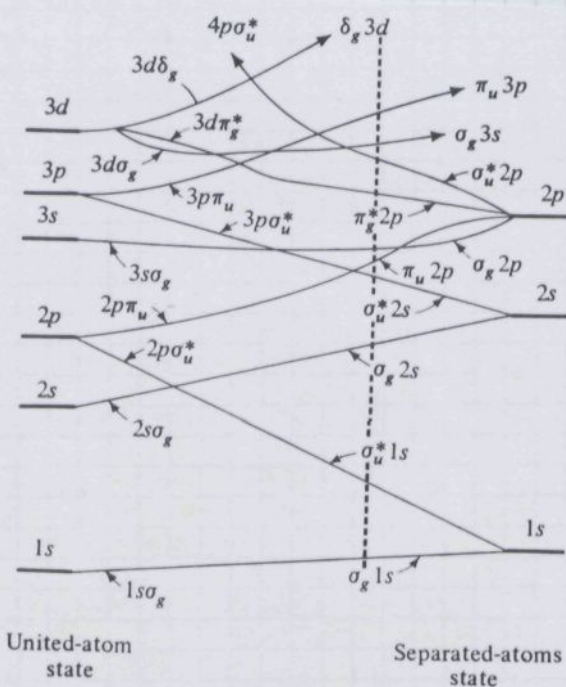


Figure 13.15 Correlation diagram for homonuclear diatomic MO's. (This diagram doesn't hold for H_2^+ .) The dashed vertical line corresponds to the order in which the MO's fill.

Um principio útil para trazar diagramas de correlaciones de orbitales es la regla de no cruce, que establece que los diagramas de correlación de moléculas diatómicas con muchos electrones, las energías de los MO con la misma simetría no pueden cruzarse. Para moléculas diatómicas la palabra simetría se refiere a si el MO es g o u y si es σ , π , δ , ... En ejemplo de los MO σ_g no pueden cruzarse en un diagrama de correlación. De esta regla se concluye que el MO más bajo de una dada simetría debe correlacionarse con el AO del átomo unido más bajo de dicha simetría e igualmente para niveles más altos.

De la misma forma en que se suelen discutir los átomos llamando los distintos AO, aquí discutiremos las moléculas diatómicas homonucleares mediante el método variacional de los MO.

i) H_2^+ . La configuración del estado fundamental es $\sigma_g 1s$, que da un enlace electrónico. Su energía de disociación es

$$D = m_e (a_0)^3 [0.6026 - 1/2] = m_e (a_0)^3 0.1026 = 2.792 \text{ eV} \quad (1)$$

Los estados excitados del electrón corresponden a los siguientes M.O.

ii) H_2 . Ponemos dos electrones en el MO $\sigma_g 1s$ con dos espines opuestos dando la configuración $(\sigma_g 1s)^2$ para el estado fundamental. Los dos electrones enlazantes dan un solo enlace. La energía de disociación es, en esta aproximación, $D_0 = 2 \times 2.792 \text{ eV} = 5.584 \text{ eV}$, mientras que la real es $D_0 = 4.75 \text{ eV}$, siendo la diferencia debida a la repulsión interelectrónica.

iii) He_2 . La configuración del estado fundamental es $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2$. Con dos electrones enlazantes y dos anti-enlazantes, no esperamos que haya enlace, de acuerdo con el hecho de que el estado fundamental electrónico del He_2 es inestable y no muestra ningún mínimo en la curva de energía potencial. Sin embargo, si un electrón se excita del estado anti-enlazante $\sigma_u^* 1s$ a un M.O. más alto enlazante, tendremos tres electrones enlazantes y uno anti-enlazante, de forma que debe haber estados excitados enlazantes, con un mínimo significativo en U(R). En efecto, se han observado alrededor de dos docenas de tales estados excitados enlazados del He_2 . Se supuestó estos estados excitados decaen al fundamental y a continuación se disocian.

iv) He_2^+ . La configuración del estado fundamental es $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)$; tenemos en total un solo electrón enlazante y las propiedades de esta molécula deben ser parecidas a las del H_2^+ , como así sucede. (Ver tabla en la página siguiente)

v) Li_2 . La configuración del estado fundamental es $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$ con dos electrones netos enlazantes, conduciendo a un único enlace Li-Li. En Li_2 el exponente orbital del AO 1s es considerablemente mayor que en el H_2^+ , pues la carga nuclear ha pasado de 1 a 3. Esto hace que los orbitales $\psi_{1s}(\bar{r}_a)$ y $\psi_{1s}(\bar{r}_b)$ se concentren más en las cercanías de los núcleos correspondientes, y que las integrales S_{ab} y H_{ab} sean muy pequeñas. De aquí se deduce que las energías de los M.O. $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$ para el litio son prácticamente iguales y también iguales a la energía del AO 1s del Li. (Evidentemente esto deja de ser cierto cuando R disminuye)

Molécula	Término fundamental	Orden de enlace	D_0 / eV	R / Å
H_2^+	$2 \Sigma_g^+$	1/2	2.79	1.06
H_2	$1 \Sigma_g^+$	1	4.75	0.741
He_2^+	$2 \Sigma_u^+$	1/2	2.5	1.08
He_2	$1 \Sigma_g^+$	0	0.0009	3.0
Li_2	$1 \Sigma_g^+$	1	1.07	2.67
Be_2	$1 \Sigma_g^+$	0	0.1	2.5
B_2	$3 \Sigma_g^-$	1	3	1.59
C_2	$1 \Sigma_g^+$	2	6.3	1.24
N_2^+	$2 \Sigma_g^+$	2 1/2	8.85	1.12
N_2	$1 \Sigma_g^+$	3	9.91	1.10
O_2^+	$2 \Pi_g$	2 1/2	6.78	1.12
O_2	$3 \Sigma_g^-$	2	5.21	1.21
F_2	$1 \Sigma_g^+$	1	1.66	1.41
Ne_2	$1 \Sigma_g^+$	0	0.0036	3.1

Frecuentemente este estado se escribe $KK (\sigma_g 2s)^2$ para indicar la modificación de las energías de los orbitales internos en la formación de la molécula, lo cual está de acuerdo con la idea usual que el enlace es debido solo a los electrones externos. El exponente orbital del AO 2s en el Li_2 no es mucho mayor que 1, pues estos electrones ven el núcleo apantallado por los 1s.

v) Be_2 . La configuración del estado fundamental es $KK (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2$, sin electrones de enlace netos.

vi) B_2 . La configuración del estado fundamental es $KK (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^2$ con dos electrones netos enlazantes, lo cual indica un estado fundamental estable, como realmente sucede. Tenemos dos estados degenerados $\pi_u 2p$. Recuerda que cuando se tienen configuraciones atómicas tales como la $1s^2 2s^2 2p^2$, se obtienen distintos términos, que a causa de las repulsiones interelectrónicas tenían energías distintas. En este caso existía la regla de Hund que dice que el de mayor $spin$ total era, en general, el de menor energía. En la configuración dada antes para el B_2 también tenemos un cierto número de términos. Como los dos MO más bajos (σ) están llenos, los electrones están apareados y no contribuyen al $spin$ total. Si los electrones $\pi_u 2p$ están en el mismo MO (por ejemplo $\pi_u 2p_{+1}$) sus $spins$ deben estar apareados (antiparalelos), dando un $spin$ electrónico molecular total de cero.

Si los dos electrones están el uno en el $\pi_u 2p_{+1}$ y el otro en el $\pi_u 2p_{-1}$ entonces su spin mero puede ser $S=+1$. De acuerdo con la regla de Hund, este será el estado fundamental. La situación experimental no está clara, pero varios cálculos teóricos confirman que es así [M. DUPUIS y B. LIU. J. Chem. Phys. 68, 2902 (1978)].

viii) C₂ La configuración del estado fundamental es $KK (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$ con un total mero de 4 electrones enlazantes.

ix) N₂ : $KK (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$ y hay un total de 6 electrones enlazantes : $N \equiv N :$

x) O₂ : $KK (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2$. Información espectroscópica prueba que el MO $\sigma_g 2p$ está más ligado que el $\pi_u 2p$. Hay cuatro electrones enlazantes dando origen a un enlace doble. De acuerdo con la regla de Hund el estado fundamental es un triplete.

xi) F₂ : $KK (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^4$. Los dos electrones enlazantes dan un simple enlace.

xii) Ne₂ : $KK (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^4 (\sigma_u^* 2p)^2$. No hay enlace mero, de acuerdo con la evidencia experimental.

