

## Estructura de la materia 3

### NOTAS DE CLASE 8. MOLECULAS HOMO-NUCLEARES

J. E. Miraglia

*Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas  
y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.*

(Dated: May 26, 2016)

#### Abstract

**TEORIA CASO GENERAL.** Notación.

**ESTADOS ELECTRONICOS DEL H<sub>2</sub>.** Aproximación LCAO. Enlace covalente e iónico.  
Resultados y comparación con los experimentos.

**MOLECULAS HOMONUCLEARES DIATOMICAS.** Bond order. Casos: He<sub>2</sub><sup>0/+/-</sup>,  
Li<sub>2</sub><sup>0/+/-</sup>, He<sub>2</sub><sup>0/+</sup>, Li<sub>2</sub><sup>0/+/-</sup>, Be<sub>2</sub><sup>0/+</sup>, B<sub>2</sub><sup>0/+</sup>, C<sub>2</sub><sup>0/+/-</sup>, O<sub>2</sub><sup>0/+/-</sup>, N<sub>2</sub><sup>0/+/-</sup>, F<sub>2</sub><sup>0/+/-</sup>, y Ne<sub>2</sub><sup>0/+</sup>. Excitaciones  
Moleculares.

**MODELOS ROTO-VIBRACIONALES.** Distorsión centrífuga. Ordenes de magnitud.

**Falta** Frank Condon. Heitler London. Importar dibujos de los orbitales moleculares. Español.  
figuras y acentos.

PACS numbers:

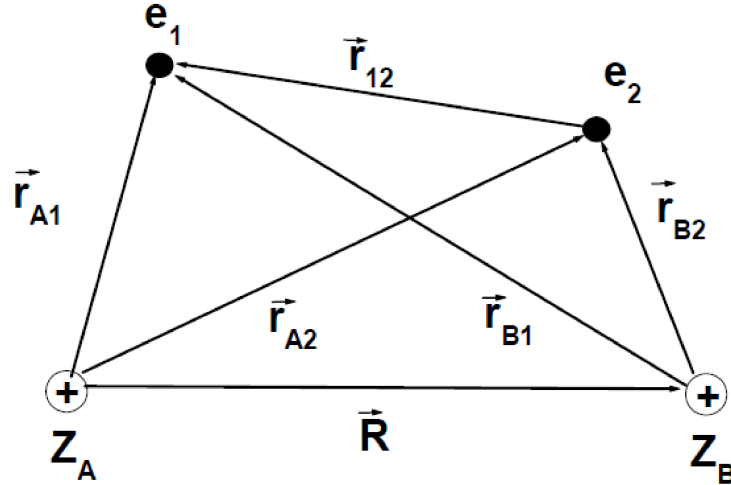


FIG. 1:

## I. TEORIA. CASO GENERAL

Comenzaremos estudiando la molécula  $H_2$ , que tiene dos electrones y es el equivalente molecular del Helio. Luego veremos las homonucleares en gral y en la próxima clase veremos algo de hetero- y multi-nucleares si tenemos tiempo Siguiendo los mismos pasos anteriores definimos el Hamiltoniano para  $n_e$  electrones, en general (nada nuevo, copio lo anterior)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + \hat{H}_e, \quad (1)$$

$$\hat{H}_e = \sum_i \underbrace{\left( -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{Z_A Z_B}{R} \right)}_{H_i} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - (n_e - 1) \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (2)$$

$$\vec{r}_{A1} = \vec{r}_{B1} + \vec{R}, \quad \vec{r}_{A2} = \vec{r}_{B2} + \vec{R}, \quad \vec{r}_{12} = \vec{r}_{A1} - \vec{r}_{B2} - \vec{R}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \Big|_{M_A=M_B=M} = \frac{2}{M}. \quad (4)$$

Notese que, así escrito,  $H_i$  representa el equivalente al hamiltoniano de  $H_2^+$ , será importante luego para entender la notación. Como siempre se debe resolver el Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_e \Phi_s(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = E_s(R) \Phi_s(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \quad (5)$$

Se propone la **separación de Born-Oppenheimer**

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \sum_s F_s(\vec{R}) \Phi_s(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots), \quad (6)$$

con lo que debemos conocer la base completa que debe ser ortonormal

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots \Phi_{s'}^*(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots) \Phi_s(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots) = \delta_{s,s'} \quad \forall R. \quad (7)$$

Haciendo  $H\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = E(R)\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$  se llega esencialmente a la misma ecuación

$$\sum_u \left\langle \Phi_u \left| -\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \right| \Phi_s \right\rangle F_s(\vec{R}) + E_s(R) F_s(\vec{R}) = E F_s(\vec{R}), \quad (8)$$

que se resuelve con la técnica apropiada. Si invocamos nuevamente la **aproximación adiabática**

$$\left\langle \Phi_u \left| -\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \right| \Phi_s \right\rangle = -\frac{\delta_{su}}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2, \quad (9)$$

llegamos a la típica ecuación de Schroedinger correspondiente al potencial central  $E_s(R)$

$$\left( -\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + E_s(R) \right) F_s(\vec{R}) = E F_s(\vec{R}), \quad (10)$$

Como corresponde a un potencial central, hacemos

$$F_s(\vec{R}) = \frac{U_s(R)}{R} Y_{\mathcal{L}}^{\mathcal{M}}(\hat{\Omega}), \quad (11)$$

llegamos a nuestra conocida expresión

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R^2} + E_s(R) \right] U_s(R) = E U_s(R). \quad (12)$$

### 1. Notación

Cuando en Física Atómica teníamos **un electrón** sin considerar el spin (átomo hidrogenoide) la notación era  $nlm$ . Teníamos una "multiplicidad" de spin  $2s+1 = 2\frac{1}{2}+1 = 2$ . No se usaba ya que hubiera sido redundante. Cuando se incorporaba spin-orbita, el momento angular total era  $\vec{j}$ . Recordemos que todas las letras se escribían en **minúsculas**. Cuando pasamos a átomos con **muchos electrones** el término espectroscópico (ó símbolo ó identificación ó etiqueta) era

$$^{2S+1}L_J, \quad (13)$$

que se conoce como de Russell Saunders.  $L$ ,  $S$  y  $J$  eran las variables totales (sumas). Notemos que las letras son ahora todas en **mayúsculas**.

