

Capítulo 6.

Estructura electrónica molecular. I. Moléculas diatómicas y lineales.

Discutiremos en esta lección y en la siguiente los aspectos más importantes de la estructura electrónica molecular. La mayoría de los cálculos moleculares se realizan bajo la aproximación de que el movimiento de núcleos y electrones se puede separar en virtud de su gran diferencia de masa. El estudio del movimiento nuclear constituye el fundamento de la espectroscopía molecular y se reserva tradicionalmente hasta el estudio de esta asignatura. Sin embargo, dado que lo necesitaremos posteriormente para examinar las propiedades estadísticas de los gases, examinaremos con un cierto detalle la solución aproximada del problema nuclear.

Incluso bajo la aproximación de núcleos estáticos, sólo una molécula monoeléctronica admite una solución exacta. De modo similar al caso atómico, un espinorbital molecular es una función de onda de la molécula de un electrón. E igual que entonces, la función monoeléctronica sirve como punto de partida en el largo proceso de obtener una solución aproximada de los sistemas multieletrónicos.

El Hamiltoniano no relativista molecular y la aproximación de Born-Oppenheimer: Sea una molécula con N núcleos ($\alpha = 1 \dots N$) y n electrones ($i = 1 \dots n$). Su hamiltoniano no relativista es:

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hat{\nabla}_{\alpha}^2}{M_{\alpha}}}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}}}_{\hat{V}_{eN}} + \underbrace{\sum_{i>j}^n \frac{e'^2}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{\alpha>\beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{R_{\alpha\beta}}}_{\hat{V}_{NN}} \quad (1)$$

donde $r_{i\alpha} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|$, $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$, y $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_{\beta} - \vec{R}_{\alpha}|$ son las distancias electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente, y hemos usado $e' = e/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$.

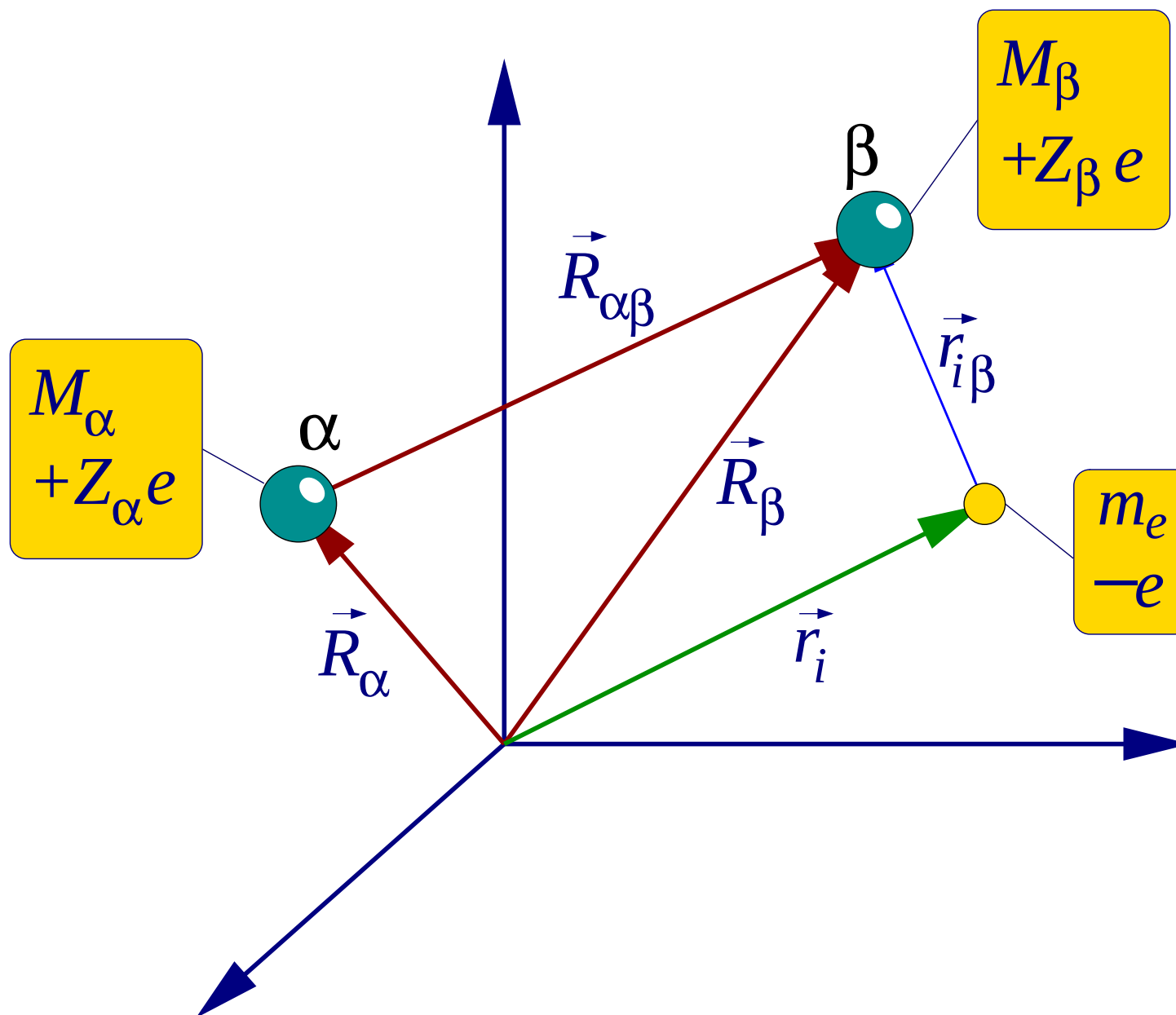
Los estados estacionarios son solución de:

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi(\underline{r}, \underline{R}) = \{\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}\}\Phi(\underline{r}, \underline{R}) = E\Phi(\underline{r}, \underline{R}) \quad (2)$$

donde $\underline{r} = \{\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n\}$ y $\underline{R} = \{\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N\}$.

Aproximación de Born-Oppenheimer: los movimientos nucleares y electrónicos están desacoplados debido a la gran diferencia de masa ($m_e/M_{\alpha} \ll 10^{-3}$) de modo que:

$$\Phi(\underline{r}, \underline{R}) \approx \Psi_{el}(\underline{r}; \underline{R}) \Psi_N(\underline{R}). \quad (3)$$



Ecuación de Schrödinger electrónica:

$$\left\{ \hat{\mathcal{H}}_e(\underline{r}; \underline{R}) + \hat{\mathcal{V}}_{NN}(\underline{R}) \right\} \Psi_{el}(\underline{r}; \underline{R}) = U(\underline{R}) \Psi_{el}(\underline{r}; \underline{R}), \quad (4)$$

o bien

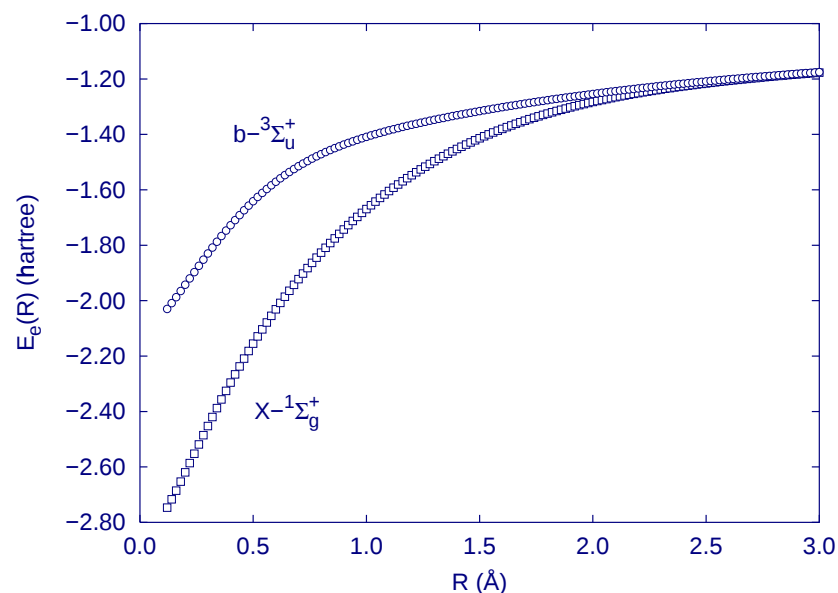
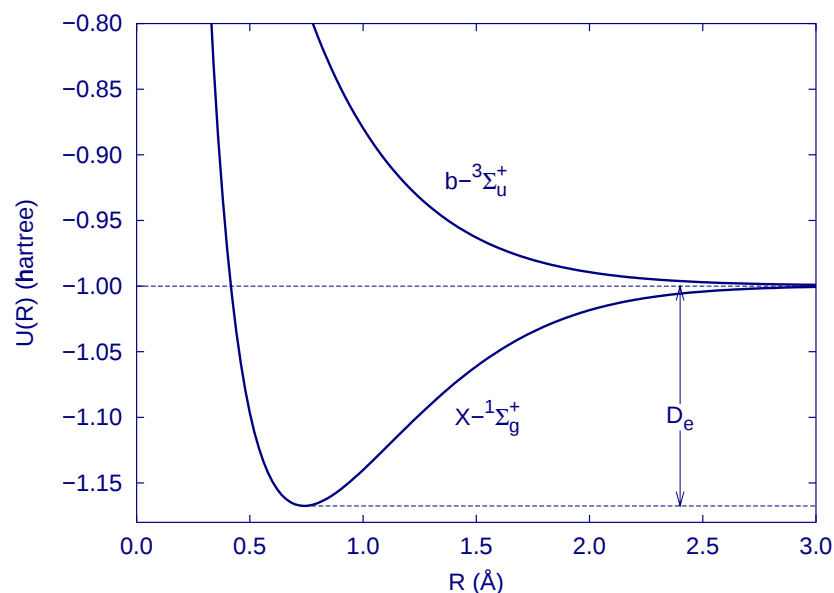
$$\hat{\mathcal{H}}_e \Psi_{el}(\underline{r}; \underline{R}) = E_{el}(\underline{R}) \Psi_{el}(\underline{r}; \underline{R}), \quad (5)$$

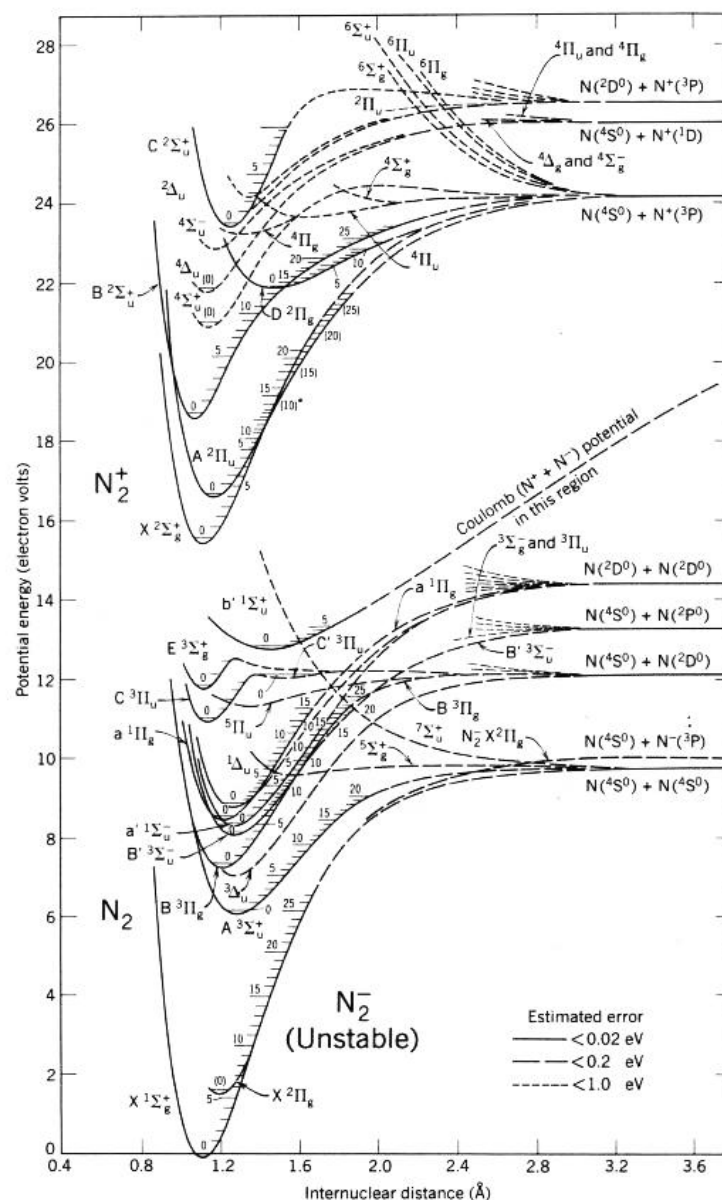
donde

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{\mathcal{V}}_{eN} + \hat{\mathcal{V}}_{ee} \quad (6)$$

y $U = E_{el} + \hat{\mathcal{V}}_{NN}$ (E_{el} : energía electrónica pura, U : potencial nuclear o energía electrónica total).

Las moléculas tienen *muchos estados electrónicos*.