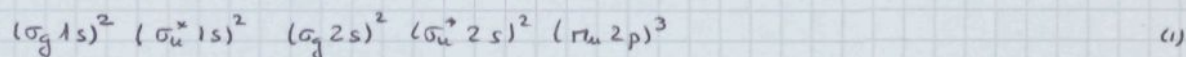
MO enlazantes incrementan la carga entre los dos núcleos, mientras que MO anti-enlazantes la disminuyen. De aquí, que sea normalmente cierto que al eliminar un electrón de un MO enlazante haga crecer D_e , mientras que la eliminación de un electrón de un MO anti-enlazante haga crecer D_e . Lo contrario es cierto para R_e . Esto se ve claramente al comparar N_2 y N_2^+ o O_2 y O_2^+ . La designación de enlazante o anti-enlazante no es relevante respecto a la energía total de los electrones en la molécula. Siempre es necesario añadir energía a una molécula estable para ionizarla, independientemente de que tipo de electrón es removido. Por tanto, electrones enlazantes y anti-enlazantes en una molécula estable decrecen de ~~la~~ energía mero total.

Si la interacción entre átomos de He en el estado fundamental fuera estrictamente repulsiva (de acuerdo con la teoría de los MO), los átomos del gas He no se atraerían entre sí y el gas no se podría licuar. Experimentalmente, es posible licuarlo. Cálculos con interacción de configuraciones y evidencia experimental directa demuestran que la energía potencial presenta un mínimo a $R = 3.0 \text{ \AA}$ y $D_e = 0.009 \text{ eV}$. A distancias

menores que 3.0 \AA la fuerza se hace muy repulsiva, debido a la superposición de las densidades de probabilidad electrónicas. La atracción (llamada fuerza de London o de dispersión) se puede explicar como: En un instante dado, los dos electrones del átomo de He estarán colocados de forma que el núcleo tiene un momento dipolar no nulo; este momento dipolar induce otro momento dipolar en el otro átomo y la interacción instantánea de los dos dipolos produce una fuerza atractiva. El pequeño mínimo en la curva de energía potencial a grandes distancias intermedias producido por la fuerza de dispersión permite la existencia de moléculas ligadas, llamadas moléculas de van der Waals.

v) Términos Moleculares Electrónicos

Vamos a considerar los términos que se originan a partir de una configuración electrónica. Para moléculas cada conjunto de MO degenerados forma una subcapa. Así, por ejemplo, los MO $\pi_u 2p_{+1}$ y $\pi_u 2p_{-1}$ forman la subcapa $\pi_u 2p$. Cada subcapa σ consiste de $\frac{1}{2}$ MO, mientras que las subcapas π, δ, ϕ, \dots consisten de 2 orbitales moleculares; las subcapas σ pueden albergar 2 electrones y las otras 4 electrones. Definimos una configuración dando el número de electrones en cada subcapa, p.ej:



Para el H_2^+ vemos que \vec{L}^2 no conmuta con H , pero que $[L_z, H] = 0$. Lo mismo sucede para moléculas diatómicas de muchos electrones. La componente del momento angular electrónico según el eje molecular tiene como valores posibles $k M_L$, con $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Para calcular M_L debemos hacer la suma algebraica de los m de los electrones. Se introduce $\Lambda \equiv |M_L|$ y se usa el siguiente código

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4 \quad (2)$$

letra $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$

Para $\Lambda \neq 0$ hay dos valores posibles de M_L : $M_L = \Lambda$ y $M_L = -\Lambda$ como en el H_2^+ la energía electrónica depende de M_L^2 y por lo tanto los niveles $M_L = \pm \Lambda$ son degenerados.

La suma de los espines electrónicos es \vec{S} , $S = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ con $M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$. Para estados electrónicos diatómicos aquellos que tienen el mismo valor de Λ y el mismo valor de S se dice que pertenecen al mismo término electrónico.

Vamos a considerar como se obtienen los términos. El principio de Pauli exige que cuando dos electrones se colocan en un mismo M.O entonces uno debe tener $m_s = +1/2$ y el otro $m_s = -1/2$ y además su spin debe ser nulo. Por esto subcapas cerradas dan $S = A = 0$ y por tanto en la notación ^{2S+1}A deben dar $^1\Sigma$. Una consecuencia de esto es que al derivar los términos moleculares, sólo debemos tener en cuenta los electrones que están en MO no totalmente llenos. Un único electrón en un M.O. de tipo σ da un término $^2\Sigma$, mientras que un único electrón en un M.O. de tipo π da un término $^2\Pi$.

Consideremos ahora el caso de más de un electrón. Dos electrones que están en M.O. distintos se llaman ~~MO~~ no-equivalentes. Por ejemplo consideremos 2 electrones colocados en M.O. de tipo σ distintos. Evidentemente, la contribución a M_L es $M_L = 0$ y $S = 0, 1$ y por tanto tenemos las posibilidades $^1\Sigma$ y $^3\Sigma$. Similantemente para dos electrones en M.O. σ y π se tiene $^1\Pi$ y $^3\Pi$. Consideremos ahora un electrón en un M.O. de tipo π y otro en uno de tipo d . El primero puede tener $m = +1$ o -1 y el segundo $m = +2$ o -2 y por tanto $M_L = 3, 1, -1, -3$ y esto da $A = 1, 3$, i.e. $^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$. Para dos electrones en M.O. no-equivalentes de tipo π tenemos $M_L = 2, 0, 0, -2$ y por tanto tenemos $^1\Sigma, ^3\Sigma, ^1\Sigma, ^3\Sigma, ^1\Delta, ^3\Delta$. Consideremos las funciones de onda de los distintos términos llamémoslas π y π' los dos orbitales moleculares. Denotaremos por π_m las funciones de onda espaciales. Entonces, sin tener en cuenta factores de normalización,

$$^1\Delta \quad \pi_{+1}(1) \pi'_{+1}(2) + \pi_{+1}(2) \pi'_{+1}(1) \tag{1}$$

$$^3\Delta \quad \pi_{+1}(1) \pi'_{+1}(2) - \pi_{+1}(2) \pi'_{+1}(1) \tag{2}$$

y similitudemente cambiando $+1 \rightarrow -1$. Similantemente

$$^1\Sigma^+ \quad \pi_{+1}(1) \pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2) \pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1) \pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2) \pi'_{+1}(1) \tag{3}$$

$$^1\Sigma^- \quad \pi_{+1}(1) \pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2) \pi'_{-1}(1) - \pi_{-1}(1) \pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2) \pi'_{+1}(1) \tag{4}$$

$$^3\Sigma^+ \quad \pi_{+1}(1) \pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2) \pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1) \pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2) \pi'_{+1}(1) \tag{5}$$

$$^3\Sigma^- \quad \pi_{+1}(1) \pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2) \pi'_{-1}(1) - \pi_{-1}(1) \pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2) \pi'_{+1}(1) \tag{6}$$

Los sigmos \pm se refieren a que las funciones de onda tienen valores propios ± 1 al hacer la reflexión de las coordenadas electrónicas en el plano de simetría xZ . (Simetría σ_{xz}). Esta simetría tiene como único efecto en \vec{r}_1 y \vec{r}_2 el cambio $\phi \rightarrow \phi + \pi$.

Es fácil ver que los términos Δ dados en (14-24.1 y 2) no son funciones propias de \hat{O}_{σ_v} . Como hay una degeneración doble (sin tener en cuenta el spin) de estos términos no hay ninguna necesidad de exigir que sean estados propios de \hat{O}_{σ_v} . Sin embargo si se desean estados propios de este operador basta tomar

$${}^1\Delta^{\pm} [\pi_{+,1}(1)\pi'_{+,2} + \pi_{+,2}\pi'_{+,1}] \pm [\pi_{-,1}(1)\pi'_{-,2} + \pi_{-,2}\pi'_{-,1}] \quad (1)$$

Notan que estos si bien son estados propios de \hat{O}_{σ_v} no lo son de L_z . Cuando se considera la interacción entre el momento angular rotacional molecular y el momento angular orbital electrónico hay un ligero splitting (Λ -type doubling) de los dos estados de un término ${}^1\Delta$; resulta que la función de ondas correcta a orden cero son combinaciones lineales de ${}^1\Delta$ que son estados propios de \hat{O}_{σ_v} y tiene un signo semejante a ${}^1\Delta^+$ y ${}^1\Delta^-$.