Equivalentemente, cuando trabajamos con una molécula con **un electrón** sin considerar spin (caso de  $H_2^+$ ) usamos letras **minúsculas** para notar el estados del electrón. Efectivamente, usabamos la notacion

$$nl\lambda_{g/u} \quad \text{ó directamente} \quad N\lambda_{g/u}, \quad \text{donde,}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} nl = 1s, 2s, 2p_{x/y}, (\text{ó } 2p_{-1/1}), 3s... \text{ó directamente } N \propto \text{número de nodos,} \\ \lambda = \sigma, \pi, \delta... = |m|; \quad \text{tal que el autovalor de } \hat{l}_z \text{ era } m, \\ g / u = \text{indicaba el autovalor de } \hat{C}_{AB} (A \iff B) \text{ que poda ser par ó impar .} \end{array} \right. \quad (14)$$

Equivalentemente si tenemos moléculas con **muchos electrones** usaremos letras **mayúsculas**.

La función de onda sigue siendo simétrica o antisimétrica respecto al cambio de  $A \iff B$ , (solo para el caso homonuclear) o sea

$$\hat{C}_{AB}\Phi_s = \pm\Phi_s, \quad \text{donde} \quad + = \text{gerade, y} \quad - = \text{ungerade.} \quad (15)$$

Para un sistema de muchos electrones hay que definir entonces:  $\hat{L}_Z = \sum_i \hat{l}_{zi}$ , entonces

$$\hat{L}_Z\Phi_s = M\Phi_s = \pm\Lambda\Phi_s, \quad \text{donde } \Lambda = |M|, \quad M = \sum_i m_i. \quad (16)$$

Entonces para cada estado con  $\Lambda \neq 0$  ( $L_Z = \pm M$ ), habra dos estados degenerados correspondiente a diferentes proyecciones del momento angular total sobre la dirección internuclear. Por supuesto los efectos de rotación romperán esta degeneración ( $\Lambda$  doubling).

Sólo para el caso de  $\Lambda = 0$  (estados  $\Sigma$ ), recurrimos al operador  $\hat{C}_Y$  (recordemos que  $\hat{C}_Y$  cambiaba  $Y \iff -Y$ , ver apéndice en el tema de  $H_2^+$ ).  $\hat{C}_Y$  conmuta con el Hamiltoniano  $\hat{H}_e$  y con  $\hat{L}_Z$  para  $L = 0$ . Como vimos:  $\hat{C}_Y^2\Phi_s = \Phi_s$  entonces podemos contruir las autofunciones que sean autofunciones simultaneas de  $\hat{H}_e$ ,  $\hat{C}_Y$ ,  $\hat{C}_{AB}$  y  $\hat{L}_Z$  cuyos autovalores seran  $\pm 1$ . El término espectral será entonces en analogía con el caso atómico 13

$${}^{2S+1}\Lambda_{u/g}^{+/-}, \quad \text{donde,} \quad (17)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Lambda = \Sigma (|M| = 0), \quad \Pi (|M| = 1), \quad \Delta (|M| = 2), \quad \Phi (|M| = 3), \quad \Gamma (|M| = 4), \\ \text{tal que el autovalor de } \hat{L}_Z = \sum_i l_{zi} \text{ es } M, \\ +/- = \text{indica el autovalor de } \hat{C}_Y (Y \iff -Y) \text{ que poda ser } + \text{ ó } - \text{ (solo para } \Sigma), \\ g / u = \text{indica el autovalor de } \hat{C}_{AB} (A \iff B) \text{ que podrá ser par ó impar .} \end{array} \right. \quad (18)$$

Por ejemplo, en molecular tendremos

$${}^1\Sigma_g^+, {}^2\Sigma_u^+, {}^2\Sigma_g^+, {}^3\Sigma_g^-, {}^2\Pi_u, {}^3\Pi_g, {}^2\Pi_u, {}^1\Lambda_g, \dots \quad (19)$$

Para el caso  $M = 0$  (o  $\Lambda = \Sigma$ ) las autofunciones de  $\hat{L}_z$  son también las autofunciones de  $\hat{C}_Y$  por lo que tiene sentido el signo  $\pm$ . Resumamos

	letras	1 electron	muchos electrones
Atomos	latinas	minúsculas	mayúsculas
Moléculas	griegas	minúsculas	mayúsculas

## II. ESTADOS ELECTRÓNICOS DEL $H_2$ . APROXIMACION LCAO

En analogía con el átomo de He, el  $H_2$  no tiene una solución exacta, por lo que se recurre a una aproximación. Recordemos el caso atómico del Helio: como primera aproximación teníamos :

$$\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2), \quad (20)$$

o sea un producto de orbitales atómicos (AO) de un electrón. El equivalente para el  $H_2$  recurrimos a un producto de orbitales moleculares (MO) de un electrón, esto es

$$\Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2) \simeq \psi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1)\psi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2). \quad (21)$$

que son una aproximación a las autofunciones de  $H_i$  en la Ec(2). Al átomo de Helio lo notábamos como

$$(1s)^2 {}^1S \quad \text{o directamente} \quad 1s^2 {}^1S. \quad (22)$$

El caso molecular sigue la misma regla pero con **letras griegas**, así

$$(1s\sigma_g)^2 {}^1\Sigma^+ \quad \text{ó directamente} \quad 1\sigma_g^2 {}^1\Sigma^+. \quad (23)$$