- Una molécula tiene muchos estados electrónicos.
- Obtenemos el potencial nuclear de un estado resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica para muchas geometrías de los núcleos.
- Cada estado tiene su propia geometría de equilibrio.
- Los estados moleculares tienden a los estados atómicos en el límite de disociación.
- Estados moleculares de la misma simetría no se cruzan, sino que su naturaleza se intercambia para evitarlo.

Tras resolver la ec. electrónica para una gran colección de geometrías nucleares regresamos a la **ecuación de Schrödinger**:

$$\{\hat{T}_N + \hat{\mathcal{H}}_{el} + \hat{V}_{NN}\} \Psi_{el}(\underline{r}; \underline{R}) \Psi_N(\underline{R}) = E \Psi_{el} \Psi_N. \quad (7)$$

Aproximaciones:

$$\begin{aligned} (a) \quad \hat{\mathcal{H}}_{el} \Psi_{el} \Psi_N &\approx \Psi_N \hat{\mathcal{H}}_{el} \Psi_{el}; \\ (b) \quad \hat{T}_N \Psi_{el} \Psi_N &= -\sum_{\alpha} (\hbar^2/2M_{\alpha}) \vec{\nabla}_{\alpha} \cdot \vec{\nabla}_{\alpha} \Psi_{el} \Psi_N \\ &= -\sum_{\alpha} (\hbar^2/2M_{\alpha}) \left[\Psi_{el} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_N + 2 \vec{\nabla}_{\alpha} \Psi_{el} \cdot \vec{\nabla}_{\alpha} \Psi_N + \Psi_N \nabla_{\alpha}^2 \Psi_{el} \right] \\ &= \Psi_{el} \hat{T}_N \Psi_N + \Psi_N \hat{T}_N \Psi_{el} - \sum_{\alpha} (\hbar^2/M_{\alpha}) \vec{\nabla}_{\alpha} \Psi_{el} \cdot \vec{\nabla}_{\alpha} \Psi_N \\ &\approx \Psi_{el} \hat{T}_N \Psi_N. \end{aligned}$$

Con ello:

$$\Psi_{el} \hat{T}_N \Psi_N + \Psi_N \underbrace{\{\hat{\mathcal{H}}_{el} + \hat{V}_{NN}\} \Psi_{el}}_{U \Psi_{el}} \approx E \Psi_{el} \Psi_N.$$

Ecuación de Schrödinger nuclear:

$$\left[\hat{T}_N + U(\underline{R}) \right] \Psi_N(\underline{R}) = E \Psi_N(\underline{R}). \quad (8)$$

Movimiento nuclear de moléculas diatómicas

Si llamamos α y β a los dos núcleos la ecuación nuclear será:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\beta} \nabla_\beta^2 + U(R) \right] \Psi_N(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta) = E \Psi_N(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta), \quad (9)$$

donde $R = |\vec{R}_{\alpha\beta}| = |\vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha|$ y $U(R) = E_{el} + Z_\alpha Z_\beta e^2 / R$.

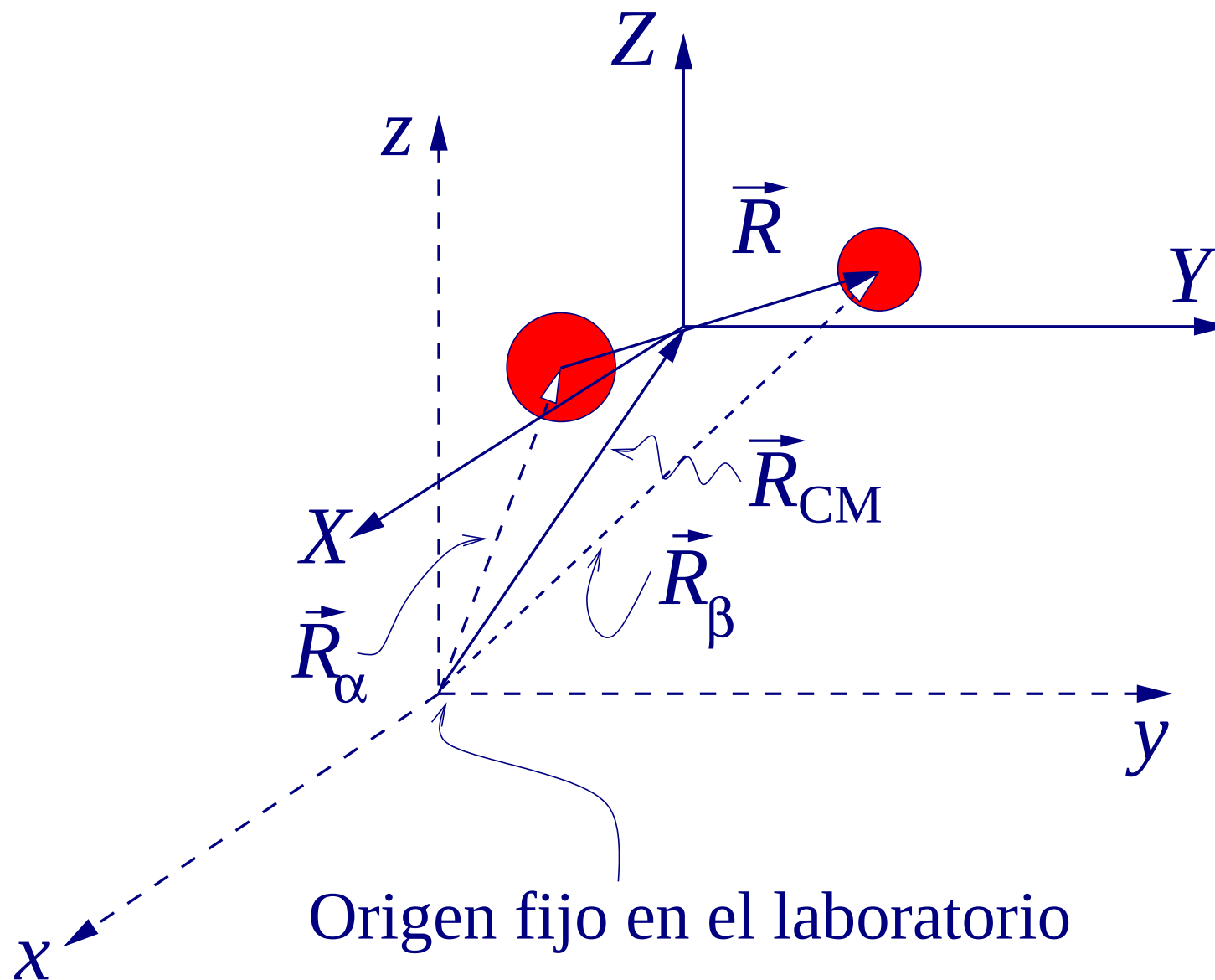
Esto equivale a un **problema de dos cuerpos** de la mecánica clásica. Para simplificar la ecuación dinámica usamos:

$$\vec{R}_{CM} = \frac{M_\alpha}{M} \vec{R}_\alpha + \frac{M_\beta}{M} \vec{R}_\beta \quad \text{y} \quad \vec{R} = \vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha, \quad (10)$$

donde $M = M_\alpha + M_\beta$ es la masa total, $\vec{R}_{CM}$ representa el vector de posición del **centro de masas (CM)** y $\vec{R}$ el vector de **posición relativa** o interna de ambas partículas. Con ello:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + U(R) \right) \right\} \Psi_N(\vec{R}_{CM}, \vec{R}) = E \Psi_N(\vec{R}_{CM}, \vec{R}), \quad (11)$$

donde $\mu = M_\alpha M_\beta / (M_\alpha + M_\beta)$ es la **masa reducida** de los dos núcleos.



Separación de movimientos interno y del CM:

$$\Psi_N(\vec{R}_{CM}, \vec{R}) = \Psi_{tr}(\vec{R}_{CM}) \Psi_{int}(\vec{R}) \quad \text{y} \quad E = E_{tr} + E_{int}. \quad (12)$$

Movimiento de **traslación**:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 \Psi_{tr}(\vec{R}_{CM}) = E_{tr} \Psi_{tr}(\vec{R}_{CM}). \quad (13)$$

Esto corresponde a una partícula libre, y deberíamos añadir algún potencial de confinamiento.

Movimiento **interno**:

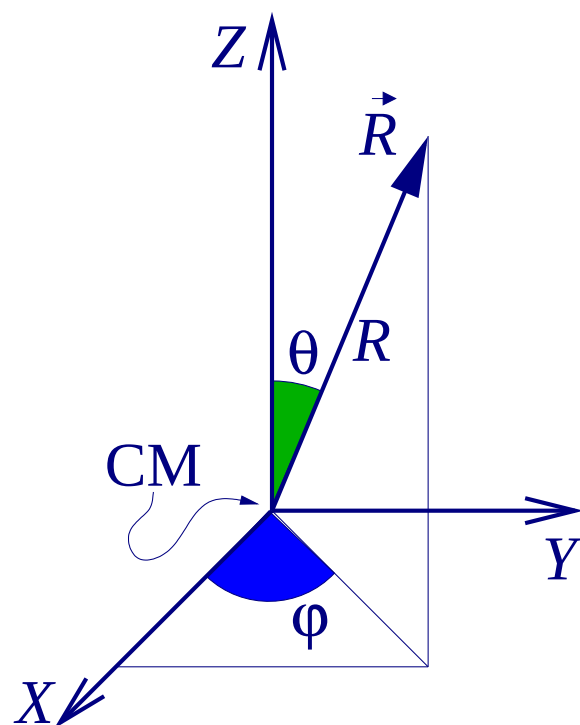
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + U(R) \right) \Psi_{int}(\vec{R}) = E_{int} \Psi_{int}(\vec{R}). \quad (14)$$

Como el potencial $U(R)$ es radial nos conviene usar coordenadas esféricas polares:

$$\nabla_{\vec{R}}^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} = \nabla_R^2 - \frac{\hat{J}^2(\theta, \varphi)}{R^2}, \quad (15)$$

$$\nabla_R^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \quad (16)$$

$$\hat{J}^2 = - \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (17)$$



El movimiento interno es un problema de campo central:

$$\Psi_{int}(\vec{R}) = F(R)Y_{JM}(\theta, \varphi). \quad (18)$$

Las funciones angulares $Y_{JM}(\theta, \varphi)$ son armónicos esféricos:

$$\hat{J}^2(\theta, \varphi)Y_{JM}(\theta, \varphi) = J(J+1)\hbar^2 Y_{JM}(\theta, \varphi), \quad (19)$$

$$\hat{J}_Z Y_{JM}(\theta, \varphi) = M\hbar Y_{JM}(\theta, \varphi), \quad (20)$$

donde $J = 0, 1, 2, \dots$ (número cuántico angular) y $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ (número cuántico azimutal).

La ecuación de movimiento interno queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}Y_{JM}\nabla_R^2 F(R) + Y_{JM}\left(\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + U(R)\right)F(R) = E_{int}F(R)Y_{JM}. \quad (21)$$

y debe cumplirse con independencia del valor que tomen las funciones Y_{JM} . Si definimos $G(R) = RF(R)$ se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}G''(R) + \left[\underbrace{\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}}_{\text{término centrífugo}} + U(R) - E_{int} \right] G(R) = 0. \quad (22)$$

Necesitamos una forma funcional para $U(R)$. En **estados enlazantes** recurrimos a un desarrollo en serie de Taylor:

$$U(R) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(R - R_e)^n}{n!} \left[\frac{\partial^n U}{\partial R^n} \right]_{R=R_e} \quad (23)$$

$$= U(R_e) + U'(R_e)(R - R_e) + \frac{1}{2}U''(R_e)(R - R_e)^2 + \frac{1}{6}U'''(R_e)(R - R_e)^3 + \dots$$

Si usamos $q = R - R_e$:

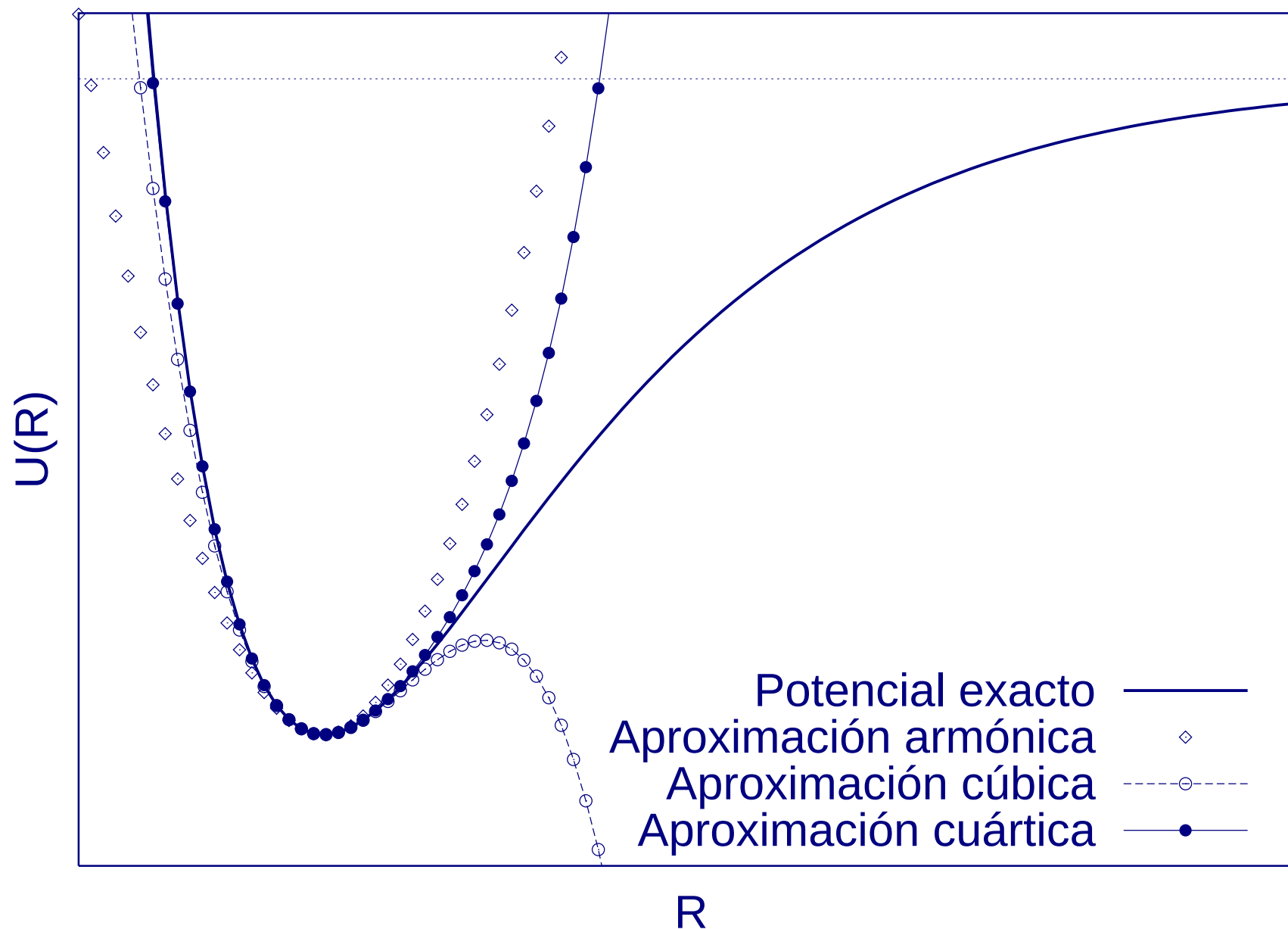
$$U(q) = U_e + \frac{1}{2}k_e q^2 + \frac{1}{6}U_e''' q^3 + \dots \quad (24)$$

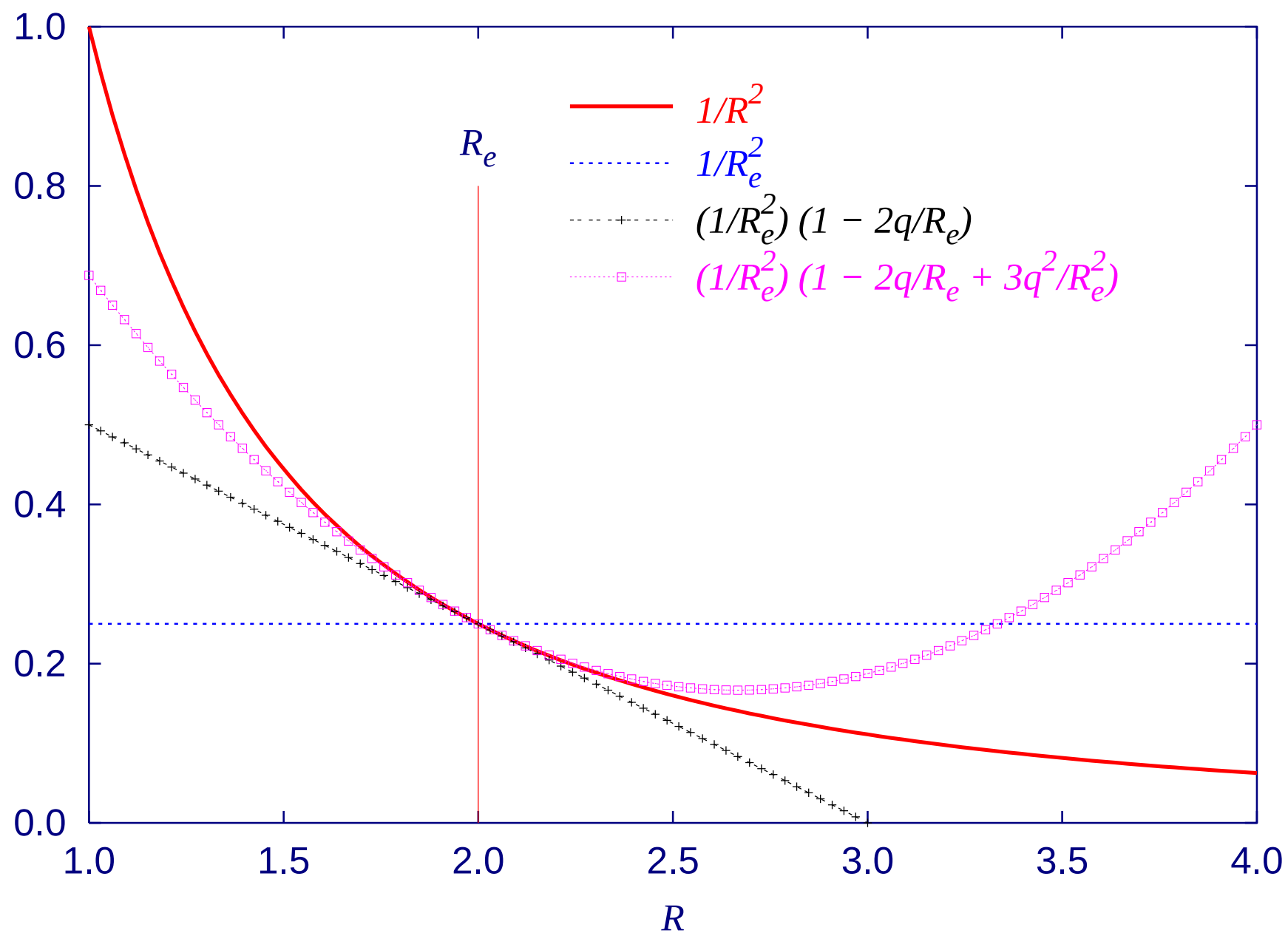
U_e : potencial nuclear a la geometría de equilibrio,

k_e : **constante de fuerza** o curvatura en el fondo del pozo, etc.

El término $1/R^2$ también se puede expresar como una *serie de Taylor*:

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{(R_e + q)^2} = \frac{1}{R_e^2} \left(1 + \frac{q}{R_e} \right)^{-2} = \frac{1}{R_e^2} \left(1 - \frac{2q}{R_e} + \frac{3q^2}{R_e^2} - \dots \right). \quad (25)$$





Con ambos desarrollos en serie, la ecuación radial queda:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \underbrace{\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \left(1 - \frac{2q}{R_e} + \dots \right)}_A + U_e + \underbrace{\frac{1}{2}k_e q^2 + \dots}_B \right\} G(q) = E_{int} G(q), \quad (26)$$

Diferentes formas de truncar las series **A** y **B** dan lugar a diferentes **modelos**:

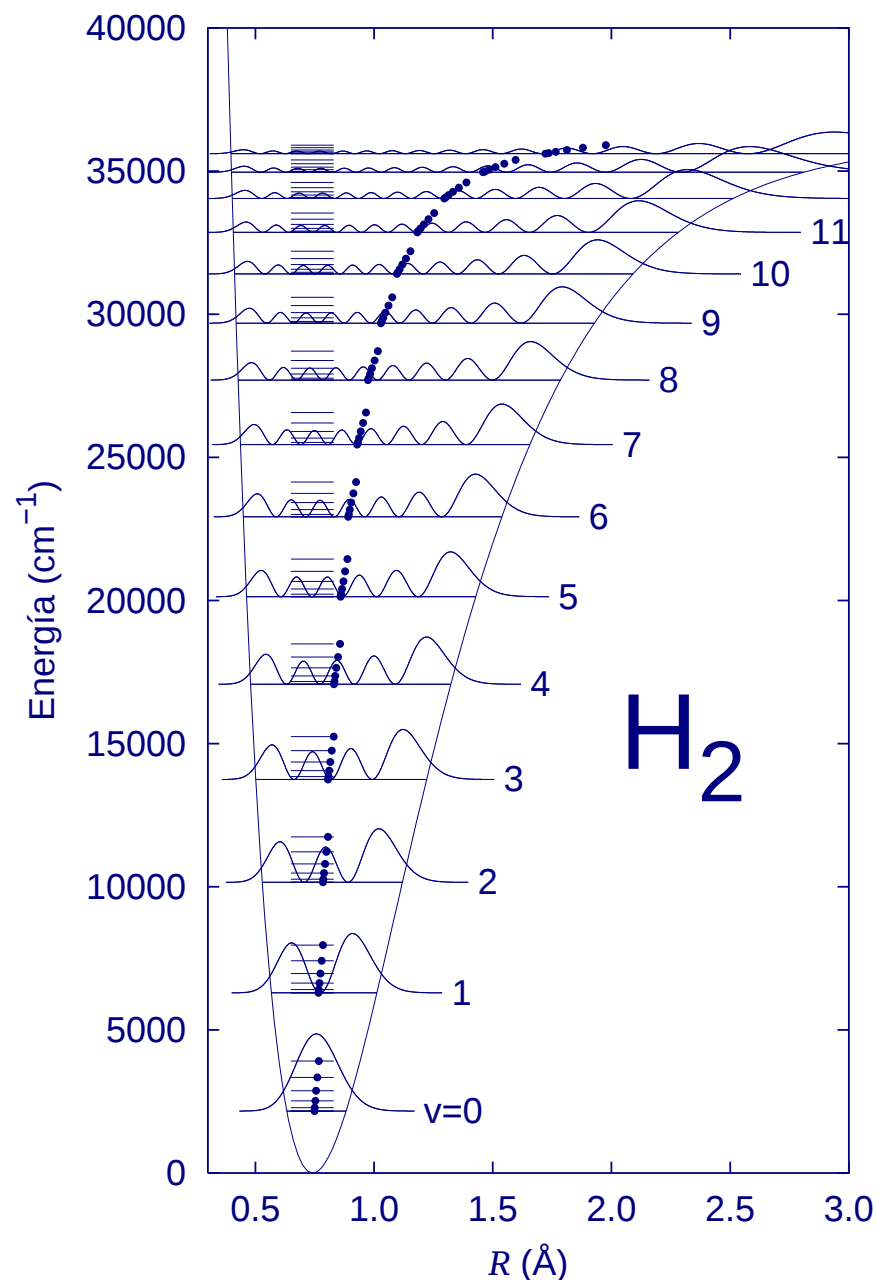
Modelo	A	B
oscilador armónico-rotor rígido (OA-RR)	1	$\frac{1}{2}k_e q^2$
7 parámetros	Términos con 1, q y q^2	Términos con q^2 , q^3 y q^4

En todos los modelos los estados se caracterizan por tres números cuánticos: **vibracional** ($v = 0, 1, 2, 3, \dots$), **rotacional** ($J = 0, 1, 2, 3, \dots$), y **azimutal de rotación** ($M = 0, \pm 1, \dots \pm J$). La energía es:

$$\text{Modelo OA-RR:} \quad E_{int} = U_e + h\nu_e(v + 1/2) + hB_e J(J + 1); \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \text{Modelo 7-par:} \quad E_{int} = & U_e + h\nu_e(v + 1/2) + hB_e J(J + 1) - h\nu_e x_e(v + 1/2)^2 \\ & - h\alpha_e(v + 1/2)J(J + 1) - h\bar{D}_e[J(J + 1)]^2 + hY_{00}; \end{aligned} \quad (28)$$

donde aparecen las siguientes constantes espectroscópicas: constante de vibración fundamental ($\nu_e = (2\pi)^{-1} \sqrt{k_e/\mu}$), rotacional ($B_e = h/8\pi^2 \mu R_e^2$), c. de anarmonicidad ($\nu_e x_e$), c. de acoplamiento rotación-vibración (α_e), c. de distorsión centrífuga ($\bar{D}_e$), y c. de Dunham (Y_{00}).