En la tabla siguiente damos los términos moleculares electrónicos

Configuración	Términos
$\sigma\sigma$	${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^+$
$\sigma\pi$	${}^1\Pi, {}^3\Pi$
$\pi\pi$	${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^+, {}^1\Sigma^-, {}^3\Sigma^-, {}^1\Delta, {}^3\Delta$
$\pi\delta$	${}^1\Pi, {}^3\Pi, {}^1\Phi, {}^3\Phi$
σ	${}^2\Sigma^+$
$\sigma^2; \pi^4; \delta^4$	${}^1\Sigma^+$
$\pi; \pi^3$	${}^2\Pi$
π^2	${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^1\Delta$
$\delta; \delta^3$	${}^2\Delta$
δ^2	${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^1\Pi$

IV-A - METODO DE VARIACION DE CONSTANTES

Sea H el Hamiltoniano de nuestro problema. Tomaremos como familia de funciones de prueba

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\varphi_i\rangle \quad (1)$$

donde las c_1, c_2, \dots, c_N son constantes a determinar racionalmente. Notemos que si

$$S_{ij} \equiv \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \quad H_{ij} \equiv \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle \quad (2)$$

entonces

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j S_{ij} \quad (3)$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j H_{ij} \quad (4)$$

Definamos

$$W(c_i) \equiv \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \Rightarrow \quad (5)$$

$$W \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j S_{ij} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j H_{ij} \quad (6)$$

Una condición necesaria para un mínimo de W es que

$$\frac{\partial W}{\partial c_i^*} = 0 \quad i=1, 2, \dots, N \quad (7)$$

(Si imponemos $\partial W / \partial c_i = 0$ obtenemos las ecuaciones compleja conjugadas de (7)). Entonces

$$W \sum_{j=1}^N c_j S_{ij} = \sum_{j=1}^N c_j H_{ij} \Rightarrow$$

$$\sum_{j=1}^N (H_{ij} - W S_{ij}) c_j = 0 \quad i=1, 2, \dots, N \quad \text{[ecuación vacía]} \quad (8)$$

Indiquemos las raíces de esta ecuación por $W_0 \leq W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_{m-1}$. Si los estados propios de H son $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_{m-1} \leq E_m \leq E_{m+1} \leq \dots$ entonces se puede probar que

$$E_i \leq W_i \quad i=0, 1, 2, \dots, m-1$$

B - Regla de no cruce (Non-crossing rule)C.A. HEAD J. Chem. Phys. 70, 2276 (1979)

La regla de no cruce establece que para que dos superficies de energía potencial se crucen, dos o más condiciones independientes deben ser satisfechas por el Hamiltoniano electrónico en el punto de cruce. El número de condiciones que se deben satisfacer es 2 o 3, dependiendo de si uno puede suponer o no que los elementos no diagonales del Hamiltoniano son reales. Para moléculas diatómicas se tiene como un único parámetro la distancia internuclear. Variando este parámetro es en general imposible satisfacer simultáneamente las dos o tres condiciones necesarias para que exista intersección. Se deduce (salvo coincidencias altamente improbables) que las curvas de energía potencial para los estados electrónicos numerales se cruzan (y de aquí el origen del nombre) si los estados tienen la misma simetría. Cruces son permitidos para estados de distinta simetría puesto que en este caso hay una única condición que no es automáticamente satisfecha por consecuencia de la simetría. Intersecciones son posibles en moléculas poliatómicas pues en este caso se tienen 3 o más parámetros.

Veamos la prueba de L.D. Landau y E. Lifshitz ["Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory"] para moléculas diatómicas. Sea R la distancia internuclear. Sean $E_1(R)$ y $E_2(R)$ dos términos electrónicos diferentes (Estados propios de $H_0(R)$). Consideremos un punto R_0 en el que $E_1(R)$ y $E_2(R)$ toman valores muy próximos entre sí, pero no iguales. Sean $E_1(R_0) \equiv \hat{E}_1$, $E_2(R_0) \equiv \hat{E}_2$. Las energías \hat{E}_1 y \hat{E}_2 son valores propios del Hamiltoniano $H_0(R)$ cuando $R = R_0$, que demostramos por $\hat{H}_0 \equiv H_0(R_0)$. Si se incrementa R_0 en δR el Hamiltoniano se transforma en $\hat{H}_0 + \hat{V}$ donde $\hat{V} = (\partial H_0(R) / \partial R)_{R=R_0} \delta R$ es una pequeña corrección. Entonces E_1 y E_2 en el punto $R_0 + \delta R$ se pueden considerar como los valores propios de $\hat{H}_0 + \hat{V}$. Esta manera de abordar el problema permite determinar los valores de $E_1(R)$ y $E_2(R)$ en $R_0 + \delta R$ mediante teoría de perturbaciones, considerando \hat{V} como una perturbación de \hat{H}_0 .

Sin embargo al ser \hat{E}_1 y \hat{E}_2 muy próximos no es aplicable el método de perturbaciones ordinario. Sean ψ_1 y ψ_2 las funciones propias de \hat{H}_0 correspondientes a \hat{E}_1 y \hat{E}_2 . Como aproximación inicial de orden cero tomamos, en vez de ψ_1 y ψ_2 combinaciones lineales

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

(1)

Justificando en la ecuación perturbada

$$(\hat{H} + \hat{V}) \psi = E \psi \quad (1)$$

obtenemos

$$c_1 (\hat{E}_1 + \hat{V} - E) \psi_1 + c_2 (\hat{E}_2 + \hat{V} - E) \psi_2 = 0$$

Multiplicando por ψ_1^* y ψ_2^* e integrando obtenemos

$$(\hat{E}_1 + \hat{V}_{11} - E) c_1 + \hat{V}_{12} c_2 = 0$$

$$\hat{V}_{21} c_1 + (\hat{E}_2 + \hat{V}_{22} - E) c_2 = 0$$

$$\hat{V}_{ij} \equiv \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_j \rangle \quad (2)$$

El carácter hermitico de \hat{V} implica que \hat{V}_{11} y \hat{V}_{22} son reales y que $\hat{V}_{21}^* = \hat{V}_{12}$.

La condición de compatibilidad es

$$\begin{vmatrix} \hat{E}_1 + \hat{V}_{11} - E & \hat{V}_{12} \\ \hat{V}_{21} & \hat{E}_2 + \hat{V}_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

a donde

$$E = \frac{1}{2} (\hat{E}_1 + \hat{E}_2 + \hat{V}_{11} + \hat{V}_{22}) \pm \left\{ \frac{1}{4} (\hat{E}_1 - \hat{E}_2 + \hat{V}_{11} - \hat{V}_{22})^2 + 4 \hat{V}_{12}^2 \right\}^{1/2} \quad (4)$$

fórmula que determina en primera aproximación los valores deseados de la energía.

Si los valores de la energía de ambos términos poseen a ser iguales en el punto $R_0 + \delta R$ (los términos se cancelan), esto significa que los dos valores a E dados en (4) son iguales, y esto exige que

$$\hat{E}_1 - \hat{E}_2 + \hat{V}_{11} - \hat{V}_{22} = 0, \quad \hat{V}_{12} = 0 \quad (5)$$

sin embargo, disponemos de un solo parámetro arbitrario, que determina la perturbación \hat{V} , esto es δR . Por esto las dos ecuaciones (5) (suponemos que ψ_1 y ψ_2 no han elegido valores tales que \hat{V}_{12} sea nulo) no pueden en general quedar satisfechas simultáneamente.

Puede ocurrir, sin embargo, que $\hat{V}_{12} \equiv 0$, queda entonces solo una ecuación en (5) y esta puede satisfacerse con una elección conveniente de δR . Esto ocurre en todos los casos en que los dos términos considerados poseen simetría diferente. En la demostración de esta proposición es esencial el hecho de que el operador \hat{V} y el \hat{H}_0 conmuta con todos los operadores de simetría de la molécula.