Usando una combinación de OA para describir cada MO resulta

$$\Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \simeq_{LCAO} = \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\vec{r}_{A1}) + \psi_{1s}(\vec{r}_{B1}))}^{\psi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1)} \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\vec{r}_{A2}) + \psi_{1s}(\vec{r}_{B2}))}^{\psi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2)}, \quad (24)$$

que podemos re-escribir como

$$= \Phi_a^{cov}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Phi_a^{ion}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (25)$$

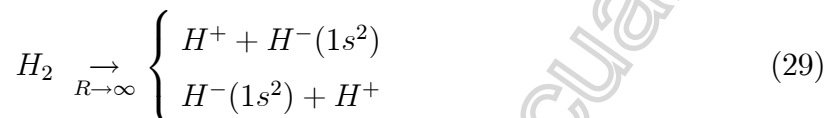
$$\Phi_a^{cov}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) + \psi_{1s}(\vec{r}_{A2})\psi_{1s}(\vec{r}_{B1})], \quad (26)$$

$$\Phi_a^{ion}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{A2}) + \psi_{1s}(\vec{r}_{B1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2})], \quad (27)$$

$\Phi_a^{cov}$  representa un **enlace covalente** (*covalent bonding*), en el que un electrón esta en un centro A, y el otro en el B; a grandes distancias tiende a dos átomos de hidrógeno, o sea:



Por el contrario  $\Phi_a^{ion}$  representa un **enlace iónico** (*ionic bonding*), en el que los dos electrones terminan en un solo centro A, o B, o sea:



## 2. Resultados y comparación con los experimentos

Es interesante puntualizar aquí que valores se obtienen usando LCAO en su forma mas elemental, esto es usando  $\psi_{1s}(z|\vec{r}) = \psi_{1s}(Z|\vec{r}) = \psi_{1s}(1|\vec{r})$ . Luego de un cálculo, se obtiene una distancia de equilibrio  $R_0 = 1.5$  a.u y un valor de la energía de disociación  $D_e = 0.098$  a.u=2.68 eV. Los valores experimentales son  $R_0^{\text{exp}} = 1.40$  a.u y  $D_e^{\text{exp}} = 0.175$  a.u=4.75 eV. El resultado no es bueno.

Hay muchas propuestas para mejorar estos resultados de LCAO, por ejemplo introduciendo cargas efectivas determinadas por el ppio variacional. Otras estrategia es mezclarlo con  $\zeta\Phi_u(\vec{r}_1)\Phi_u(\vec{r}_2)$  (ver apéndice), y determinar variacionalmente  $\zeta$ . Se puede! ya que el producto de estados ungerade es simétrico ante el intercambio de  $A \Leftrightarrow B$ , y por lo tanto tiene la simetría de un estado *gerade*.

Otro método muy popular era el de Heitler London que usa esencialmente el valor covalente con parametros optimizados; no es bueno. Actualmente se trabaja directamente en Hartree-Fock o DFT con bases gaussianas que son mas convenientes para lidiar con centros múltiples.

,A la fecha, el mejor cálculo de la energía total del  $H_2$  es -1.164 025 030 84, reportado en el RMP **85**, 723 (2013) usando 10000 bases gaussianas. Para el caso del isótopo HD, se encontró -1.165 471 922 0 (chequear si hay algo nuevo).

## III. MOLECULAS HOMONUCLEARES DIATÓMICAS

Ahora vamos a trabajar con cargas nucleares mayores por ejemplo moléculas del tipo  $He_2$ ,  $Li_2$ , ...  $F_2$ ,  $Ne_2$ , y sus estados catiónicos: por ejemplo  $He_2^+$ ,  $Li_2^+$ , . o aniónico,  $Li_2^-$ ,  $O_2^-$ ..

La función de onda total se construye como productos de MO unielectrónicas (método de Hund-Mulliken). Aparte cada una de estos MO pueden ser aproximados por una LCAO. Sistematizaremos las moléculas en forma equivalente a la tabla periódica atómica. Partiendo del orden energético en átomos (aproximado!)

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d..... \quad (30)$$

construimos los átomos mediante configuraciones *in crescendo*

Atomo	nro. de elect.	Configuración	Estado
He	2	$1s^2$	$^2S_{1/2}$
Li	3	$1s^2 2s^1$	$^1S_0$
Be	4	$1s^2 2s^2$	$^1S_0$
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	$^3P_0$
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	$^1S_0$

(31)

Haremos lo equivalente para moléculas homonucleares multielectrónicas. Recordando que en el caso molecular el espectro de autofunciones de  $H_i$  tenía el siguiente orden energético (aproximado! cercano a la zona de equilibrio)

$$1\sigma_g < 1\sigma_u^* < 2\sigma_g < 2\sigma_u^* < 1\pi_{x/y\ u} < 3\sigma_g < 1\pi_{x/y\ u}^* < 3\sigma_u^*. \quad (32)$$

construimos las moléculas mediante estas configuraciones *in crescendo*.

molec	nro. de elec	Conf				
$H_2^+$	1	$1\sigma_g$				
$H_2^0$	2	$1\sigma_g^2$				
$He_2^+$	3	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^1$	*		
$He_2^0$	4	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^2$	*		
$Li_2^+$	5	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^2$	*	$2\sigma_g^1$	
$Li_2^0$	6	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^2$	*	$2\sigma_g^2$	
$Be_2^+$	7	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^2$	*	$2\sigma_g^2$	$1\pi_u$
$Be_2^0$	8	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^2$	*	$2\sigma_g^2$	$1\pi_u^2$
$B_2^+$	9	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^2$	*	$2\sigma_g^2$	$1\pi_u^3$
$B_2^0$	10	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^2$	*	$2\sigma_g^2$	$1\pi_u^4$
...	...	...	...	...	...	...