Energía vibracional:

$$E_{vib}(v) = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2.$$

La separación entre estados vibracionales sucesivos,

$$\frac{\Delta E_v}{h} = \frac{E_{vib}(v+1) - E_{vib}(v)}{h} = \nu_e - \nu_e x_e 2(v+1),$$

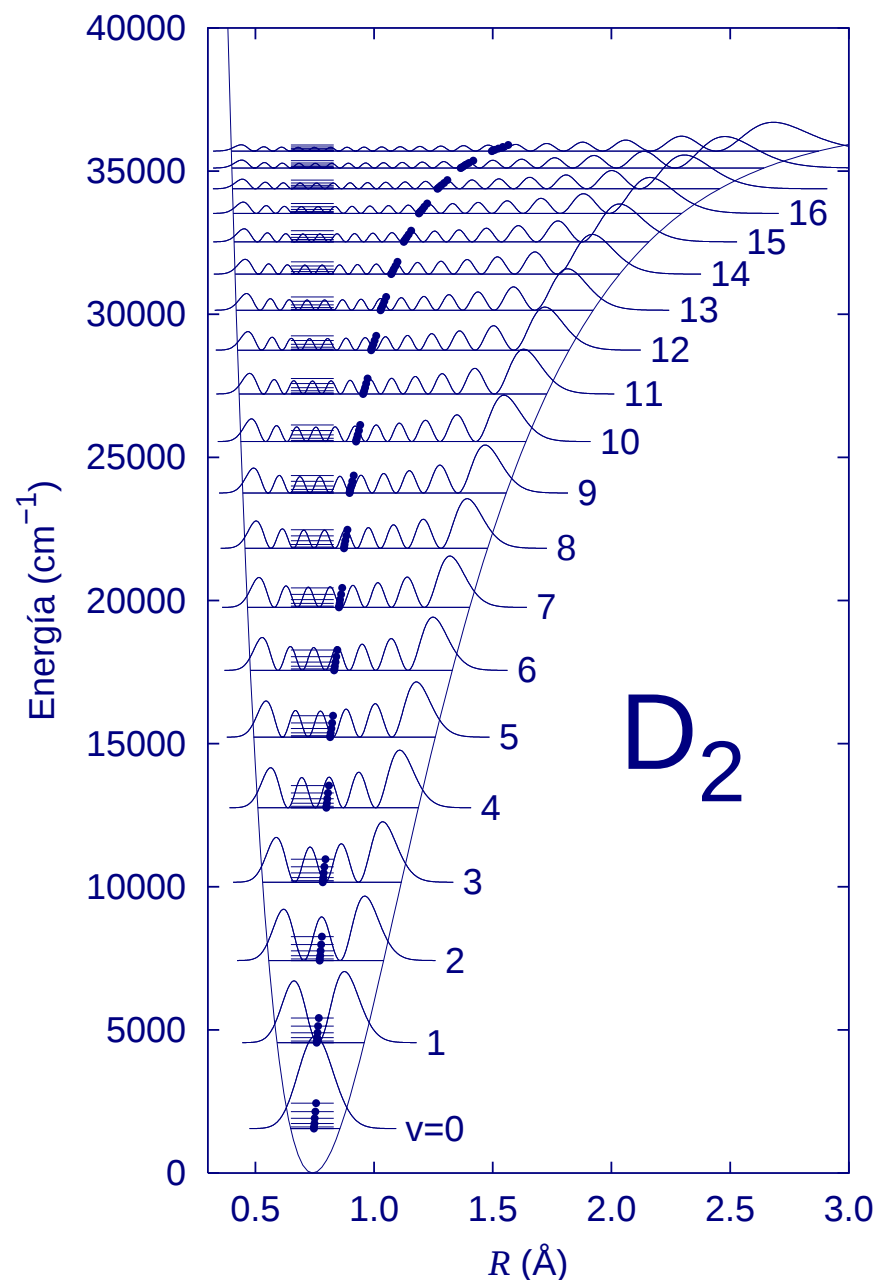
se reduce al aumentar v (Excepción: algunas moléculas con $x_e < 0$).

Separación nuclear efectiva:

$$\frac{1}{R_{vJ}^2} = \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle = \left\langle \psi_v \left| \frac{1}{R^2} \right| \psi_v \right\rangle.$$

Constante rotacional efectiva:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R_{vJ}^2}.$$



Energía rotacional:

$$E_{rot} = hB_v J(J+1) - h\bar{D}_e [J(J+1)]^2$$

La separación entre estados rotacionales sucesivos,

$$\frac{\Delta E_J}{h} = \frac{E_{v,J+1} - E_{v,J}}{h} = B_v 2(J+1) - \bar{D}_e 4(J+1)^3$$

aumenta con $J \uparrow$ y disminuye con $v \uparrow$.

Energía de punto cero:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu_e - \frac{1}{4}h\nu_e x_e + hY_{00}.$$

Importancia relativa: Generalmente $\nu_e \gg \nu_e x_e \approx B_e \gg \alpha_e \gg \bar{D}_e$.

Sustitución isotópica: Las masas nucleares no afectan a las propiedades electrónicas, pero sí a las vibracionales y rotacionales.

Constantes espectroscópicas en cm^{-1} .

		U_e	ν_e	$\nu_e x_e$	B_e	α_e	$\bar{D}_e$	R_e
H ₂	$X -^1 \Sigma_g^+$	0	4401.213	121.336	60.8530	3.0622	47.1×10^{-3}	0.74144
	$B -^1 \Sigma_u^+$	91700.0	1358.09	20.888	20.0154	1.1845	16.25×10^{-3}	1.29282
D ₂ †	$X -^1 \Sigma_g^+$	0	3115.50	61.82	30.4436	1.0786	11.41×10^{-3}	0.74152
OH	$X -^2 \Pi$	0	3737.761	84.8813	18.9108	0.7242	1.938×10^{-3}	0.96966
HF	$X -^1 \Sigma^+$	0	4138.32	89.88	20.9557	0.798	2.151×10^{-3}	0.916808
N ₂ †	$X -^1 \Sigma_g^+$	0	2358.57	14.324	1.998241	0.017318	5.76×10^{-6}	1.097685
CO	$X -^1 \Sigma^+$	0	2169.81358	13.28831	1.93128087	0.01750441	6.12147×10^{-6}	1.128323
NO	$X -^2 \Pi_{1/2}$	0	1904.204	14.075	1.67195	0.0171	0.54×10^{-6}	1.15077
	$X -^2 \Pi_{3/2}$	119.82	1904.040	14.100	1.72016	0.0182	10.23×10^{-6}	1.15077
	$A -^2 \Sigma^+$	43965.7	2374.31	10.106	1.9965	0.01915	5.4×10^{-6}	1.06434
O ₂ †	$X -^3 \Sigma_g^-$	0	1580.193	11.981	1.4376766	0.01593	4.839×10^{-6}	1.20752
F ₂ †	$X -^1 \Sigma_g^+$	0	916.64	11.236	0.89019	0.013847	3.3×10^{-6}	1.41193
ICl	$X -^1 \Sigma^+$	0	384.293	1.501	0.1141587	0.0005354	40.3×10^{-9}	2.320878
I ₂	$X -^1 \Sigma_g^+$	0	214.502	0.6147	0.037372	0.0001138	4.25×10^{-9}	2.6663

† $\nu_e y_e$: 0.562 (D₂), -0.00226 (N₂), 0.04747 (O₂), -0.113 cm^{-1} (F₂).

Espectro rotovibracional en moléculas diatómicas: Las reglas de selección por el mecanismo E1 o de dipolo eléctrico dan lugar al característico espectro rotovibracional de las moléculas diatómicas. Su medición tiene lugar en la región de microondas (espectro de rotación puro) o de infrarrojo (vibración-rotación) y se realiza habitualmente empleando técnicas de absorción láser y transformada de Fourier. Son transiciones permitidas las que cumplen:

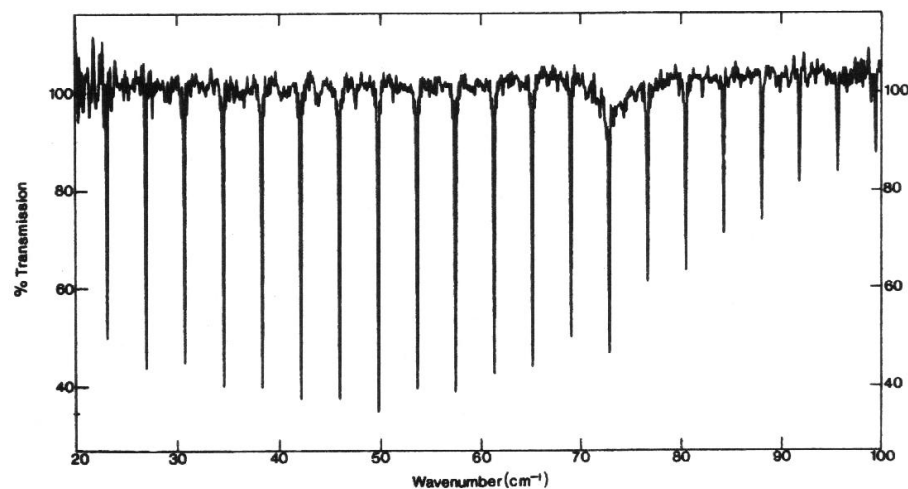
- $\Delta v = 0$, $\Delta J = \pm 1$ y $\Delta M = 0, \pm 1$. Ésto origina el espectro de rotación pura. Las frecuencias de las transiciones permitidas cumplen:

$$\nu_J = \frac{E_{v,J+1} - E_{v,J}}{h} = 2B_v(J+1) - 4\bar{D}_e(J+1)^3. \quad (29)$$

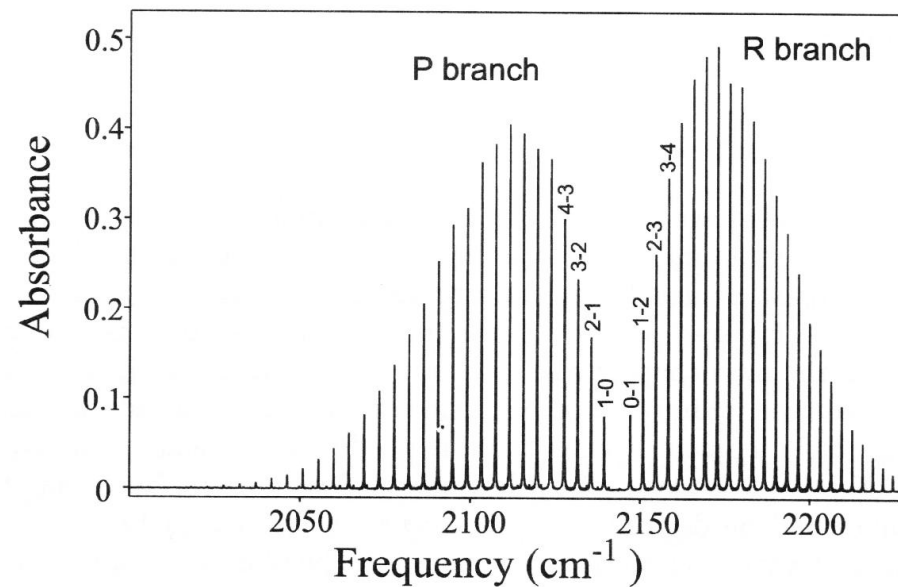
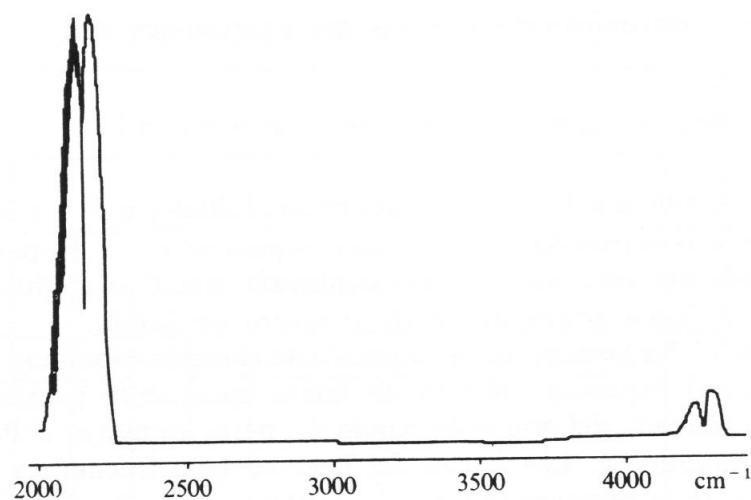
- $\Delta v = \pm 1, (\pm 2, \pm 3, \dots)$, $\Delta J = \pm 1$ y $\Delta M = 0, \pm 1$. Las transiciones con $\Delta v = \pm 1$ son las más intensas, particularmente $v : 0 \rightarrow 1$ o **transición fundamental**. Las transiciones con $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ decaen rápidamente en intensidad y constituyen los **primeros armónicos**, **segundos armónicos**, etc.

Dada una transición $v \rightarrow v'$, las líneas con $\Delta J = -1, 0, +1$ forman un patrón característico que recibe el nombre de **ramas P, Q y R**, respectivamente.

El análisis de los espectros rotovibracionales representa una fuente de datos de la estructura molecular de extraordinaria precisión y calidad.



Arriba: Espectro rotacional del CO_(g).
Abajo: Espectro vibracional del CO_(g) de baja resolución (izquierda) y de alta resolución (derecha).