Llegamos de esta manera al resultado de que en una molécula diatómica pueden contarse solamente los términos de diferente simetría, mientras que, en cambio, la interacción de términos de simetría igual es importante (E. WIGNER y J. VON NEUMANN

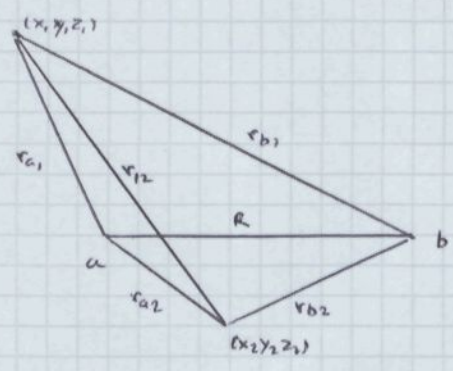
Phys. Z. 30, 467 (1929)

En una molécula poliatómica los términos electrónicos son funciones no de un parámetro, sino de varios (las distancias entre los diferentes núcleos). Sea S el número de distancias independientes entre núcleos; en una molécula N -atómica ($N > 2$) este número es $S = 3N - 6$. Cada término $E(R_1, \dots, R_S)$ representa, desde el punto de vista geométrico una superficie en un espacio de $S+1$ dimensiones y se puede hablar de intersecciones de estas superficies según multiplicidades de diferente dimensiones — desde 0 (intersección en un punto) hasta $S-1$. Todos los razonamientos desarrollados antes conservan su validez, con la única diferencia que la perturbación \hat{V} viene determinada por S parámetros (los desplazamientos $\delta R_1, \dots, \delta R_S$). Pero ya para dos parámetros las dos ecuaciones (IV-8-3, 5) pueden, en general, quedar satisfechas. Llegamos así al resultado de que en moléculas poliatómicas los términos cualesquiera pueden coexistir. Si los términos tienen la misma simetría, la intersección se determina por las dos condiciones anteriores, de lo que se sigue que el número de dimensiones de la variedad determinada por la intersección es $S-2$. Pero si los términos son de diferente simetría, queda solo una condición y la intersección es una variedad de $S-1$ dimensiones.

V. - LA MOLECULA DE HIDROGENO

El Hamiltoniano puramente electrónico de H₂ es

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1)$$



No es posible tratar exactamente esta molécula y por tanto necesitamos recurrir a aproximaciones

c) Aproximación de orbitales moleculares

La configuración del estado fundamental del H₂ es (1σ_g 1s)² y podemos escribir la función de ondas aproximada como un determinante de Slater.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1) \alpha(1) & \sigma_g 1s(1) \beta(1) \\ \sigma_g 1s(2) \alpha(2) & \sigma_g 1s(2) \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g 1s(1) \sigma_g 1s(2) [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)] \equiv f(1) f(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)] \quad (2)$$

Deseamos ahora elegir f de forma que minimice el valor esperado de H. Como de parte de spin no juega ningún papel basta considerar

$$\Psi(R) \equiv \frac{\iint d\nu_1 d\nu_2 |f^+(1) f^+(2) H f(1) f(2)|}{\iint d\nu_1 d\nu_2 |f(1)|^2 |f(2)|^2} \quad (3)$$

donde las integraciones son sobre las coordenadas de los dos electrones. La mejor forma de proceder sería intentar calcular f(i) por un método autoconsistente. Por simplicidad usaremos

$$\psi \equiv f(1) f(2) = \frac{5^3}{(2\pi)^3 (1 + S_{ab}) a^3} \left\{ e^{-5r_{a1}/a} + e^{-5r_{b1}/a} \right\} \left\{ e^{-5r_{a2}/a} + e^{-5r_{b2}/a} \right\} \quad (4)$$

donde 5 es una carga nuclear efectiva. Escribimos abreviadamente

$$\psi = \frac{1}{2(1+S_{ab})} [\psi_a(1) + \psi_b(1)] [\psi_a(2) + \psi_b(2)] \tag{1}$$

que esta normalizada si:

$$S_{ab} \equiv \int dV_1 \psi_a(1) \psi_b(1) \tag{2}$$

Podemos escribir

$$H = H_1^0 + H_2^0 + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{3}$$

donde H_i^0 es el Hamiltoniano de H_2^+ para cada electron. Entonces

$$W(R) \equiv \int dV_1 dV_2 \psi H \psi = \int dV_1 dV_2 \psi [H_1^0 + H_2^0 + \frac{e^2}{r_{12}}] \psi.$$

$$\begin{aligned} \int dV_1 dV_2 \psi H_1^0 \psi &= \int dV_1 dV_2 \psi H_2^0 \psi = \\ &= \int dV_1 dV_2 \left\{ \psi_a(1) H_1^0 \psi_a(1) \psi_a(2) \psi_a(2) + \psi_a(1) H_1^0 \psi_a(1) \psi_a(2) \psi_b(2) + \psi_b(1) H_1^0 \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_a(2) \right. \\ &+ \psi_a(1) H_1^0 \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) + \psi_a(1) H_1^0 \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) + \psi_a(1) H_1^0 \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_b(2) + \\ &+ \psi_b(1) H_1^0 \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) + \psi_b(1) H_1^0 \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_a(2) + \psi_b(1) H_1^0 \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) + \\ &+ \psi_b(1) H_1^0 \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_b(2) + \psi_b(1) H_1^0 \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_b(2) + \psi_b(1) H_1^0 \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) + \\ &+ \psi_b(1) H_1^0 \psi_b(1) \psi_b(2) \psi_b(2) \left. \right\} / 4(1+S_{ab})^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{4(1+S_{ab})^2} \left\{ H_{aa} + S_{bb} H_{aa} + H_{bb} + H_{ab} S_{ab} + H_{aa} S_{cb} + H_{ca} + H_{ab} S_{cb} + \right. \\ &\quad + H_{cb} + H_{ba} + H_{ba} S_{ab} + H_{bb} + H_{bb} S_{cb} + H_{ba} S_{ba} \\ &\quad \left. + H_{ba} + H_{bb} S_{ab} + H_{bb} \right\} \\ &= \frac{1}{(1+S_{ab})} \left\{ H_{aa} + H_{ab} \right\} = W_1 \quad \text{a la formula (IV-11.3), i.e. (IV-12.2)} \end{aligned}$$

haciendo $R \rightarrow \mathbb{R}$. Entonces

$$W(R) = 2W_1(\mathbb{R}, R) + \int dV_1 dV_2 \psi^2 \frac{e^2}{r_{12}} \tag{4}$$

A. D. McLEAN, A. WEISS y M. YOSHIMINE Rev. Mod. Phys. 32, 211 (1960) dan referencias a todo este tipo de cálculos.

Coulson fue el primero de calcular (4) y obtuvo

$$R_e = 0.732 \text{ \AA}, \quad D_e = 3.49 \text{ eV}, \quad \xi = 1.197 \quad (1)$$

el hecho de que ξ sea menor que el k del H_2^+ es debido al apantallamiento que un electrón ejerce sobre el otro. El acuerdo es bueno para R_e pero no para D_e (Ver IV.22)

¿Cómo mejorar este resultado? Una forma posible es introducir

$$\xi_i = \frac{1}{R} (r_{ia} + r_{ib}) \quad \eta_i = \frac{1}{R} (r_{ia} - r_{ib}) \quad (2)$$

y tomar

$$f(i) = e^{-\alpha \xi_i / a} \sum_{p,q} C_{pq} (\xi_i / a)^p (\eta_i / b)^q \quad (3)$$

Kolos y Roothaan encontraron $R_e = 0.74 \text{ \AA}$ y $D_e = 3.64 \text{ eV}$ que no es una gran mejora sobre los resultados anteriores. Para mejorar es necesario usar interacción de configuraciones e introducir r_{12} en la función de ondas una mejor función de prueba y

$$e^{-\delta(\xi_1 + \xi_2)} \sum C_{mmj_1 j_2} [\xi_1^m \xi_2^m \eta_1^{j_1} \eta_2^{j_2} + \xi_1^m \xi_2^m \eta_1^{j_2} \eta_2^{j_1}] r_{12}^p \quad (4)$$

W. KOLOS y C. C. J. ROOTHAAN [Rev. Mod. Phys. 32, 219 (1960)], W. KOLOS y L. WOLNIEWICZ [J. Chem. Phys. 51, 3663 (1964) y 59, 505 (1968)] han usado funciones de onda de este tipo. Usando 100 términos en el desarrollo encontraron $D_e / hc = 38.297 \text{ cm}^{-1}$, en perfecto acuerdo con el valor actual G. HERZBERG [J. Mol. Spectry. 33, 157 (1970)] pero no con el de aquel entonces que era $D_e / hc = (38293 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$.

ii) Metodo de Enlace - Valencia

El primer tratamiento de la molécula H_2 fue realizado por Heitler y London en 1927. Sus ideas fueron extendidas hasta formar una teoría general conocida con el nombre de teoría de enlace valencia (VB valence-bond) o teoría HLSP (Heitler, London, Slater y Pauling). La teoría VB contempla las moléculas como formadas por núcleos + electrones internos \equiv core y electrones enlace de valencia. En el caso de H_2 todos electrones son de valencia.