### 3. Bond order

Hay un parámetro (empírico, propuesto por Lewis a ppio del siglo pasado) que indica si la molécula es estable o no, que es el llamado **bond order**. Se define bond order  $b_0$  como el nro. de estados *ligantes* menos el nro. de estados *antiligantes* dividido 2

$$b_0 = \frac{1}{2}(n_{\text{ligantes}} - n_{\text{antiligantes}}) = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad (33)$$

El criterio es que si  $b_0 > 0$ , la molécula existe, si  $b_0 \leq 0$  no existe. ( $b_0 = 0$ , caso limite, hay que hacer el cálculo). Por ejemplo,

- para  $H_2^+$ ,  $b_0 = (1 - 0)/2 = 1/2$ ;  $\Rightarrow$  existe
- para  $H_2^0$ ,  $b_0 = (2 - 0)/2 = 1$ ;  $\Rightarrow$  existe
- para  $H_2^-$ ,  $b_0 = (2 - 1)/2 = 1/2$ ;  $\Rightarrow$  existe

La definicion de Lewis es que estados ligantes son aquellos que presentan densidad no nula entre los núcleos de la molécula (que es el concepto químico de *bonding*), mientras que los antiligantes tienen densidad nula (*antibonding*).

### 4. Caso $He_2^{0/+}$

Tenemos

Molécula	nro. de electrones	Configuración	Estado	bond order
$He_2^+$	$2 \times 2 - 1 = 3$	$1\sigma_g^2 \underbrace{1\sigma_u^*}_{\text{nuevo}}$	$2\Sigma_u^+$	$b_0 = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$
$He_2$	$2 \times 2 = 4$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} = KK$	$1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{2-2}{2} = 0$

(34)

Tomemos primero el caso del  $He_2^+$ . Tenemos 3 electrones, 2 estarán en el  $1\sigma_g$  uno con spin  $\uparrow$  y otro  $\downarrow$ , estado ligante. El tercer electrón estará en el  $1\sigma_u^*$ , (antiligante) y la que define la paridad *ungerade* del estado  $2\Sigma_u^+$  que es duplete, por tener  $S=2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$ . El Bound order es  $b_0=1/2$  por lo que existe y la posición de equilibrio es  $R_0 = 2.04a.u.$

El  $He_2$ , tiene 4 electrones, 2 estarán en el  $1\sigma_g$  (ligante), y los otros dos en los (antiligante)  $1\sigma_u^*$ , la paridad del estado es *gerade* y es un estado fundamental  $1\Sigma_g^+$  que es singlete (que es la versión molecular del  $1S_0$  atómico o sea capa cerrada). El bound order es 0 por lo que su existencia estaría en duda. Pero la molécula de  $He_2$  **existe!** y se detectó experimentalmente



(ver PRL **85**, 2248 (2000)). Tiene un radio de  $R_0=9.8$  a.u. ( en su época se dijo: "la molécula simple más grande jamás vista") tiene un valor,  $D_e = 0.0009$  eV, pero se destruye a 1.1 miliKelvin o sea una energía de ligadura del orden de  $10^{-7}$  eV! (recordar la diferencia entre  $D_e$  y  $D_0$ ).

De la misma manera que a la configuración atómica  $1s^2$  se la abrevia K (por la capa K),  $2s^2 2p^6$  se la abrevia L etc, todas estas son capas cerradas o sea  $^1S$ , la configuración molecular  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$  se la abrevia KK., o sea de ahora en mas resumimos

$$KK = 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 \quad (35)$$

El  $He_2^-$  no existe.

### 5. Caso $Li_2^{0/+/-}$

En este caso no hay sorpresas

Molecula	nro. de electrones	Configuracion	Estado	bond order
$Li_2^+$	$2 \times 3 - 1 = 5$	KK $\underbrace{2\sigma_g}_{\text{nuevo}}$	$^2\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$
$Li_2$	$2 \times 3 = 6$	KK $2\sigma_g^2$	$^1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{2-0}{2} = 1$

(36)

El  $Li_2$  existe y tiene  $R_0 = 5.05$  y  $D_e = 1.056$ eV. Su valor de  $R_0$  es muy grande inusual para moléculas covalentes.

Notesé que el caso de  $Li_2^-$  existe ya el electrón de mas entraría en el estado  $2\sigma_u^*$  que es antiligante pero no hay problemas ya que  $b_0 = (2 - 1)/2 = \frac{1}{2} > 0$ .( buscar valores)

### 6. Caso $Be_2^{0/+}$

Acá vuelve a aparecer un problema ya que

Molecula	nro. de electrones	Configuracion	Estado	bond order
$Be_2^+$	$2 \times 4 - 1 = 7$	KK $2\sigma_g^2 \underbrace{2\sigma_u^*}_{\text{nuevo}}$	$^2\Sigma_u^+$	$b_0 = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$
$Be_2$	$2 \times 4 = 8$	KK $2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2}$	$^1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{2-2}{2} = 0$

(37)

El  $Be_2^+$  existe y su mínimo esta en  $R_0 = 4.18$ a.u. con  $D_e = 2.0$ eV (chequear, si hay algo mas moderno)

El bond order de  $Be_2$  es nulo por lo que su existencia nuevamente es dudosa. Los cálculos dan que el potencial tiene un mínimo en  $R_0 = 4.63$  a.u. y una profundidad de  $D_e = 0.1$  eV. Pero su existencia depende de si el primer estado vibracional es de energía negativa. Hay algunos trabajos experimentales que aseguran haberlo medido Antonov et al J. Chem. Phys. 133 (2010).