Estructura electrónica de las moléculas diatómicas. Operadores compatibles. En una molécula diatómica la ecuación de Schrödinger electrónica tiene la forma:

$$\hat{\mathcal{H}}_{el}\Psi_{el}(\underline{r}; R) = U(R)\Psi_{el}(\underline{r}; R), \quad (30)$$

donde

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_\beta e'^2}{r_{i\beta}}}_{\hat{V}_{eN}} + \underbrace{\sum_{i>j}^n \frac{e'^2}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{R}}_{\hat{V}_{NN}}. \quad (31)$$

Operadores compatibles con $\hat{\mathcal{H}}_{el}$:

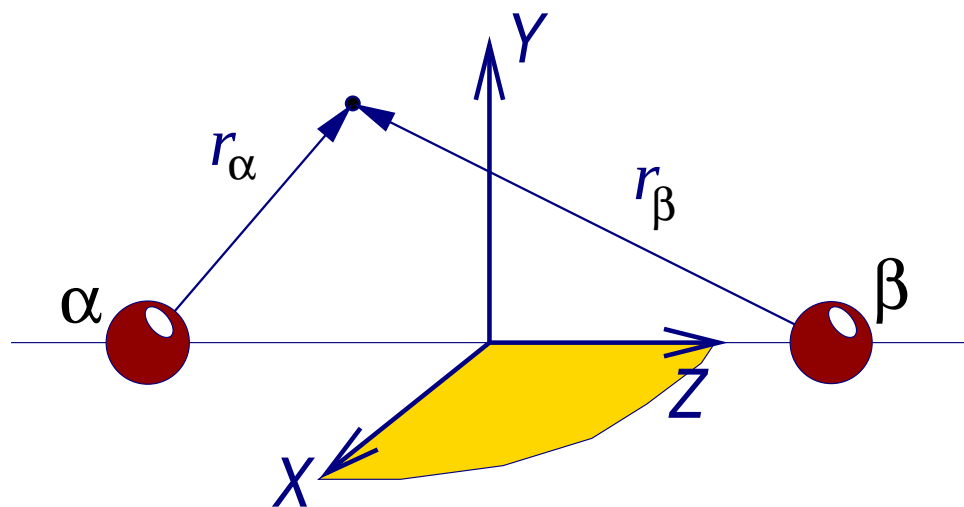
- Puesto que $\hat{\mathcal{H}}_{el}$ no afecta al espín, el hamiltoniano conmuta con los operadores de espín: $\hat{s}^2$ y $\hat{s}_z$, en el caso de una molécula monoelectrónica, y $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$, en el caso de una multielectrónica.
- El operador de momento angular electrónico $\hat{l}^2$ (o $\hat{L}^2$) es apropiado para un sistema de simetría esférica, como es el caso de un átomo, pero no para un sistema de simetría cilíndrica como una molécula diatómica. En cambio, $\hat{l}_z = -i\hbar(\partial/\partial\varphi)$ o $\hat{L}_z$, sí que conmuta con $\hat{\mathcal{H}}_{el}$, ya que el hamiltoniano es invariante frente a cualquier rotación en torno al eje molecular.
- $\hat{\mathcal{H}}_{el}$ también conmuta con todos los operadores de simetría del grupo puntual molecular. Las rotaciones infinitesimales en torno al eje de la molécula aportan la misma información que $\hat{l}_z$. En cambio, la reflexión en cualquiera de los infinitos planos $\hat{\sigma}_v$ que contienen al eje molecular

sí que aporta información nueva. Además, en las diatómicas homonucleares, también hemos de considerar la inversión ($\hat{i}$), la reflexión en el plano horizontal ($\hat{\sigma}_h$), y las rotaciones de 180° en torno a los infinitos ejes binarios perpendiculares al eje molecular.

- Sin embargo, $\hat{\sigma}_v$ no conmuta con $\hat{l}_z$, aunque sí lo hace con $\hat{l}_z^2$. Podemos verlo considerando un caso particular de plano $\sigma_v = \sigma_{xz}$:

$$\hat{\sigma}_{xz} f(x, y, z) = f(x, -y, z), \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{xz} \hat{l}_z f(x, y, z) &= -i\hbar \hat{\sigma}_{xz} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x, y, z) = -i\hbar \left(-x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x, -y, z) \\ &= -\hat{l}_z f(x, -y, z) = -\hat{l}_z \hat{\sigma}_{xz} f(x, y, z), \end{aligned} \quad (33)$$



$$[\hat{l}_z, \hat{\sigma}_{xz}] = 2\hat{l}_z \hat{\sigma}_{xz}, \quad (34)$$

$$\begin{aligned} [\hat{l}_z^2, \hat{\sigma}_{xz}] &= \hat{l}_z [\hat{l}_z, \hat{\sigma}_{xz}] - [\hat{l}_z, \hat{\sigma}_{xz}] \hat{l}_z, \\ &= \hat{l}_z (2\hat{l}_z \hat{\sigma}_{xz}) + 2\hat{l}_z \hat{\sigma}_{xz} \hat{l}_z \\ &= 2\hat{l}_z^2 \hat{\sigma}_{xz} + 2\hat{l}_z (-\hat{l}_z \hat{\sigma}_{xz}) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (35)$$

- Los valores propios de $\hat{l}_z$ serían $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Debido a la compatibilidad con los $\hat{\sigma}_v$

sólo nos interesa $\lambda = |m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots$. Por similitud con el caso atómico, el valor de $|m_l|$ se utiliza para denominar $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$ a los estados de un electrón, y $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ a los estados de muchos electrones.

- $\hat{\sigma}_v$, $\hat{i}$, y $\hat{\sigma}_h$ son operadores tales que $\hat{\sigma}_v^2 = \hat{i}^2 = \hat{\sigma}_h^2 = \hat{1}$. Esto determina que sus valores propios sólo pueden ser ± 1 .
- Los estados con valor propio $+1$ (-1) respecto de la inversión se denominan *gerade* (*ungerade*), lo que se representa mediante un subíndice g (u).
- Los estados con valor propio $+1$ (-1) respecto de la reflexión en los planos σ_v reciben un superíndice $+$ ($-$) como indicación.
- Reuniendo toda esta información, el estado multielectrónico de una molécula se designa por

$$\text{etiqueta} - {}^{2S+1}\Lambda_{g|u}^{+|-} \quad (36)$$

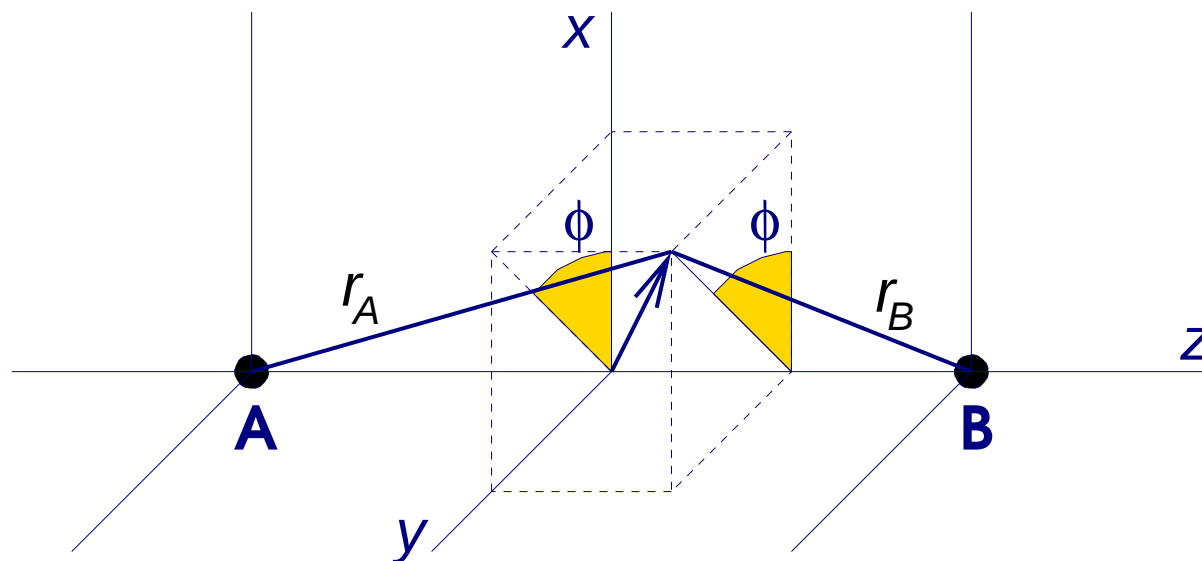
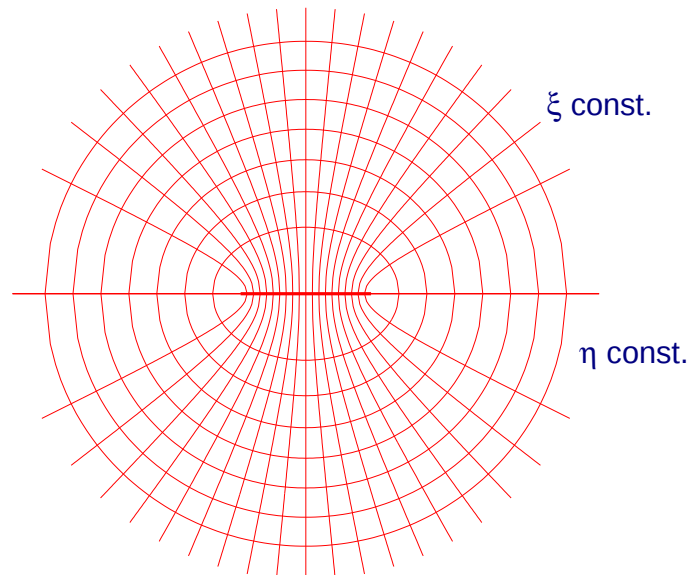
donde Λ es la letra que corresponde al valor de $|m_l|$. Por otra parte, etiqueta es algún elemento adicional que identifique el estado particular de los restantes de la misma simetría. Por ejemplo, en la notación espectroscópica X identifica siempre al estado fundamental. La etiqueta también puede ser una configuración electrónica que domine la estructura electrónica del estado. Algunos ejemplos: $X-^1\Sigma_g^+$, $^2\Pi_u$, $1\sigma^1 2\sigma^1 - ^3\Sigma^+$.

La molécula ión H_2^+ . La ecuación electrónica de este sistema de un electrón y dos núcleos tiene una solución exacta, que se obtiene al utilizar un sistema de coordenadas elípticas homofocales:

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R} \in [1, \infty), \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{R} \in [-1, +1], \quad \varphi \in [0, 2\pi], \quad (37)$$

donde φ es el ángulo de rotación en torno al eje intermolecular o eje Z . La relación entre $\{\xi, \eta, \varphi\}$ y las coordenadas cartesianas con origen en el centro geométrico entre ambos átomos es:

$$x = \pm \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi, \quad y = \pm \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi, \quad z = \frac{R}{2} \xi \eta. \quad (38)$$



En términos de las coordenadas elípticas homofocales la ecuación electrónica toma la forma

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right] + \left[\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right] \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \left[\frac{R^2 E}{2} (\xi^2 - \eta^2) + 2R\xi \right] \psi = 0, \quad (39)$$

obtenida por Burrau en 1927. Esta ecuación es separable en las tres variables, y conduce a una solución de la forma

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = \Xi(\xi)H(\eta)\Phi(\varphi), \quad (40)$$

donde las tres funciones separadas son solución de

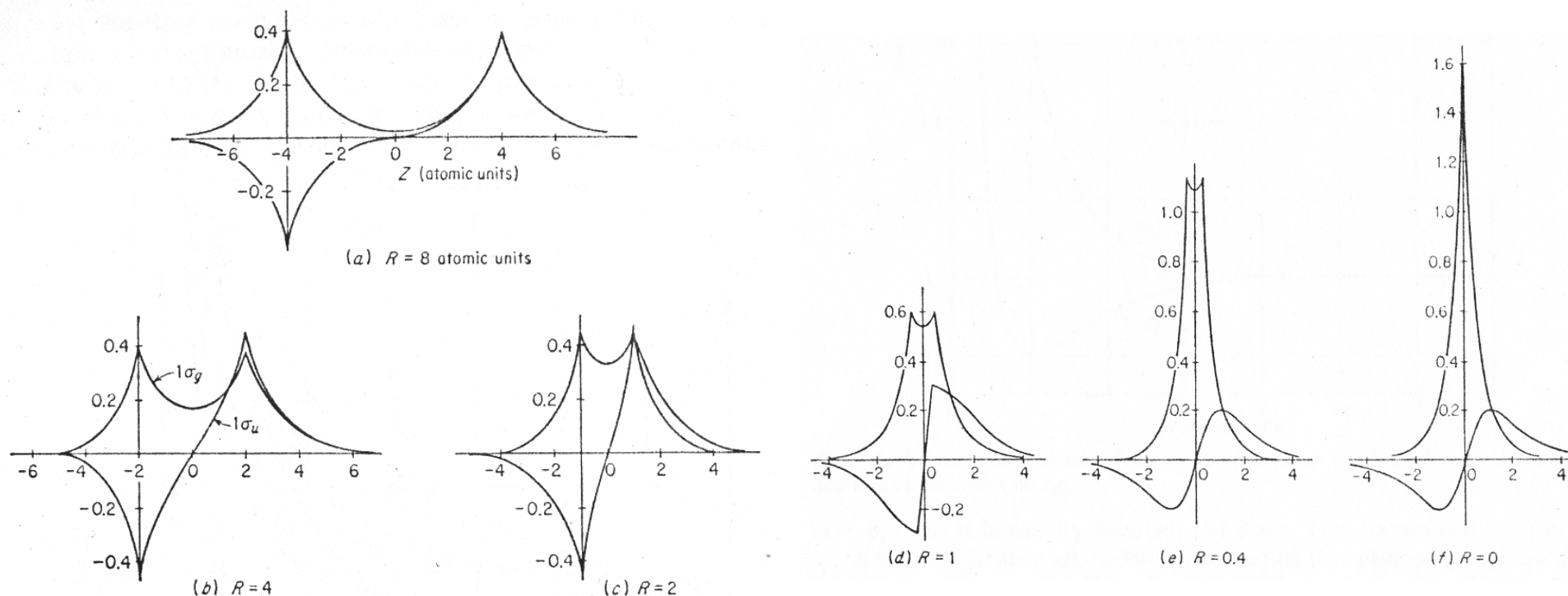
$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi, \quad (41)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \Xi}{\partial \xi} \right] + \left(A + 2R\xi - p^2 \xi^2 - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right) \Xi = 0, \quad (42)$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial H}{\partial \eta} \right] + \left(-A + p^2 \eta^2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right) H = 0, \quad (43)$$