El primer paso en este tratamiento es aproximar la función de ondas del estado fundamental por la función de ondas de dos átomos sin interacción

$$f_1 = 1s_a(1) 1s_b(2)$$

donde a y b se refieren a los núcleos y 1 y 2 a los electrones, en supuesto

$$f_2 = 1s_a(2) 1s_b(1) \tag{2}$$

es igualmente válido y esto sugiere usar como familia de funciones de prueba

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 \tag{3}$$

Esto conduce, por el método de variación de constantes, a la ecuación secular

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11} W & H_{12} - S_{12} W \\ H_{21} - S_{21} W & H_{22} - S_{22} W \end{vmatrix} = 0 \tag{4}$$

donde

$$H_{ij} = \int d\tau f_i^* H f_j, \quad S_{ij} = \int d\tau f_i^* f_j \tag{5}$$

Se puede considerar el problema usando teoría de perturbaciones, como lo hicieron Heitler y London. El estado fundamental de una molécula de hidrógeno se disocia en dos átomos neutros en el estado fundamental. Por tanto tomamos como problema no perturbado los dos átomos separados con $R = \infty$. Una posible función de ondas a orden cero (no perturbada) es $1s_a(1) 1s_b(2)$; sin embargo, el electrón 2 podría ser el unido al núcleo a, dando como función de ondas no perturbada $1s_a(2) 1s_b(1)$. Estas dos funciones de onda no perturbadas pertenecen a un nivel energético doblemente degenerado (degeneración de intercambio). Bajo la perturbación de formación de la molécula, el nivel doblemente degenerado se divide en dos niveles, y la función a orden cero correcta es

$$c_1 1s_a(1) 1s_b(2) + c_2 1s_a(2) 1s_b(1) \tag{6}$$

Esto conduce a un determinante secular 2×2 idéntico a (4) con $W \rightarrow E^{(0)} + E^{(1)}$.

Resolvamos ahora (4). Como $f_i = f_i^*$ y ambas están normalizadas

$$H_{12} = H_{21}, \quad S_{12} = S_{21}, \quad S_{11} = S_{22} = 1, \quad H_{22} = H_{11} \tag{7}$$

y entonces

$$W_1 = (1 + S_{12})^{-1} (H_{11} + H_{12}), \quad W_2 = (1 - S_{12})^{-1} (H_{11} - H_{12}) \tag{8}$$

$$\psi_1 = \{ 2(1 + S_{12}) \}^{-1/2} (f_1 + f_2), \quad \psi_2 = \{ 2(1 - S_{12}) \}^{-1/2} (f_1 - f_2) \tag{9}$$

Vamos el calculo de los distintos términos

$$H = H_a(1) + H_b(2) + H'$$

$$H_a(1) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}}, \quad H_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b2}}$$

$$H' = -\frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$H_{11} = \langle 1s_a(1) 1s_b(2) | H_a(1) + H_b(2) + H' | 1s_a(1) 1s_b(2) \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle 1s_a(1) 1s_b(2) | H_a(1) | 1s_a(1) 1s_b(2) \rangle &= \langle 1s_a(1) | H_a(1) | 1s_a(1) \rangle = \langle 1s_b(2) | 1s_b(2) \rangle = \\ &= -\frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2 \end{aligned}$$

$$\langle 1s_a(1) 1s_b(2) | H' | 1s_a(1) 1s_b(2) \rangle = m_e (\alpha c)^2 Q \quad Q \equiv \text{integral de Coulomb.}$$

$$H_{21} = \langle 1s_a(2) 1s_b(1) | H_a(1) + H_b(2) + H' | 1s_a(1) 1s_b(2) \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle 1s_a(2) 1s_b(1) | H_a(1) | 1s_a(1) 1s_b(2) \rangle &= \langle 1s_a(2) | 1s_b(2) \rangle \langle 1s_b(1) | H_a(1) | 1s_a(1) \rangle = \\ &= -\frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2 \langle 1s_a(2) | 1s_b(2) \rangle \langle 1s_b(1) | 1s_a(1) \rangle = -\frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2 S_{ab}^2 \end{aligned}$$

$$\langle 1s_a(2) 1s_b(1) | H' | 1s_a(1) 1s_b(2) \rangle = m_e (\alpha c)^2 A \quad A \equiv \text{integral de intercambio}$$

Entonces

$$W_1 = m_e (\alpha c)^2 \left\{ -1 + \frac{Q + A}{1 + S_{ab}^2} \right\} \quad (1)$$

$$W_2 = m_e (\alpha c)^2 \left\{ -1 + \frac{Q - A}{1 - S_{ab}^2} \right\} \quad (2)$$

El cálculo de las integrales viene dado en el apéndice. El resultado de este tratamiento (Heitler-London) es que $V(R) = W_1 + e^2/R$ presenta un mínimo a $R_e = 0.80 \text{ \AA}$ (valor exp 0.74 \AA) y que la energía de disociación es $D_0 = 3.20 \text{ eV}$ (exp 4.75 eV). La mayor parte de la energía de ligadura proviene de la integral de intercambio A .

Una posible mejora del método es debida a Wang (1928) usando un exponencial orbital S en la función $1s$. Se obtiene $S = 1.166$ y $D_0 = 3.78 \text{ eV}$. En 1931 Rosen mejoró la función de Heitler-London-Wang usando la función de prueba

$$\psi = \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1) \quad (1)$$

donde

$$\psi_a(1) = e^{-5r_a} (1 + c z_a) \quad (2)$$

y una expresión similar para ψ_b . Esto permite la polarización del AO en la formación de la molécula y se obtiene $D_e = 4.04$ eV. Otra mejora es el uso de las estructuras iónicas que será discutido más adelante.

iii) Comparación preliminar de las teorías MO y VB

Indiquemos por ψ_a el orbital atómico centrado en el núcleo a. El factor espacial para la función de ondas LCAO-MO (sin normalizar) para el H_2 en el estado fundamental es

$$[\psi_a(1) + \psi_b(1)] [\psi_a(2) + \psi_b(2)] \quad (3)$$

En el tratamiento más simple, ψ es el AO $1s$. La función anterior es

$$\psi_a(1) \psi_a(2) + \psi_b(1) \psi_b(2) + \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2) \quad (4)$$

¿Cuál es el significado de estos términos? Los dos últimos términos tienen cada electrón en un AO centrado en un núcleo distinto; son los términos covalentes correspondientes a compartir por un igual los electrones entre los átomos. Los dos primeros tienen los dos electrones en un AO centrado en el mismo núcleo; estos son los términos iónicos correspondientes a H^+H^- y H^-H^+ . Los términos covalentes y los iónicos tienen el mismo peso y por tanto de acuerdo con el MO (4), hay un 50-50 probabilidad de que el estado fundamental del H_2 se disocie en dos átomos neutros o en un protón y un ion H^- . En realidad el estado fundamental del H_2 se disocia en dos átomos neutros. Entonces el MO (4) da un límite equivocado para la energía cuando $R \rightarrow \infty$.

¿Cómo mejorar esto? Como el H_2 no es polar, la intuición química nos dice que los términos iónicos deben contribuir a la función de onda menos que los covalentes. Lo más simple es omitir los términos iónicos y escribir

$$\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1) \quad (5)$$

que no es más que la función de Heitler-London.

Aunque la repulsión interelectrónica hace que los electrones se eviten, hay alguna probabilidad de que ambos electrones estén cerca del mismo núcleo,

dando origen a una estructura iónica. Por tanto en lugar de simplemente eliminar en (V-6.4) los términos iónicos, podemos intentar

$$\psi_{VB, imp} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2) + d \{ \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) \} \quad (1)$$

donde $d(R)$ es un parámetro racional y donde el "imp" significa "improved". En el lenguaje de la teoría atómica-energía, esta función de prueba representa la resonancia iónica-covalente. Weimbaum (1933) hizo este cálculo

Heitler-London-Wang	$S = 1.166$	$D_e = 3.78 \text{ eV}$	$d = 0$
LCAO-MO	$S = 1.197$	$D_e = 3.59 \text{ eV}$	$d = 1$
Weimbaum	$S = 1.19$	$D_e = 4.02 \text{ eV}$	$d = 0.26$

Comparamos (1) con el LCAO-MO mejorado con interacción de configuraciones. Su función de ondas no normalizada es

$$\psi_{MO, imp} = [\psi_a(1) + \psi_b(1)][\psi_a(2) + \psi_b(2)] + \gamma [\psi_a(1) - \psi_b(1)][\psi_a(2) - \psi_b(2)] \quad (3)$$

o equivalentemente, multiplicando la por $1/(1-\gamma)$

$$\psi_{MO, imp} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2) + \frac{1+\gamma}{1-\gamma} \{ \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) \} \quad (4)$$

Comparando (1) y (4) vemos que son idénticas. Weimbaum consideraba su cálculo como un cálculo VB mejorado con términos iónicos y vemos que puede considerarse también como un cálculo MO mejorado con mezcla de configuraciones.