### 7. Caso $B_2^{0/+}$

Acá ocurre otro problema interesante, veamos

Molécula	nro. de electrones	Configuración	estado	bond order
$B_2^+$	$2 \times 5 - 1 = 9$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} \underbrace{1\pi_u}_{\text{nuevo}} ??$	$^2\Sigma_u^+$	$b_0 = \frac{3-2}{2} = \frac{1}{2}$
$B_2$	$2 \times 5 = 10$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^2$	$^3\Sigma_g^-$	$b_0 = \frac{4-2}{2} = 1$

(38)

Recordemos que el estado  $1\pi_u$  (ó  $\pi_u 2p_{x/y}$ ) es ligante a pesar de ser *ungerade* por lo que el *bond order* es positivo, entonces la molécula existe. Pero el término espectroscópico del  $B_2$  es impar y triplete  $^3\Sigma_g^-$  (algunos químicos ponían ? para indicar que estaba en duda). En realidad un cálculo sencillo basado en MO+LCAO no es suficiente se requiere MCHF.

Veamos un análisis cualitativo. Que sea triplete se entiende. Por lo que el  $Be_2$  es la primera molécula neutra homonuclear diatómica que en el estado fundamental es paramagnética. Las anteriores eran diamagnéticas. La razón que explique la paridad negativa no es obvia. Recordemos los términos de las moléculas  $He_2$ ,  $Li_2$ ,  $Be_2$  y otros por venir son  $^1\Sigma_g^+$ . Son los análogos de las capas cerradas atómicas  $^1S$  (recordar  $He$ ,  $Be$ ,  $Ne...$ ) Se encuentra que el  $^3\Sigma_g^-$  está 0.23 eV debajo del  $^1\Sigma_g^-$ .

8. Caso  $C_2^{0/+/-}$

En este caso continua llenando el orbital  $1\pi$  con tres y cuatro electrones, con lo cual lo satura (spin up y down , x e y). Cuando ponemos un electrón mas inagura otro estado  $3\sigma_g$

Molécula	nro. de electrones	Configuración	estado	bond order
$C_2^+$	$2 \times 6 - 1 = 11$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^3$	$^2\Pi_u$	$b_0 = \frac{5-2}{2} = \frac{3}{2}$
$C_2$	$2 \times 6 = 12$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4$	$^1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{6-2}{2} = 2$
$C_2^-$	$2 \times 6 + 1 = 13$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 \underbrace{3\sigma_g^1}_{\text{nuevo}}$	$^2\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{7-2}{2} = \frac{5}{2}$

(39)

El  $C_2$  tiene un valor de equilibrio en  $R_0 = 2.35$  a.u. y siempre  $\text{Energía}(1\pi_u) < \text{Energía}(3\sigma_g^1)$  pero estan muy cerca (en el  $O_2$  van a cambiar el orden). Esto hace muy interesante la zoología de los estados excitados del  $C_2^0$  que están muy proximos unos a otros, veamos

Configuración	estado	$R_0$ (a.u.)	$D_e$ relativo (eV)
$..1\pi_u^4$	$X \ ^1\Sigma_g^+$	2.35	0.00
$..1\pi_u^3 \ 3\sigma_g^1$	$^3\Pi_u^+$	2.48	0.09
$..1\pi_u^2 \ 3\sigma_g^2$	$^3\Sigma_g^-$	2.59	0.80
$..1\pi_u^3 \ 3\sigma_g^1$	$^1\Pi_u$	2.49	1.04

(40)

Hagamos notar que hay **otra notación** y es anteponer la X delante del término para indicar que es el estado fundamental.

9. Caso  $N_2^{0/+/-}$

Acá no hay ninguna novedad. El  $N_2^+$  tiene la misma configuración que el  $C_2^-$  , y el  $N_2$  simplemente llena el  $3\sigma_g$ , pero el  $N_2^-$  inagura otro nuevo estado el  $1\pi_g^*$  que es antiligante

Molécula	nro. de electrones	Configuración	estado	bond order
$N_2^+$	$2 \times 7 - 1 = 13$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 \ 3\sigma_g^1$	$^2\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{7-2}{2} = \frac{5}{2}$
$N_2$	$2 \times 7 = 14$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 \ 3\sigma_g^2$	$^1\Sigma_u^+$	$b_0 = \frac{8-2}{2} = 3$
$N_2^-$	$2 \times 7 + 1 = 15$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 \ 3\sigma_g^2 \ \underbrace{1\pi_g^{*1}}_{\text{nuevo}}$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{8-3}{2} = \frac{5}{2}$

(41)

Escribimos  $1\pi_u^4 3\sigma_g^2$  pero en algunos libros ya los ponen cruzados  $3\sigma_g^2 1\pi_u^4$ . El  $N_2$  tiene un valor de  $b_0 = 3$  el mas alto de la familia, que lo hace una molécula muy compacta  $R_0 = 2.07$  a.u. y muy profunda (ó como se dice: rígida)  $D_0 = 9.75eV$ . El primer estado excitado  $..1\pi_u^3 1\pi_g^* 1$  está muy alto por lo que explica la razón por la cual  $N_2$  es comparativamente inerte