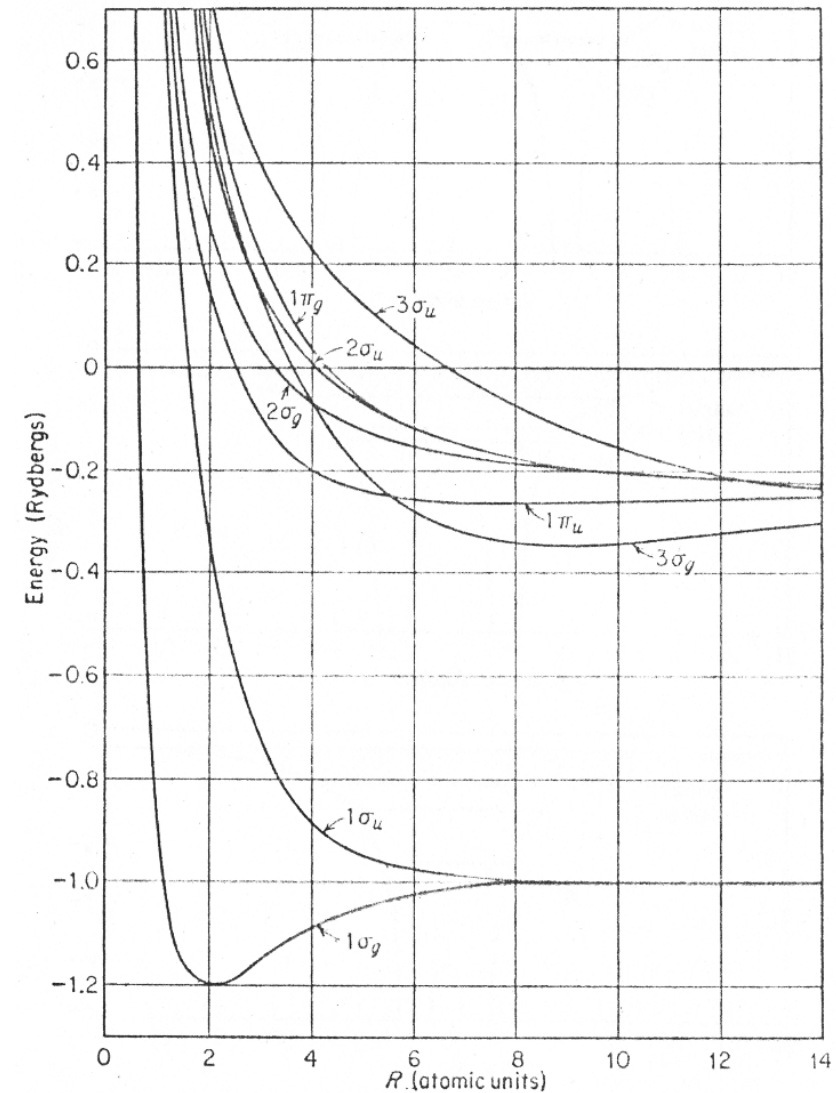
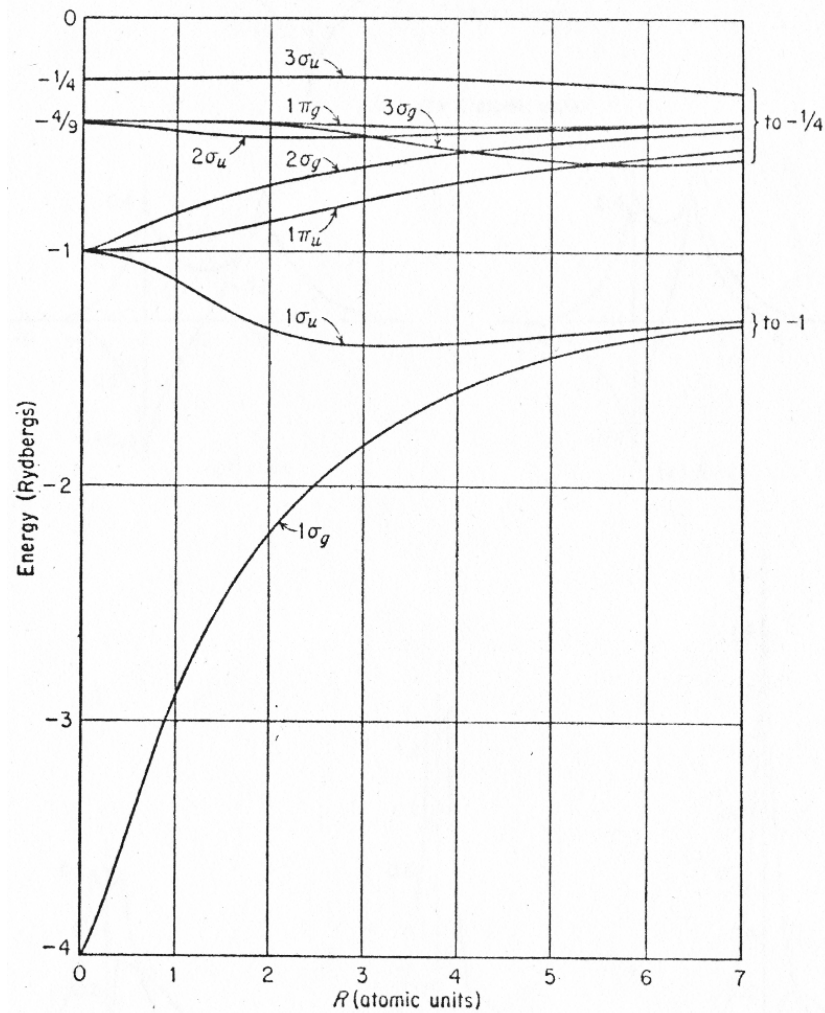
donde A es una constante de separación y $p^2 = -R^2 E/2$. La ecuación de $\Phi(\varphi)$ es simple, pero las de $\Xi(\xi)$ y $H(\eta)$ son bastante complejas y deben ser resueltas mediante un cuidadoso cálculo numérico. En 1965 Wind publicó una solución precisa de ambas ecuaciones para el estado fundamental de la molécula H_2^+ . De acuerdo con sus resultados, $U_e = -0.6026342$ hartree, y $R_e = 2.0000$ bohr.

Las soluciones de la ecuación electrónica del H_2^+ se denominan orbitales moleculares por similitud con el nombre usado para las funciones de onda del átomo hidrogenoide. En la gráfica vemos los orbitales moleculares $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$ del H_2^+ representados a lo largo de la línea intermolecular para varias distancias internucleares.



A grandes distancias $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$ aparecen como la suma y la resta de sendos orbitales $1s$ hidrogenoides. En el límite $R = 0$, $1\sigma_g$ tiende a $1s(\text{He}^+)$, mientras que $1\sigma_u$ tiende a $2p_z(\text{He}^+)$.

Energía electrónica pura (izquierda) y potencial nuclear (derecha) de los primeros orbitales moleculares. La escala de energía emplea Rydbergs ($1 \text{ Rydberg} = 1/2 \text{ hartree}$).



Solución aproximada LCAO: Aunque conocemos la solución exacta a la ecuación electrónica del H_2^+ , vamos a examinar una solución aproximada que se basa en formar los orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos. Este método LCAO sirve de punto de partida para el tratamiento de moléculas arbitrarias.

En el tratamiento LCAO más simple posible del H_2^+ comenzamos con sendos orbitales atómicos (AO) $1s_0$ centrados cada uno en un núcleo:

$$\chi_A \equiv a = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r_A}, \quad \chi_B \equiv b = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r_B}. \quad (44)$$

Ambos AO se suman y restan para producir orbitales moleculares (MO) de la simetría apropiada:

$$\sigma_g = \{2(1 + S)\}^{-1/2} (a + b), \quad \sigma_u = \{2(1 - S)\}^{-1/2} (a - b), \quad (45)$$

donde $S = \langle a|b \rangle$. Estos MO están normalizados y son mutuamente ortogonales. El método de variaciones lineal establece que los valores esperados de $\hat{H}_{el}$ para ambos MO proporcionan un límite superior para la energía de los dos primeros estados electrónicos moleculares. Obtenemos:

$$E(\sigma_g) = \frac{\langle a|\hat{T}|a \rangle + \langle a|\hat{T}|b \rangle - \langle a|\frac{1}{r_A}|a \rangle - \langle a|\frac{1}{r_B}|a \rangle - 2 \langle a|\frac{1}{r_A}|b \rangle}{1 + S} + \frac{1}{R}, \quad (46)$$

$$E(\sigma_u) = \frac{\langle a|\hat{T}|a \rangle - \langle a|\hat{T}|b \rangle - \langle a|\frac{1}{r_A}|a \rangle - \langle a|\frac{1}{r_B}|a \rangle + 2 \langle a|\frac{1}{r_A}|b \rangle}{1 - S} + \frac{1}{R}, \quad (47)$$

donde hemos tenido en cuenta que $\langle a|\hat{T}|a\rangle = \langle b|\hat{T}|b\rangle$, $\langle a|\frac{1}{r_A}|a\rangle = \langle b|\frac{1}{r_B}|b\rangle$, etc. Algunas de éstas integrales involucran funciones y operadores de un sólo centro y son, por lo tanto, monocéntricas, mientras que otras integrales son bicéntricas. Ambos tipos se realizan fácilmente eligiendo un sistema de coordenadas apropiado: coordenadas esféricas polares para las monocéntricas y elípticas homofocales para las bicéntricas.

Veamos, como ejemplo, el cálculo del solapamiento bicéntrico:

$$\begin{aligned}
 S = \langle a|b\rangle &= \frac{\zeta^3}{\pi} \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-\zeta(\xi+\eta)R/2} e^{-\zeta(\xi-\eta)R/2} \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \\
 &= \frac{R^3 \zeta^3}{4} \left\{ \int_1^\infty e^{-R\zeta\xi} \xi^2 d\xi \int_{-1}^1 d\eta - \int_1^\infty e^{-R\zeta\xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta^2 d\eta \right\} = \dots \\
 &= e^{-R\zeta} \left(1 + R\zeta + \frac{1}{3} R^2 \zeta^2 \right)
 \end{aligned} \tag{48}$$

donde hemos tenido en cuenta que $2r_A = R(\xi + \eta)$, $2r_B = R(\xi - \eta)$, y que el elemento de volumen en coordenadas homofocales es $d\tau = (R/2)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$. También nos hemos servido de la integral auxiliar

$$A_k(a) = \int_1^\infty x^k e^{-ax} dx = \frac{k!}{a^{k+1}} e^{-a} \sum_{i=0}^k \frac{a^i}{i!}. \tag{49}$$

Veamos el resultado de las diferentes integrales que necesitamos:

$$T_{aa} = \langle a | \hat{T} | a \rangle = \langle b | \hat{T} | b \rangle = \zeta^2/2, \quad (50)$$

$$T_{ab} = \langle a | \hat{T} | b \rangle = \frac{\zeta^2}{2} e^{-R\zeta} \left(1 + R\zeta - \frac{1}{3} R^2 \zeta^2 \right), \quad (51)$$

$$V_{aa}^A = \langle a | -r_A^{-1} | a \rangle = \langle b | -r_B^{-1} | b \rangle = -\zeta, \quad (52)$$

$$V_{aa}^B = \langle a | -r_B^{-1} | a \rangle = \langle b | -r_A^{-1} | b \rangle = -\zeta \left[\frac{1}{R\zeta} - e^{-2R\zeta} (1 + 1/R\zeta) \right], \quad (53)$$

$$V_{ab}^B = \langle a | -r_A^{-1} | b \rangle = \langle a | -r_B^{-1} | b \rangle = -\zeta e^{-R\zeta} (1 + R\zeta), \quad (54)$$

$$S = \langle a | b \rangle = e^{-R\zeta} \left(1 + R\zeta + \frac{1}{3} R^2 \zeta^2 \right). \quad (55)$$

La energía de los dos primeros estados electrónicos de la molécula resulta:

$$E(\sigma_g) = \zeta^2 F_1(R\zeta) + \zeta F_2(R\zeta) + \frac{1}{R}, \quad (56)$$

$$F_1(w) = \frac{1}{2} \frac{1 + e^{-w} (1 + w - w^2/3)}{1 + e^{-w} (1 + w + w^2/3)}, \quad (57)$$

$$F_2(w) = - \frac{(1+1/w) - e^{-2w} (1+1/w) + 2e^{-w} (1+w)}{1 + e^{-w} (1 + w + w^2/3)}, \quad (58)$$

y

$$E(\sigma_u) = \zeta^2 F_3(R\zeta) + \zeta F_4(R\zeta) + \frac{1}{R}, \quad (59)$$

$$F_3(w) = \frac{1}{2} \frac{1 - e^{-w}(1 + w - w^2/3)}{1 - e^{-w}(1 + w + w^2/3)}, \quad (60)$$

$$F_4(w) = -\frac{(1+1/w) - e^{-2w}(1+1/w) - 2e^{-w}(1+w)}{1 - e^{-w}(1 + w + w^2/3)}, \quad (61)$$