La función MO (V-6.4) minimiza la correlación interelectrónica, en tanto que considera que estructuras con los dos electrones en el mismo átomo son tan probables como las estructuras con un electrón en cada átomo. La función de ondas VB (V-6.5) sobrestima la correlación entre electrones, pues no permite los dos electrones en el mismo átomo. En la teoría MO la correlación entre electrones se introduce vía la interacción de configuraciones y en la VB vía resonancia ión-covalente. El simple método VB es más adecuado a grandes R que el método MO, puesto que este último produce productos de disociación falsos.

Veamos ahora la densidad de probabilidad electrónica. Si hay n electrones la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en el punto \vec{r} es

$$g(\vec{r}) = n \sum_{\text{todos } m_i} \int \dots \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_m |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_m; m_1, m_2, \dots, m_m)|^2 \quad (5)$$

Entonces

$$\psi_{MO} = \frac{1}{2(1+S_{ab})} [\psi_a(1) + \psi_b(1)] [\psi_a(2) + \psi_b(2)] \quad (1)$$

$$\psi_{VB} = \frac{1}{2(1+S_{ab}^2)}^{1/2} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \quad (2)$$

de donde

$$P_{MO} = \frac{1}{1+S_{ab}} \{ |\psi_a|^2 + |\psi_b|^2 + 2\psi_a\psi_b \} \quad (3)$$

$$P_{VB} = \frac{1}{1+S_{ab}^2} \{ |\psi_a|^2 + |\psi_b|^2 + 2S_{ab}\psi_a\psi_b \}$$

Comparamos estas funciones recordando que $S_{ab} < 1$. Ambas funciones acumulan más carga entre los núcleos que $|\psi_a|^2 + |\psi_b|^2$. En el punto medio entre ambos $\psi_a = \psi_b$ y

$$P_{MO} - P_{VB} = \frac{2(1-S_{ab})^2}{(1+S_{ab})(1+S_{ab}^2)} \psi_a^2 > 0 \quad (4)$$

por tanto la MO tiende a acumular más carga entre los núcleos que la VB. La función de onda VB da una menor energía (energía de disociación más elevada) que la MO, de forma que la MO tiende a concentrar demasiada carga entre los núcleos. Esto es desfavorable pues aumenta la repulsión interelectrónica.

c) Funciones de onda MO y VB para moléculas diatómicas homonucleares

La aproximación MO coloca los electrones de una molécula en orbitales moleculares, que se extienden sobre toda la molécula. Como aproximación a las MO usualmente se usan combinaciones lineales de orbitales atómicos. El método VB coloca los electrones de una molécula en orbitales atómicos y construye la función de ondas molecular permitiendo el "intercambio" de pares de electrones valencia entre orbitales atómicos de los átomos que se enlazan. Hemos comparado ambos métodos en la molécula H_2 ; veamos lo que sucede en otras moléculas diatómicas homonucleares.

Empecemos con el estado fundamental del He_2 . Los átomos de helio separados tienen la configuración $(1s)^2$, cada uno; para esta configuración de subcapa cerrada, no tenemos ningún electrón desparejado para formar enlace y la función de onda VB es simplemente el producto antisimetrizado de las funciones AO.

$$\frac{1}{4!} \begin{vmatrix} 1s_a(1) & \bar{1}s_a(1) & 1s_b(1) & \bar{1}s_b(1) \\ 1s_a(2) & \bar{1}s_a(2) & 1s_b(2) & \bar{1}s_b(2) \\ 1s_a(3) & \bar{1}s_a(3) & 1s_b(3) & \bar{1}s_b(3) \\ 1s_a(4) & \bar{1}s_a(4) & 1s_b(4) & \bar{1}s_b(4) \end{vmatrix} \quad (1)$$

La función $1s$ es la función de onda $1s$ del átomo de helio, que idealmente es una función atómica exacta que puede aproximarse por funciones de tipo hidrogenoide.

Los subíndices a y b se refieren a los dos átomos y la barra indica la función de spin β . Usaremos para (1) la notación abreviada

$$\Psi_{VB} = | 1s_a \bar{1}s_a 1s_b \bar{1}s_b | \quad (2)$$

La función de onda (2) tiene cada electrón apareado con otro electrón en un orbital del mismo átomo y no se predice que haya enlace.

En el método MO la configuración del estado fundamental es $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2$ sin electrones de enlace netos y por tanto no hay enlace, de acuerdo con lo predicho por la aproximación VB. En la aproximación MO la función de onda es

$$\Psi_{MO} = | \sigma_g 1s \bar{\sigma}_g 1s \sigma_u^* 1s \bar{\sigma}_u^* 1s | \quad (3)$$

La aproximación más simple a los MO es tomarlos como combinaciones lineales de AO del átomo de helio

$$\sigma_g 1s = 1s_a + 1s_b \quad \sigma_u^* 1s = 1s_a - 1s_b \quad (4)$$

y en esta aproximación (3) se escribe

$$\Psi_{MO} = | (1s_a + 1s_b) \overline{(1s_a + 1s_b)} (1s_a - 1s_b) \overline{(1s_a - 1s_b)} | \quad (5)$$

Añadamos la columna (4) a la 3 y la 2 a la 4 y entonces

$$\Psi_{MO} = 4 | (1s_a + 1s_b) \overline{(1s_a + 1s_b)} 1s_a \bar{1}s_a | \quad (6)$$

Restamos ahora 3 de 1 y 4 de 2 y obtemos

$$\Psi_{MO} = 4 | 1s_b \bar{1}s_b 1s_a \bar{1}s_a | \quad (7)$$

$$\Rightarrow \Psi_{MO} = 4 | 1s_a \bar{1}s_a 1s_b \bar{1}s_b |$$

y por tanto una vez normalizados $\Psi_{MO} = \Psi_{VB}$. Esto es fácilmente generalizable a la afirmación que el método VB sencillo y el LCAO-MO sencillo dan las mismas funciones de onda aproximadas en moléculas diatómicas formadas a partir de

átomos separados con subcapas completamente llenas.

Consideremos el Li_2 . La configuración del estado fundamental del Li es $(1s)^2(2s)$. La parte de la función de onda VB implicando los electrones 1s sea como la del He_2 , mientras que la parte de los electrones 2s sea del tipo Heitler-London. Evidentemente, a causa de la indistinguibilidad de los electrones deberíamos permitir que cualquier electron este en cualquier orbital y por tanto la función de onda VB para el estado fundamental del Li_2 es

$$\psi_{VB} = |1s_a \bar{1s}_a 1s_b \bar{1s}_b 2s_a 2s_b| - |1s_a \bar{1s}_a 1s_b \bar{1s}_b \bar{2s}_a 2s_b| \quad (1)$$

Se puede probar fácilmente que esta combinación de determinantes de Slater 6x6 tiene spin cero, como debe ser. Para simplificar o más usual escribiremos la anterior como

$$\psi_{VB} = |1s_a \bar{1s}_a 1s_b \bar{1s}_b \overbrace{2s_a 2s_b}| \quad (2)$$

donde $\overbrace{}$ indica el apareamiento (enlazamiento) de los dos AO $2s_a$ y $2s_b$.

La función de onda MO es

$$\psi_{MO} = |\sigma_g 1s \bar{\sigma}_g 1s \bar{\sigma}_u 1s \bar{\sigma}_u 1s \sigma_g 2s \bar{\sigma}_g 2s| \quad (3)$$

Si aproximamos los dos MO más bajos mediante $1s_a \pm 1s_b$ obtenemos

$$\psi_{MO} = |1s_a \bar{1s}_a 1s_b \bar{1s}_b \sigma_g 2s \bar{\sigma}_g 2s| \quad (4)$$

que es más fácil de manejar que (1) pues es un solo determinante 6x6 en lugar de dos. Si se pretende estudiar N_2 teniendo en cuenta que la configuración en el estado fundamental del N es $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$, entonces para construir la ψ_{VB} se deben combinar $2^3 = 8$ determinantes de Slater de orden 15x15, mientras que la ψ_{MO} es un solo determinante de este orden.

Supongamos que deseamos tratar K_2 que tiene 38 electrones. En el método MO empezaríamos considerando un determinante 38x38 de orbitales moleculares. Entonces aproximaríamos los MO por funciones que contienen parámetros variacionales y procederíamos a minimizar la integral de la energía. Esto es claramente muy complicado. Una forma de simplificar el problema es dividir los electrones en dos grupos. Recordar que el estado fundamental del K es $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1$. El primer grupo está formado por los 36 electrones del "core" y el segundo por los dos electrones 4s que dan origen al enlace. Entonces intentamos tratar los dos grupos separadamente, tomando la energía molecular como la suma de los del "core" y de los de valencia. Esta aproximación se llama

aproximación "valencia - electron".