10. Caso  $O_2^{0/+/-}$

No tiene otra que seguir llenando  $1\pi_g^*$

Molécula	nro. de electrones	Configuración	estado	bond order
$O_2^+$	$2 \times 8 - 1 = 15$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 1$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{7-2}{2} = \frac{5}{2}$
$O_2$	$2 \times 8 = 16$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 2$	$^3\Sigma_u^-$	$b_0 = \frac{8-4}{2} = 2$
$O_2^-$	$2 \times 8 + 1 = 17$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 3$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{8-5}{2} = \frac{3}{2}$

(42)

El término espectral del  $O_2$  un triplete por lo que la molécula es paramagnética. Aca ocurre algo interesante; hay una transición importante del  $N_2$  al  $O_2$ . En el  $N_2$  el orden energético es  $..1\pi_u^4 3\sigma_g^2$ , mientras que en el  $O_2$  las configuraciones de los electrones internos se invierten y quedan  $..3\sigma_g^2 1\pi_u^4$ : energeticamente  $3\sigma_g^2$  paso a estar debajo del  $1\pi_u^4$  ( en algunos libros marcan esta transición ya en el  $N_2$ ). Es también interesante el caso emblemático del peróxido  $O_2^-$ .

11. Caso  $F_2^{0/+/-}$

Nada nuevo, no tiene otra que seguir llenando  $1\pi_g^*$

Molécula	nro. de electrones	Configuración	estado	bond order
$F_2^+$	$2 \times 9 - 1 = 17$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 3$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{7-2}{2} = \frac{3}{2}$
$F_2$	$2 \times 9 = 18$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 4$	$^1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{8-6}{2} = 1$
$F_2^-$	$2 \times 9 + 1 = 19$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 4 \underbrace{3\sigma_u^*}_{\text{nuevo}}$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{8-5}{2} = \frac{3}{2}$

(43)

12. Caso  $Ne_2^{0/+}$

Molécula	nro. de electrones	Configuración	estado	bond order
$Ne_2^+$	$2 \times 10 - 1 = 19$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4} 3\sigma_u^*$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{8-6}{2} = 1$
$Ne_2$	$2 \times 10 = 20$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4} 3\sigma_u^{*2}$	$^1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{8-8}{2} = 0$

(44)

ya que  $b_0 = 0$ , la existencia de  $Ne_2$  esta en duda.. Sin embargo hay un mínimo debido a la interacción de Van der Waals en  $R_0 = 5.95$  con una profundidad de  $D_e = 0.0035eV$ . No existe pero si hay cluster de Ne y de gases raros en gral (chequear si hay algo nuevo).

### A. Estados moleculares excitados

Los MO tienen estados excitados y en muchos casos son directamente los estados por llenar. En algunos casos debido a la temperatura se excitan los modos rotovibratoriales y se mezclan los estados. Ya vimos el  $C_2$ . Para el caso del  $O_2$ , la separación de los diagramas energeticos (o lo que se llama la **potential energy curve**) es mas clara, veamos

Molécula	Configuración	estado	Energia (eV)	$R_0$ (a.u.)
$O_2$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	$X \ ^3\Sigma_g^-$	0	$R_0 = 2.282$
$O_2^*$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	$^1 \Delta_g$	0.98	$R_0 = 2.297$
$O_2^*$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	$^1\Sigma_g^+$	1.63	$R_0 = 2.318$

(45)

## IV. POTENCIALES. MODELOS ROTO-VIBRACIONALES

Primero consideremos que la molécula no este rotando, o sea  $\mathcal{L}=0$ .

Aunque ultimamente se utiliza cada vez menos, es muy útil el llamado **potencial de Morse**. En realidad es un fiteo del potencial internuclear molecular que permite trabajar muy facilmente las excitaciones y los estados vibratoriales alrededor de las posiciones de equilibrio  $R_0$ . Este potencial se usa no solo en moléculas homonucleares sino tambien para

**heteronucleares.** La idea es aproximar la ecuación (12) con un hamiltoniano  $H_{ap}$

$$H_{ap} = H_M + E_s(R = \infty) = \underbrace{-\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 + V_M(R)}_{H_M} + E_s(R = \infty), \quad \text{con} \quad (46)$$

$$V_M(R) = D_e [e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)}], \quad \text{potencial de Morse.} \quad (47)$$

Para la molécula de  $H_2$  se usa  $R_0 = 1.40$ ,  $D_e = 0.175$  (4.75eV) y  $\alpha = 1.03$ . Este potencial tiene un mínimo en  $R = R_0$  y allí se comporta como un oscilador

$$V_M(R) = -D_e + \underbrace{D_e\alpha^2}_{k_2/2}(R - R_0)^2 - D_e\alpha^3(R - R_0)^3 + \frac{7}{12}D_e\alpha^4(R - R_0)^4 + \dots \quad (48)$$

Como siempre, definiendo  $\omega_0 = \sqrt{k_2/\mu}$ , donde  $\mu$  es la masa reducida de los núcleos, tenemos

$$D_e\alpha^2 = \frac{k_2}{2} = \frac{\mu}{2}\omega_0^2, \quad \Rightarrow \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{2D_e\alpha^2}{\mu}}. \quad (49)$$

Los autovalores  $H_M$  son las energías vibracionales, están cuantificadas y se pueden aproximar así ( $\hbar = 1$ )

$$E_\nu = \omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_0\beta \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (50)$$

donde  $\beta$  es una corrección llamada **anarmónica** en contraste con el movimiento **armónico** que tiene en cuenta el primer término. Aquí resulta necesario recordar que el valor en el mínimo es:

$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_0), \quad (51)$$

mientras que el valor real de disociación es  $D_0$

$$D_0 = D_e - \frac{\omega_0}{2}. \quad (52)$$

Dos problemas tiene el potencial de Morse: primero, en el origen el valor  $V_M(0)$  es finito mientras que el exacto debe comportarse como  $1/R$  representando la repulsión internuclear. El segundo problema es que no describe el potencial de largo alcance si lo hubiera, del tipo Van der Waals,  $1/R^6$ .