Podemos utilizar estas expresiones de dos maneras diferentes:

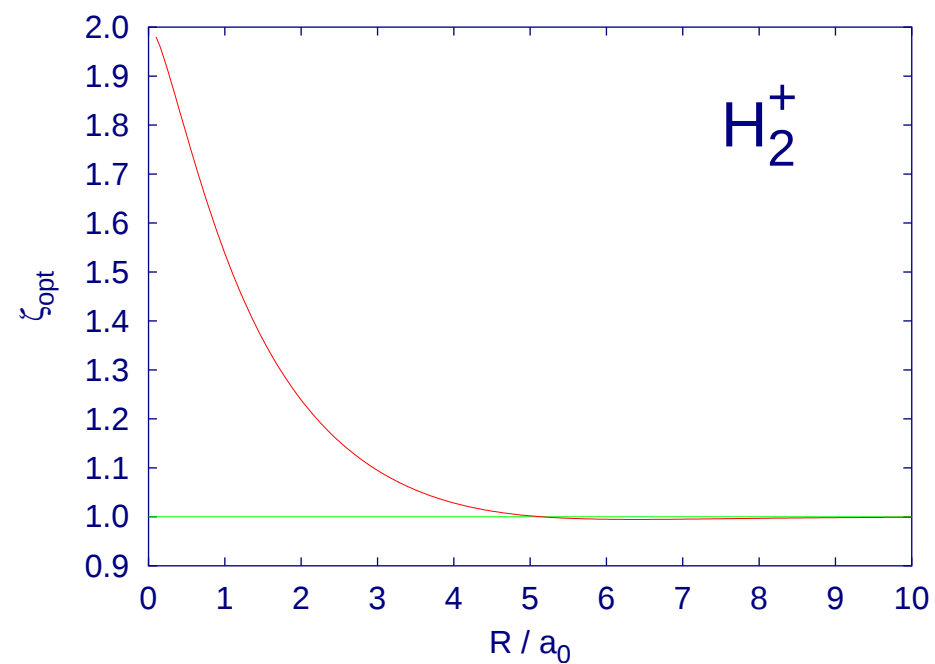
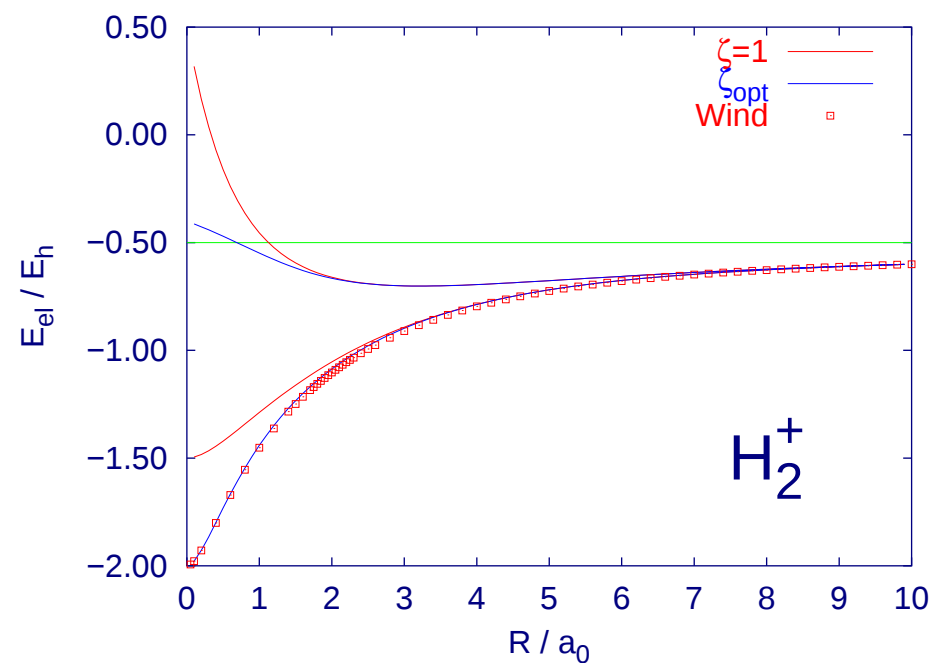
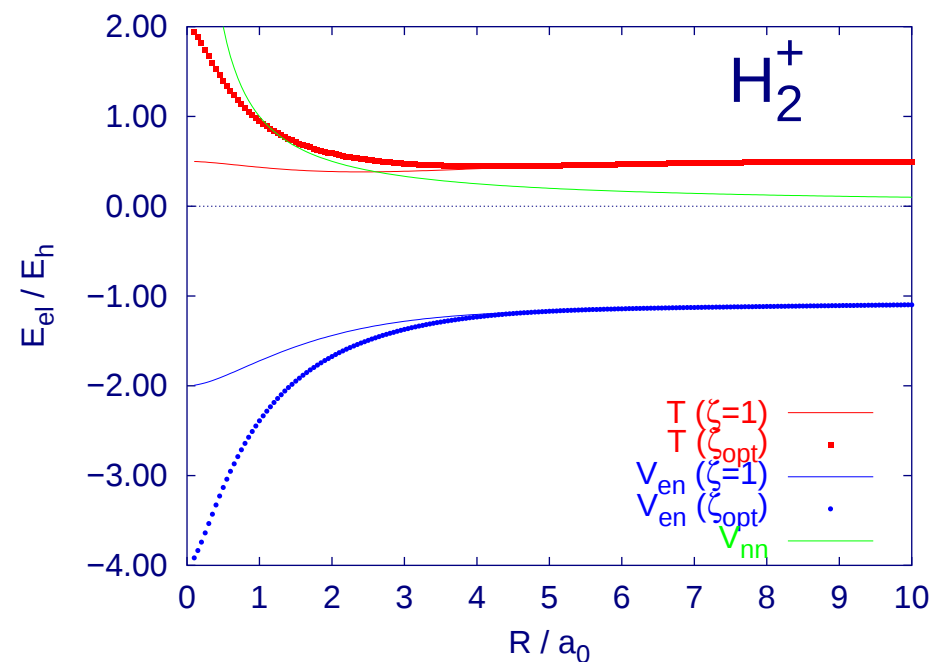
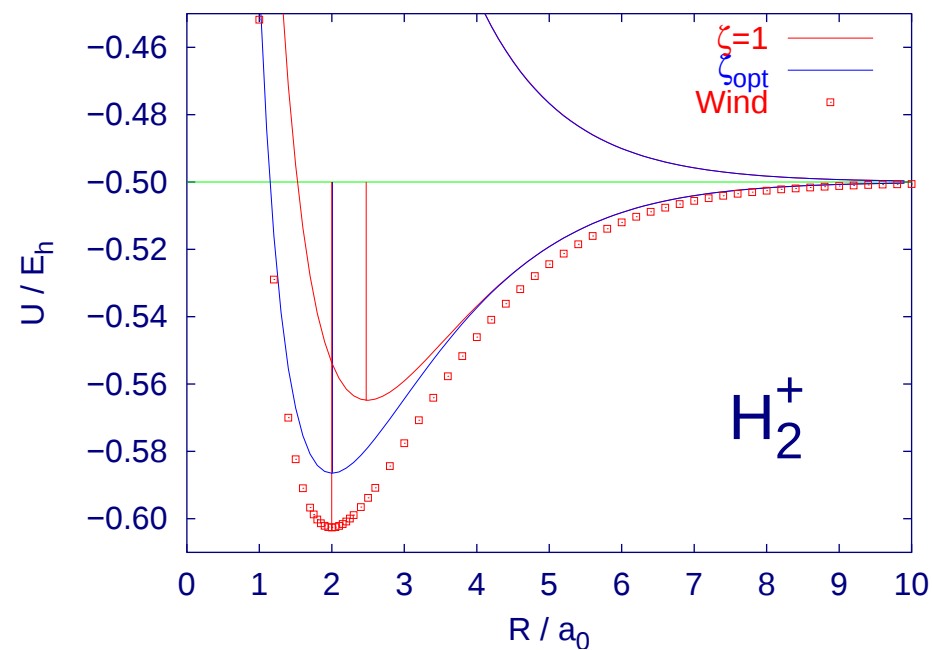
1. fijar un valor de ζ a todas las distancias. Usaremos $\zeta = 1$ para que sea correcto el límite de disociación.
2. utilizar ζ como parámetro variacional y optimizarlo minimizando la energía a cada distancia internuclear e independientemente para cada estado electrónico.

El resultado de ambas estrategias se presenta en la tabla y figuras siguientes, comparado con la solución exacta de Wind. Vemos que:

- Con ζ fijo **no** es posible representar correctamente los dos límites ($R \rightarrow 0$ y $R \rightarrow \infty$) simultáneamente, pero sí se logra si optimizamos ζ por separado para cada distancia.
- El pronóstico de R_e , U_e y ν_e mejora considerablemente al optimizar ζ a cada distancia. De hecho, el pronóstico de R_e es virtualmente exacto. En cambio, el resultado de U_e está aún lejos del valor exacto.

- La interacción V_{en} proporciona la estabilización de la molécula, mientras que tanto T como V_{nn} tienen carácter repulsivo. El efecto de optimizar ζ es contrario en T y en V_{en} : mientras V_{en} disminuye, T aumenta.
- ζ_{opt} varía entre 1 (en el límite $R \rightarrow \infty$) y 2 (cuando $R \rightarrow 0$).
- La optimización no lineal de ζ para cada distancia es una técnica demasiado costosa para ser empleada en moléculas generales.
- Un modo alternativo de obtener libertad variacional es emplear un número más amplio de funciones atómicas en cada centro, y emplear sus coeficientes de mezcla como único parámetro variacional. La optimización de coeficientes da lugar a un sistema lineal. P. ej. podríamos usar STOs $1s_0, 2s_0, 2p_0, \dots$ en cada centro.

	LCAO ($\zeta = 1$)	LCAO (ζ_{opt})	Wind	Expt.
R_e (bohr)	2.474	2.010	1.998	1.988
U_e (hartree)	-0.565058	-0.586386	-0.602529	
D_e (eV)	1.770	2.351	2.790	
D_0 (eV)	1.624	2.222	2.653	2.648
ν_e (cm^{-1})	2367	2069	2205	2321



La molécula H_2 . Vamos a examinar tres modos alternativos de realizar el tratamiento LCAO con base mínima de esta molécula. Es decir, vamos a partir de las mismas dos funciones $a = \chi_A$ y $b = \chi_B$, que ya empleamos en el H_2^+ , y vamos a construir soluciones aproximadas para el estado fundamental.

Método de Heitler-London, que se generaliza a moléculas arbitrarias con el nombre de método de **enlace de valencia** (VB ó GBV).

Los dos orbitales atómicos a y b generan cuatro espinorbitales: $a\alpha, a\beta, b\alpha, b\beta$. Al poblar los espinorbitales con dos electrones obtenemos $\binom{4}{2} = 6$ estados bielectrónicos, que podemos describir mediante otros tantos determinantes de Slater (detS):

estados iónicos			estados covalentes		
detS	M_L	M_S	detS	M_L	M_S
$\ a\alpha(1) a\beta(2)\ $	0	0	$\ a\alpha(1) b\alpha(2)\ $	0	+1
$\ b\alpha(1) b\beta(2)\ $	0	0	$\ a\alpha(1) b\beta(2)\ $	0	0
			$\ a\beta(1) b\alpha(2)\ $	0	0
			$\ a\beta(1) b\beta(2)\ $	0	-1

De acuerdo con las reglas de acoplamiento que estudiamos en la lección anterior, los detS que hemos denominado iónicos dan lugar a dos estados bielectrónicos $^1\Sigma$, en tanto que los cuatro detS covalentes producen un estado $^1\Sigma$ y otro $^3\Sigma$.

La idea de Heitler-London es descartar los detS iónicos, que representan una situación de tipo H⁻-H⁺, y quedarse sólo con los detS covalentes en los que cada átomo aporta uno de los electrones del enlace molecular.

Las reglas del acoplamiento de momentos angulares nos permiten determinar las funciones de onda de los estados ¹Σ y ³Σ. Vamos a determinarlas, sin embargo, de una manera diferente. La función de onda total se puede obtener como producto de una función espacial por una función espinorial. Si exigimos que ambas componentes tengan un carácter simétrico o antisimétrico definido frente al intercambio de los dos electrones, tendremos:

$$\Psi_+ = \overbrace{N_+[a(1)b(2) + b(1)a(2)]}^{\text{F. espacial simétrica}} \times \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}^{\text{F. espinorial antisimétrica}} \quad (62)$$

$$\Psi_- = \underbrace{N_-[a(1)b(2) - b(1)a(2)]}_{\text{F. espacial antisimétrica}} \times \underbrace{\left\{ \begin{array}{c} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{array} \right\}}_{\text{F. espinorial simétrica}} \quad (63)$$

Está claro que Ψ_+ representa el estado ¹Σ, mientras que Ψ_- representa los tres estados del nivel ³Σ.