El método más simple es considerar los electrones del "core" como cargas puntuales que coinciden con el núcleo. Para el K_2 daría origen a un Hamiltoniano para los dos electrones de valencia que es idéntico al Hamiltoniano electrónico para el H_2 . Si proseguimos y minimizamos la integral variacional para los electrones de valencia en K_2 , sin restricciones sobre las funciones de onda de prueba de los electrones de valencia, tendremos problemas; este método hará que los H.O. de los electrones de valencia se colapsen al H.O. σ_{g1s} , ya que nos hemos olvidado de los electrones del core. Para evitar este colapso se puede imponer la ligadura que las funciones variacionales que se usan para los electrones de valencia sean ortogonales a las de los electrones del core; lo cual significa más trabajo. Un método distinto es omitir la aproximación de suponer que los electrones del core coinciden con el núcleo puntual, y tratarlos como una distribución de carga que produce un potencial efectivo repulsivo sobre los electrones de valencia. Esto conduce a un Hamiltoniano efectivo para los electrones de valencia, que es a continuación usado en la integral variacional. Esta es la llamada "valence - electron approximation" que se usa muy frecuentemente en el tratamiento de moléculas poliatómicas.

v) El método de Hartree-Fock para moléculas

Un desarrollo importante en química cuántica ha sido el cálculo de funciones de onda autoconsistentes para muchas moléculas diatómicas y poliatómicas. El método es una generalización del Hartree-Fock para átomos y por simplicidad nos limitaremos al caso de configuraciones con capas cerradas. La función de onda de Hartree-Fock molecular es un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de orbitales de spin, donde cada uno de ellos es el producto de un orbital espacial ϕ_i y una función de spin (bien sea α o β).

La expresión de la energía molecular en la aproximación de Hartree-Fock es

$$E_{HF} = \langle D | H_{el} + V_{NN} | D \rangle \quad (1)$$

donde $|D\rangle$ es el determinante de Slater ($\langle D | D \rangle = 1$)

$$H_{el} = \sum_i f_i + \sum_{i,j} g_{ij} \quad (2)$$

$$f_i \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}, \quad g_{ij} \equiv \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$V_{NN} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \tag{1}$$

Como V_{NN} no contiene las coordenadas electrónicas $\langle D|V_{NN}|D \rangle = V_{NN} \langle D|D \rangle = V_{NN}$ y por los procedimientos normales obtenemos

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{m/2} h_i + \sum_{i=1}^{m/2} \sum_{j=1}^{m/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}$$

$$h_i = \langle \varphi_i(1) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} | \varphi_i(1) \rangle \tag{2}$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle$$

donde las sumas son sobre los $m/2$ orbitales espaciales ocupados φ_i de los m electrones de la molécula. El método de Hartree-Fock busca los φ_i que minimizan E_{HF} . Se toman los $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1 \ \forall i$ y por conveniencia $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0$ si $i \neq j$. Usando el método variacional se encuentra

$$F(1) \varphi_i(1) = \epsilon_i \varphi_i(1) \tag{3}$$

donde ϵ_i es la energía orbital y $F(1)$ es el operador de Hartree-Fock

$$F(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^{m/2} \{ 2J_j(1) - K_j(1) \}$$

$$J_j(1) \varphi_i(1) = \varphi_i(1) \int dv_2 \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_j(2)|^2 \quad (\text{Operador de Coulomb}) \tag{4}$$

$$K_j(1) \varphi_i(1) = \varphi_j(1) \int dv_2 \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) \quad (\text{Operador de intercambio})$$

La ortogonalidad de los M.O. φ_i simplifica mucho los cálculos. Para resolver (3) se debe usar un método iterativo. Para calcular los ϵ_i se debe usar

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \int dv_1 \varphi_i^*(1) F(1) \varphi_i(1) = \\ &= \langle \varphi_i(1) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{1\alpha}} | \varphi_i(1) \rangle + \\ &+ \sum_{j=1}^{m/2} \{ 2 \langle \varphi_i(1) | J_j(1) | \varphi_i(1) \rangle - \langle \varphi_i(1) | K_j(1) | \varphi_i(1) \rangle \} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\epsilon_i = h_i + \sum_{j=1}^{m/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{5}$$

de donde

$$2 \sum_{i=1}^{m/2} \epsilon_i = 2 \sum_{i=1}^{m/2} h_i + 2 \sum_{i=1}^{m/2} \sum_{j=1}^{m/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{1}$$

Despejando de aquí $2 \sum h_i$ y sustituyendo en (V-12.2) se obtiene

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{m/2} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{m/2} \sum_{j=1}^{m/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \tag{2}$$

donde el primer término es la suma de las energías orbitales.

Un paso clave que ha hecho posible los cálculos es la propuesta de Roothaan (1951) de desarrollar las orbitales espaciales como combinación lineal de un conjunto completo de funciones base χ_R :

$$\psi_i = \sum_R c_{Ri} \chi_R \tag{3}$$

Sustituyendo esta en (V-12.3) se obtiene

$$\sum_R c_{Ri} F_{ij} \chi_R(i) = \epsilon_i \sum_R c_{Ri} \chi_R(i) \tag{4}$$

y de aquí proyectando sobre $\chi_j^*(i)$ se obtiene

$$\sum_R (F_{jk} - \epsilon_i S_{jk}) c_{Ri} = 0 \quad j = 1, 2, 3, \dots \tag{5}$$

$$F_{jk} = \langle \chi_j | F | \chi_k \rangle \quad S_{jk} = \langle \chi_j | \chi_k \rangle$$

Las ecuaciones (5) son un conjunto de ecuaciones lineales homogéneas en las incógnitas c_{Ri} y para que tengan solución se debe cumplir que

$$\det (F_{jk} - \epsilon_i S_{jk}) = 0 \tag{6}$$

Las raíces de esta ecuación secular determinan las ϵ_i . Las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan (5) deben resolverse por un procedimiento iterativo ya que las F_{jk} dependen de las ψ_i que a su vez dependen de los c_{Rj} . Se empieza con un ansatz dando los ψ_i en términos de la base elegida, es decir suponiendo unos determinados c_{Rj} . Entonces se calcula el operador F mediante (V-12.4) y a continuación se determinan los F_{jk} y S_{jk} lo cual permite plantear la ecuación secular (5) y proceder a su resolución obteniéndose unos c_{Rj} nuevos y se vuelve a empezar el procedimiento hasta que los c_{Rj} de output coinciden con los de input

¿Cuáles son los χ_R que deben usarse? Generalmente cada MO se escribe como una combinación lineal de funciones de onda de un electrón (orbitales)

centrados en cada átomo. Para moléculas diatómicas las funciones que se usan normalmente como orbitales atómicos son las funciones de Slater (STO = Slater type orbitals)

$$\frac{[2Z/a_0]^{m+1/2}}{[(2m)!]^{1/2}} r^{m-1} e^{-Zr/a_0} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1)$$

(donde Z es el llamado exponente orbital) y en principio con un pequeño número de estas, cuidadosamente elegidas, se obtienen buenos resultados.

Cálculos de este tipo, para varias moléculas diatómicas ligeras, han sido llevados a cabo por

B. J. RANSIL Rev. Mod. Phys. 32, 245 (1960)

Para más detalles

R. S. MULLIKEN y W. C. ERHLER "Diatomic Molecules" Academic Press N.Y. 1977

" " "Polyatomic Molecules" " " " 1981

Estos cálculos autocorrientes se pueden dividir en dos amplias categorías:

- i) conjunto mínimo de bases. Se usa como base los orbitales atómicos de las capas internas y de la capa de valencia
- ii) conjunto amplio de bases. Además de los anteriores usa A.O. correspondientes a estados excitados.