### A. Distorsion centrífuga

Consideremos ahora que la molécula este rotando, o sea  $\mathcal{L} \geq 0$ .

Partiendo de la (12) y usando el potencial de Morse tenemos en forma aproximada

$$EU_s(R) = \left[ -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{eff}(R) + E_s(\infty) \right] U_s(R) = EU_s(R), \quad (53)$$

$$V_{eff}(R) = V_M(R) + \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R^2}, \quad (54)$$

para valores de  $\mathcal{L} > 0$ , este potencial cambia la posición del mínimo de  $R_0$  a  $R_{\mathcal{L}}$ ,

$$R_{\mathcal{L}} = R_0 + B \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{R_0 D_e \alpha^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\mu^2}\right), \quad (55)$$

$$B = \frac{1}{2\mu R_0^2}. \quad (56)$$

Claramente se ve que  $R_{\mathcal{L}} \geq R_0$  o sea la molécula se estira, **stretching**, en  $\mathcal{L}$ . Físicamente es el efecto de la fuerza centrífuga. Tiene una analogía clásica y es el movimiento de una masa atada a un resorte en el que se lo hace girar con un movimiento circular uniforme (a la fuerza de restitución del resorte se le suma la fuerza centrífuga). Uno puede probar que los autovalores de la energía son finalmente (Bransden Joachain)

$$\begin{aligned} E_{\nu, \mathcal{L}} &= -D_e && \text{(electrónico, MO)} \\ &+ \omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \beta \omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 && \text{(vibración)} \\ &+ B\mathcal{L}(\mathcal{L}+1) + D_e \left[ \frac{B}{D_e \alpha R_0} \mathcal{L}(\mathcal{L}+1) \right]^2 && \text{(rotación)} \\ &- \frac{3}{2} \omega_0 \frac{B}{D_e \alpha R_0} \left( 1 - \frac{1}{\alpha R_0} \right) \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \mathcal{L}(\mathcal{L}+1) && \text{(interferencia)} \end{aligned} \quad (57)$$

## B. Ordenes de magnitud

Es obvio que  $R_0$ ,  $\alpha$ , y  $D_e$  son del orden de las unidades atómicas ( $D_e$ , en gral, es del orden del eV), pero la cantidad  $\omega_0 \propto 1/\sqrt{\mu}$  y el valor  $B \propto 1/\mu$ . Como  $\mu$  es múltiplo de  $m_p = 1836$ , varía entre  $10^3$  a  $10^5$ . Como  $D_e$  no dependen en ppio de las masa podríamos generaliza a  $D_e \propto \mu^0$ . Entonces  $D_e$  es del orden de eV,  $\omega_0$  es una fracción de eV y el B es del orden del milésimo de eV.

En espectroscopía se usa mucho la cantidad  $\sigma$  en  $\text{cm}^{-1}$ , la relación es  $E(\text{eV}) = 1.2398 \cdot 10^{-4} \sigma (\text{cm}^{-1})$ , con lo que  $\omega_0 \sim 10^3 \text{cm}^{-1} \sim 10^{-1} \text{eV}$ . Las energías rotacionales son muchos mas pequeñas que las vibracionales. Las transiciones vibracionales se ven en el rango infrarojo

mientras que las rotacionales en el el rango de microondas. Resumamos

$$\begin{aligned}
 D_e &\propto \mu^0 \sim 1 \text{ eV} && \text{visible-infrarojo} \\
 \omega_0 &\propto \frac{1}{\sqrt{\mu}} \sim \frac{1}{\sqrt{1836 N}} \sim 10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ eV} && \text{infrarojo} \\
 B &\propto \frac{1}{\mu} \sim \frac{1}{1836 N} \sim 10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ eV} && \text{microondas}
 \end{aligned}
 \tag{58}$$

De la misma manera los períodos que involucran estos movimientos son proporcionales a  $\tau \sim 1/\omega_0 \sim \sqrt{\mu}$  para el movimiento oscilatorio y  $\tau \sim 1/B \sim \mu$  para el rotacional. Es importante para entender la dinámica de las interacciones. Por ejemplo, un proceso muy rápido, sólo involucra la interacciones electrónicas y las rotovibracionales (fragmentación molecular incluida) son a posteriori. Algo interesante es que  $\omega_0 \propto 1/\sqrt{\mu}$  con lo que los niveles vibracionales del  $\text{H}_2$  serán diferentes a los del  $\text{D}_2$  y a las de  $\text{HD}$ , por ejemplo. Esto permite discernir una mezcla isotópica.



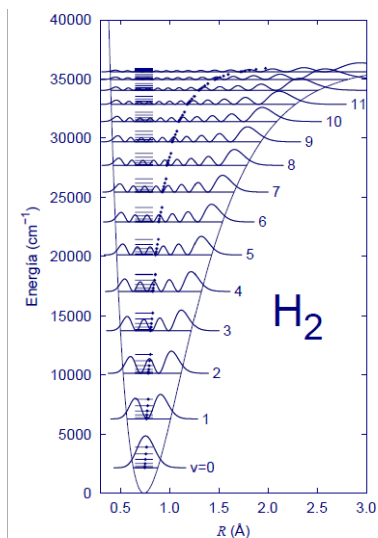


FIG. 2:

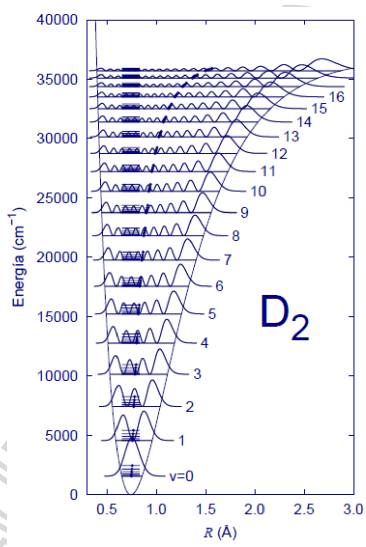


FIG. 3:

Finalmente adjunto una tabla que encontré en internet que resume los valores de  $R_0$  en Amstrom ( $1\text{Å}=0.5291\text{a.u.}$ ) y la profundidad  $D_e$  en KJ/molec ( $\text{KJ/mole}=0.00038\text{au}=0.010\text{ eV}=84\text{cm}^{-1}=120\text{ grados Kelvin}$ )

=====

Molecule	Bond length (Å)	Bond energy (kJ mole <sup>-1</sup> )
Ag <sub>2</sub>	—	161.9
As <sub>2</sub>	2.288	382.0
Au <sub>2</sub>	2.472	225.5
B <sub>2</sub>	1.589	274.0
Bi <sub>2</sub>	—	195.0
Br <sub>2</sub>	2.2809	190.1
C <sub>2</sub>	1.2425	602.5
Cl <sub>2</sub>	1.988	239.2
Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.8917	415.0
Cs <sub>2</sub>	—	43.5
Cu <sub>2</sub>	2.2195	197.9
F <sub>2</sub>	1.417	138.9
Ge <sub>2</sub>	—	272
H <sub>2</sub>	0.74116	432.0
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.08	255.5
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.080	322.2
I <sub>2</sub>	2.6666	148.7
K <sub>2</sub>	3.923	49.4
Li <sub>2</sub>	2.672	110.0
N <sub>2</sub>	1.0976	941.7
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.116	842.2
Na <sub>2</sub>	3.078	72.4
O <sub>2</sub>	1.20741	493.5
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.1227	—
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.26	392.9
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1.49	—
P <sub>2</sub>	1.8937	477.0
Pb <sub>2</sub>	—	96.2
Rb <sub>2</sub>	—	47.3
S <sub>2</sub>	1.889	421.3
Sb <sub>2</sub>	2.21	298.3
Se <sub>2</sub>	2.1663	324.7
Si <sub>2</sub>	2.246	314
Sn <sub>2</sub>	—	192
Te <sub>2</sub>	2.5574	260.7

FIG. 4:

## V. FIN DE ESTRUCTURA 3. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

=====

## VI. OTRAS BASES PARA DETERMINAR LOS ESTADOS ELECTRÓNICOS DEL H<sub>2</sub>

No existe una solución exacta (tal como no hay una solución exacta del He). Vamos a hacer una aproximación equivalente. En el Helio hicimos una aproximación basada en el producto de orbitales atómicos, o sea  $\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\chi_{0,0}(1, 2)$ . Aca se generaliza con orbitales moleculares. Siguiendo la misma filosofía para estado fundamental del H<sub>2</sub> podemos combinar los orbitales moleculares (OM) de cuatro formas distintas, a

saber

$$\Phi_a(1, 2) = \Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2) \chi_{0,0}(1, 2), \quad (59)$$

$$\Phi_b(1, 2) = \Phi_u(\vec{r}_1)\Phi_u(\vec{r}_2) \chi_{0,0}(1, 2), \quad (60)$$

$$\Phi_c(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_u(\vec{r}_2) + \Phi_u(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2)] \chi_{1,m_s}(1, 2), \quad (61)$$

$$\Phi_d(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_u(\vec{r}_2) - \Phi_u(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2)] \chi_{1,m_s}(1, 2), \quad m_s = -1, 0, 1. \quad (62)$$

Recordando que

$$\begin{cases} \chi_{0,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2) \\ \chi_{1,-1}(1, 2) = \uparrow_1\uparrow_2 \\ \chi_{1,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2) \\ \chi_{1,1}(1, 2) = \downarrow_1\downarrow_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \chi_{0,0}(1, 2) \cdot \chi_{0,0}(1, 2) = 1 \\ \chi_{1,m_s}(1, 2) \cdot \chi_{1,m_s}(1, 2) = 1 \\ \chi_{1,m_s}(1, 2) = \chi_{1,m_s}(2, 1) \\ \chi_{0,0}(1, 2) = -\chi_{0,0}(2, 1) \end{cases}. \quad (63)$$

De esta manera se satisface el ppio de Pauli

$$\Phi_{a/b/c/d}(1, 2) = -\Phi_{a/b/c/d}(2, 1) \quad (64)$$

como corresponde a todos los fermiones.

Uno espera que la función  $\Phi_a(1, 2)$  es la de mas baja energía: está constituida por  $\Phi_g$  que son ligantes, donde los electrones tienen spins opuesto y forman un singlete. Veamos la ecuación de Schrodinger para el caso de  $H_2$  ( $Z = 1$ ),  $H\Phi_a = E_a\Phi_a$ , premultiplicando  $\Phi_a$  e integrando

$$E_a(R) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi_a^*(1, 2) H \Phi_a(1, 2), \quad (65)$$

$$= \sum_s \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2) \left[ H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} - \frac{ZZ}{R} \right] \Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2), \quad (66)$$

De aquí en mas, uno puede usar el principio variacional y encontrar la "mejor" forma posible. Y trabajar en consecuencia.