Consideremos por ejemplo el SCFMO correspondiente al Li_2 [recuerda que la configuración de H.O. es $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2$]. Usando la base mínima y a la distancia de equilibrio se obtiene

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= 0.706 (1s_a + 1s_b) + 0.009 (2s_{La} + 2s_{Lb}) + 0.0003 (2p_{\sigma a} + 2p_{\sigma b}) \\ 1\sigma_u &= 0.709 (1s_a - 1s_b) + 0.021 (2s_{La} - 2s_{Lb}) + 0.003 (2p_{\sigma a} - 2p_{\sigma b}) \\ 2\sigma_g &= -0.059 (1s_a + 1s_b) + 0.523 (2s_{La} + 2s_{Lb}) + 0.614 (2p_{\sigma a} + 2p_{\sigma b}) \end{aligned} \quad (2)$$

Las funciones A.O. de estas ecuaciones son del tipo (1), excepto $2s_{\perp}$. Un AO de tipo Slater correspondiente al $2s$ no tiene nodos radiales y por tanto no es ortogonal a la $1s$ STO. El AO $2s$ de Hartree-Fock tiene un nodo ($m-l-1=1$) y es ortogonal al AO $1s$. Podemos formar un orbital $2s$ ortogonalizado con el mismo apropiado de nodos tomando una combinación lineal de los STO $1s$ y $2s$ (método de ortogonalización de Schmidt)

$$2s_{\perp} = (1 - S^2)^{-1/2} (2s - S \cdot 1s) \quad (3)$$

donde $S = \langle 1s | 2s \rangle$. La notación $2p_{\sigma}$ para un AO indica que el orbital p señala hacia

el eje molecular i.e. $2p\sigma$ es $2p_z$ (los $2p_x$ y $2p_y$ se denominan $2p\pi$). Los exponentes óptimos en (V-13.2) son

$$\zeta_{1s} = 2.689, \quad \zeta_{2s} = 0.634, \quad \zeta_{2p\sigma} = 0.761 \quad (1)$$

Nuestras expresiones previas para las MO eran (LCAO functions)

$$1\sigma_g = \sigma_g 1s = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_a + 1s_b)$$

$$1\sigma_u = \sigma_u^* 1s = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_a - 1s_b) \quad (2)$$

$$2\sigma_g = \sigma_g 2s = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s_a + 2s_b)$$

La comparación de estas con (V-13.2) muestran que los LCAO son aproximaciones razonables principalmente para las $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$. En el $2\sigma_g$ encontramos una contribución sustancial de $2p\sigma$ además de la $2s$; esta es la razón por la que es preferible la notación de la tercera columna a la tabla de la pag IV-26. Esta considerable hibridización $2s-2p\sigma$ debía esperarse por tener $2s$ y $2p$ la misma energía.

En la discusión del H_2^+ y H_2 vimos como la hibridización (la mezcla de distintos AO del mismo átomo) mejora las funciones de onda moleculares. Hay una cierta tendencia a creer que la hibridización ocurre sólo para ciertas geometrías moleculares. Los cálculos SFC hacen patente que todas las MO están hibridizadas hasta un cierto punto. Entonces cualquiera MO de tipo σ para una molécula diatómica es una combinación lineal de los AO de los átomos separados, $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, \dots$

Por supuesto que las funciones de onda de Hartree-Fock son solo aproximaciones a los verdaderos. Se puede probar que en los casos normales las funciones de onda de Hartree-Fock dan una aproximación muy buena a la densidad de probabilidad de un electrón $\rho(\vec{r})$. Una propiedad molecular que conenga solo operadores mono-electrónicos puede expresarse como una integral en términos de ρ y por tanto estas propiedades se pueden calcular con muy buena aproximación usando las funciones de H.F. Esto es cierto, por ejemplo, para los momentos dipolares que se pueden calcular con errores típicos de 0.2 D (1 Debye = 10^{-18} statvolt cm). Los cálculos de H.F. moleculares no dan buenos valores para las energías de disociación. Por ejemplo, cálculos usando una base extendida para el N_2 dan $D_e = 5.3$ eV y el valor experimental es 9.9 eV. Un defecto de estas funciones de H.F. es que la energía va hacia un límite falso para $R \rightarrow \infty$ (recuerda la discusión de las MO para el H_2)

vi) Funciones de onda con interacción de configuraciones (CI wave functions)

Para corregir las dificultades del método de H.F. (límites incorrectos a $R \rightarrow \infty$, valores incorrectos a D_e) es necesario introducir la interacción de configuraciones. El método más usual de hacer un cálculo C.I. en un átomo o en una molécula es usar un procedimiento variacional.

Veamos el caso de un átomo. Se empieza eligiendo un conjunto de funciones de onda de un electrón χ_i . En principio esta base debería ser completa, pero en la práctica se usa una base finita y se espera que una buena elección de esta base finita dará una buena aproximación a la base completa. Los orbitales atómicos ψ_i se escriben como combinación de la base elegida y se resuelven las ecuaciones de Hartree-Fock para obtener los coeficientes de estas combinaciones lineales. El número de orbitales atómicos totales es igual al número de elementos de la base de partida. Los orbitales de menor energía son los orbitales que están ocupados en el estado fundamental. Los restantes orbitales desocupados se llaman orbitales virtuales.

Usando el conjunto de orbitales ocupados y virtuales se pueden formar funciones de onda multi-electrónicas que tienen distintas ocupaciones de los orbitales. Por ejemplo para el He ~~se~~ pueden formar funciones que correspondan a configuraciones electrónicas $1s^2$, $1s2s$, $1s2p$, $2s^2$, $2s2p$, $2p^2$, ... Mas aún, a una determinada configuración electrónica le puede corresponder más de una función de onda (así la $1s2s$ puede tener cuatro según el spin). Cada una de las funciones multi-electrónicas Φ_i es un determinante de Slater o una combinación lineal de unos pocos de ellos. Cada una de las Φ_i se llama función de configuración o simplemente configuración.

Como es bien sabido de teoría de perturbaciones la función de ondas verdadera ψ contiene contribuciones distintas de ~~las~~ que da la contribución principal a ψ y se escribe

$$\psi = \sum c_i \Phi_i \quad (1)$$

Se considera ψ como una función de ondas variacional y la variación de los coeficientes conduce a

$$\det (H_{ij} - E S_{ij}) = 0$$

Notar que si $\{\chi_i\}$ es completo y se tienen en cuenta todas las configuraciones Φ_i posibles, entonces ψ es la verdadera función de ondas. En realidad esto es imposible de llevar a cabo y se debe elegir cuidadosamente el conjunto $\{\chi_i\}$ no completo

que se use y las configuraciones Φ_i más importantes.

En cálculos de moléculas diatómicas las funciones base son usualmente AO de tipo Slater, unas centradas en un átomo y las restantes en el otro. El número de MO producidos es igual al número de funciones base usadas. El tipo de MO que se obtiene depende de las funciones base usadas. Por ejemplo, si en el conjunto base se incluyen solo AO de tipo S, obtendremos solo MO de tipo σ y nada de tipo π , δ , ... Las funciones de configuración en un cálculo CI se clasifican como monoexcitadas, dobleexcitadas, tripleexcitadas, ... según que 1, 2, 3... electrones sean excitados de un estado ocupado a uno desocupado (virtual).

En el desarrollo $\psi = \sum c_i \Phi_i$ solo se incluyen aquellas Φ_i que tienen la misma simetría que la ψ deseada. El número de Φ_i con una determinada simetría aumenta rápidamente con el número de electrones (m), el número de funciones de la base (b) y es del orden de b^m . Si se incluyen todas las configuraciones posibles para una base dada se dice que se hace un cálculo completo CI, pero esto es casi imposible de realizar salvo para valores muy pequeños de b y m .

En vista de esto es necesario decidir que Φ_i son las que darán mayor contribución. Esperamos que la función de configuración no excitada (función de ondas SCF) de la mayor contribución. ¿Qué tipo de configuraciones excitadas serán las más importantes? Para dar una respuesta consideremos los efectos de la correlación instantánea de los electrones como una perturbación a la función de onda de H.F., $\psi^{(0)}$. Resulta que la corrección de primer orden a la función de ondas no perturbada (H.F) contiene solo aquellas Φ_i para las que $\langle \Phi_i | H | \psi^{(0)} \rangle \neq 0$, donde H es el Hamiltoniano molecular electrónico. El Hamiltoniano H es la suma de operadores de uno y dos electrones y por tanto $\langle \Phi_i | H | \psi^{(0)} \rangle = 0$ si Φ_i difiere de $\psi^{(0)}$ en los números de ocupación de 3 o más orbitales. Mas aún si $\psi^{(0)}$ es una SCF de capas cerradas existe un teorema que afirma que $\langle \Phi_i | H | \psi^{(0)} \rangle = 0$ si Φ_i tiene una sola configuración excitada (Teorema de Brillouin) y por tanto en este caso solo aquellas Φ_i correspondiente a dobleexcitación se espera que sean importantes. Además se acostumbra a suponer que los electrones correlacionados a capas internas no se excitan. Cálculos de este tipo producen resultados muy buenos.