Dado que el hamiltoniano electrónico carece de operadores que actúen sobre el espín, nos basta considerar la parte espacial de $\Psi_{\pm}$. Vamos a comenzar por normalizarla:

$$\begin{aligned}
 1 &= \langle \Psi_{\pm} | \Psi_{\pm} \rangle = N_{\pm}^2 \langle a(1)b(2) \pm b(1)a(2) | a(1)b(2) \pm b(1)a(2) \rangle \\
 &= N_{\pm}^2 \{ \langle a(1)|a(1) \rangle \langle b(2)|b(2) \rangle + \langle b|b \rangle \langle a|a \rangle \pm \langle a|b \rangle \langle b|a \rangle \pm \langle b|a \rangle \langle a|b \rangle \} \\
 &= N_{\pm}^2 2(1 \pm S^2) \quad \Rightarrow \quad N_{\pm}^2 = \{2(1 \pm S^2)\}^{-1/2},
 \end{aligned} \tag{64}$$

dado que $\langle a|a \rangle = \langle b|b \rangle = 1$ y $\langle a|b \rangle = S$.

La energía electrónica de los estados $\Psi_{\pm}$ será

$$\begin{aligned}
 E_{\pm} &= \langle \Psi_{\pm} | \overbrace{\hat{T}_1}^{\hat{h}_{H1}} - r_{A1}^{-1} - r_{A2}^{-1} - r_{B1}^{-1} + \overbrace{\hat{T}_2}^{\hat{h}_{H2}} - r_{B2}^{-1} + r_{12}^{-1} | \Psi_{\pm} \rangle + \frac{1}{R} \\
 &= \frac{2}{2(1 \pm S^2)} \left\{ \langle ab | \hat{H}'_{el} | ab \rangle \pm \langle ab | \hat{H}'_{el} | ba \rangle \right\} + \frac{1}{R}
 \end{aligned} \tag{65}$$

donde $\hat{h}_H$ es el hamiltoniano que tendría un átomo de hidrógeno (sea A o B) aislado. Por lo tanto:

$$\begin{aligned}
 \langle ab | \hat{H}'_{el} | ab \rangle &= \langle a | \hat{h}_H | a \rangle \langle b | b \rangle + \langle a | a \rangle \langle b | \hat{h}_H | b \rangle + \langle a | -r_{B1}^{-1} | a \rangle \langle b | b \rangle + \langle a | a \rangle \langle b | -r_{A2}^{-1} | b \rangle \\
 &\quad + \langle ab | r_{12}^{-1} | ab \rangle = 2E(1s_H) + 2V_{aa}^B + J_{ab},
 \end{aligned} \tag{66}$$

donde $E(1s_H) = \langle a | \hat{h}_H | a \rangle = \langle b | \hat{h}_H | b \rangle$ es la energía de un átomo de hidrógeno aislado.

Similarmente,

$$\begin{aligned}\langle ab|\hat{H}'_{el}|ba\rangle &= \langle a|\hat{h}_H|b\rangle \langle b|a\rangle + \langle a|b\rangle \langle b|\hat{h}_H|a\rangle + \langle a|-r_{B1}^{-1}|b\rangle \langle b|a\rangle + \langle a|b\rangle \langle b|-r_{A2}^{-1}|a\rangle \\ &+ \langle ab|r_{12}^{-1}|ba\rangle = 2S^2 E(1s_H) + 2SV_{ab}^B + K_{ab},\end{aligned}\quad (67)$$

donde hemos tenido en cuenta que $|a\rangle$ y $|b\rangle$ representan el estado fundamental de sendos átomos de hidrógeno aislados y son, por lo tanto, funciones propias de $\hat{h}_H$ con valor propio $E(1s_H)$.

Finalmente, podemos escribir

$$E_{\pm} = 2E(1s_H) + \frac{H_0 \pm H_1}{1 \pm S^2} + \frac{1}{R}, \quad (68)$$

donde

$$E(1s_H) = T_{aa} + V_{aa}^A, \quad H_0 = 2V_{aa}^B + J_{ab}, \quad H_1 = 2SV_{ab}^B + K_{ab}. \quad (69)$$

Todas las integrales monoelectrónicas (S , T_{aa} , V_{aa}^A , T_{ab} , V_{aa}^B y V_{ab}^B) nos han aparecido ya al examinar la molécula H₂⁺. Son nuevas las integrales bielectrónicas de coulomb, J_{ab} , y cambio, K_{ab} :

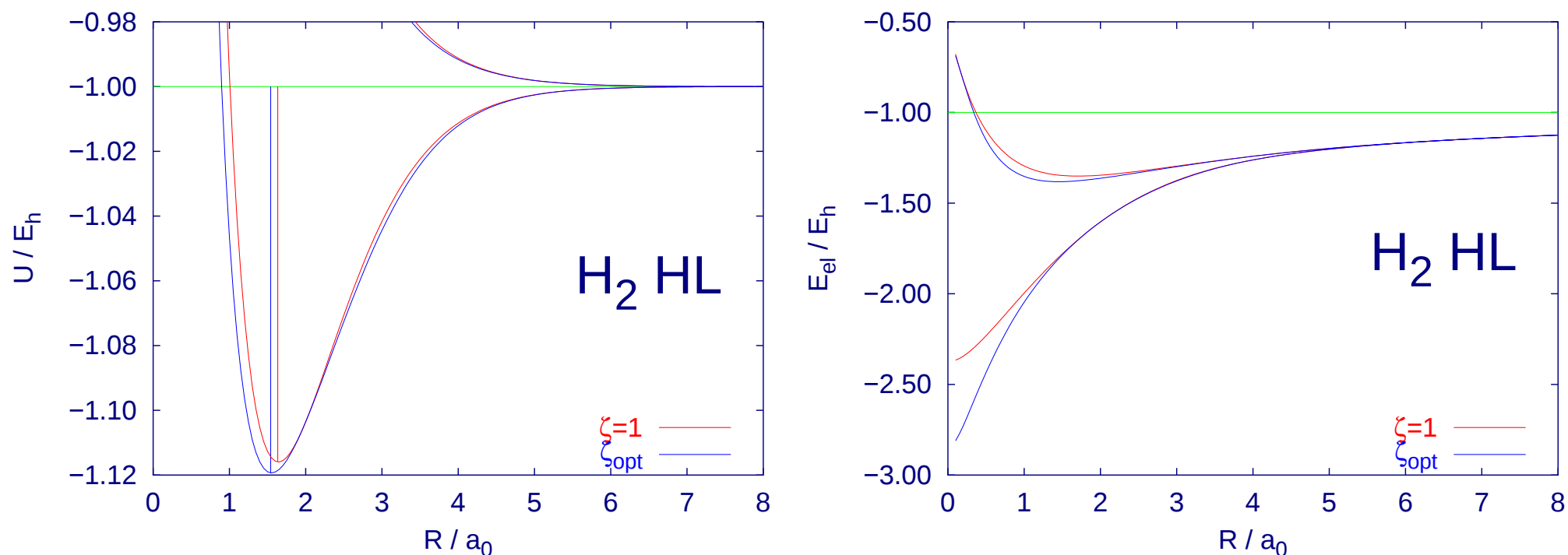
$$J_{ab} = \zeta \left\{ \frac{1}{w} - e^{-2w} \left(\frac{1}{w} + \frac{11}{8} + \frac{3w}{4} + \frac{w^2}{6} \right) \right\}, \quad (70)$$

$$\begin{aligned}K_{ab} &= \frac{\zeta}{2} \left\{ e^{-2w} \left(\frac{25}{8} - \frac{23w}{4} - 3w^2 - \frac{w^3}{3} \right) + \frac{6}{w} \left[S^2(\gamma + \ln w) - S'^2 E_1(4w) + 2SS' E_1(2w) \right] \right\}, \\ &\quad \text{con} \quad S' = e^w(1 - w + w^2/3),\end{aligned}\quad (71)$$

donde $w = \zeta R$, $\gamma = 0.57721\ 56649\ 01532\ 86060\ 65120\ 90082\ 40243\dots$ es la **constante de Euler**, y $E_1(x)$ es una de las variantes de la **integral exponencial**:

$$E_1(x) = \int_1^\infty \frac{e^{-tx}}{t} dt, \quad E_i(-w) = \int_{-w}^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt, \quad E_i(-w) = -E_1(w). \quad (72)$$

Figuras: Potencial nuclear (izquierda) y energía electrónica pura (derecha) obtenidas en el cálculo Heitler-London con $\zeta = 1$ y optimizando ζ para cada distancia internuclear.



Método de Mulliken-Hund, también conocido como método de Orbitales Moleculares (MO).

El método parte de una idea bien distinta. Los orbitales atómicos de cada centro se combinan para formar orbitales moleculares de la simetría apropiada. Los orbitales moleculares se pueblan con electrones para dar lugar a una configuración electrónica, que se describirá mediante un detS o unos pocos detS definidos por las reglas del acoplamiento Russell-Saunders.

En el caso de la molécula H₂ con base mínima, podemos formar dos orbitales moleculares (MO):

$$\sigma_g = \{2(1 + S)\}^{-1/2}(a + b), \quad \sigma_u = \{2(1 - S)\}^{-1/2}(a - b), \quad (73)$$

donde $S = \langle a|b \rangle$. Los MOs σ_g y σ_u están normalizados y son ortogonales: $\langle \sigma_g | \sigma_u \rangle = 0$. Además, teniendo en cuenta la solución de la molécula H₂⁺, podemos esperar que σ_g sea de menor energía que σ_u . Por lo tanto, podemos esperar la siguiente ordenación de configuraciones electrónicas:

$$\sigma_g^2 < \sigma_g^1 \sigma_u^1 < \sigma_u^2. \quad (74)$$

Cabe esperar, por lo tanto, que el estado fundamental sea:

$$|\sigma_g^2 - {}^1\Sigma_g^+\rangle = \Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g\alpha(1) & \sigma_g\alpha(2) \\ \sigma_g\beta(1) & \sigma_g\beta(2) \end{vmatrix} = \sigma_g(1)\sigma_g(2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (75)$$

El cálculo de la energía se simplifica, de nuevo, si tenemos en cuenta que el hamiltoniano electrónico

no afecta al espín y que la función espinorial está normalizada. Por lo tanto,

$$\begin{aligned}
 E_+ &= \langle \Phi_+ | \overbrace{\hat{T}_1 - r_{A1}^{-1} - r_{B1}^{-1}}^{\hat{h}_1} + \overbrace{\hat{T}_2 - r_{A2}^{-1} - r_{B2}^{-1}}^{\hat{h}_2} + r_{12}^{-1} | \Phi_+ \rangle + \frac{1}{R} \\
 &= \langle \sigma_g | \hat{h}_1 | \sigma_g \rangle \langle \sigma_g | \sigma_g \rangle + \langle \sigma_g | \sigma_g \rangle \langle \sigma_g | \hat{h}_2 | \sigma_g \rangle + \langle \sigma_g(1) \sigma_g(2) | r_{12}^{-1} | \sigma_g(1) \sigma_g(2) \rangle + \frac{1}{R} \\
 &= \frac{2}{2(1+S)} \langle a+b | \hat{T} - r_A^{-1} - r_B^{-1} | a+b \rangle + \frac{1}{4(1+S)^2} \langle (a+b)(a+b) | r_{12}^{-1} | (a+b)(a+b) \rangle + \frac{1}{R},
 \end{aligned} \tag{76}$$

donde hemos tenido en cuenta la equivalencia entre los operadores $\hat{h}_1$ y $\hat{h}_2$. Las integrales monoeléctricas se procesan fácilmente, pero las bielectrónicas requieren alguna discusión.

Veamos, por de pronto, todas las que aparecen:

r_{12}^{-1}	$ aa\rangle$	$ ab\rangle$	$ ba\rangle$	$ bb\rangle$
$\langle aa $	J_{aa}	I_{aaab}	I_{aaab}	I_{aaab}
$\langle ab $	I_{aaab}	J_{ab}	K_{ab}	I_{aaab}
$\langle ba $	I_{aaab}	K_{ab}	J_{ab}	I_{aaab}
$\langle bb $	I_{aaab}	I_{aaab}	I_{aaab}	J_{aa}

(77)

donde hemos tenido en cuenta que el operador es hermítico, que los dos electrones implicados son equivalentes, lo mismo que los dos centros, y que estamos tratando con funciones reales. Así,

por ejemplo, $J_{ab} = \langle ab|r_{12}^{-1}|ab\rangle = J_{ba}$ debido a la simetría de intercambiar los electrones 1 y 2. Quizás la simetría más complicada de ver sea $\langle a(1)a(2)|r_{12}^{-1}|b(1)b(2)\rangle = \langle ab|r_{12}^{-1}|ba\rangle = K_{ab}$, que es consecuencia de que $a^*(2)b(2) = b^*(2)a(2)$ debido a que las funciones a y b son reales. La expresión final de la energía es

$$E_+ = \frac{2}{1+S} \left\{ T_{aa} + V_{aa}^A + T_{ab} + V_{aa}^B + 2V_{ab}^B \right\} + \frac{1}{2(1+S)^2} \{ J_{aa} + J_{ab} + 2K_{ab} + 4I_{aaab} \}. \quad (78)$$

Con muy poco esfuerzo adicional podemos obtener la energía del estado

$$|\sigma_u^2 - {}^1\Sigma_g^+\rangle = \Phi_- = \|\sigma_u\alpha(1) \sigma_u\beta(2)\| = \sigma_u(1)\sigma_u(2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha), \quad (79)$$

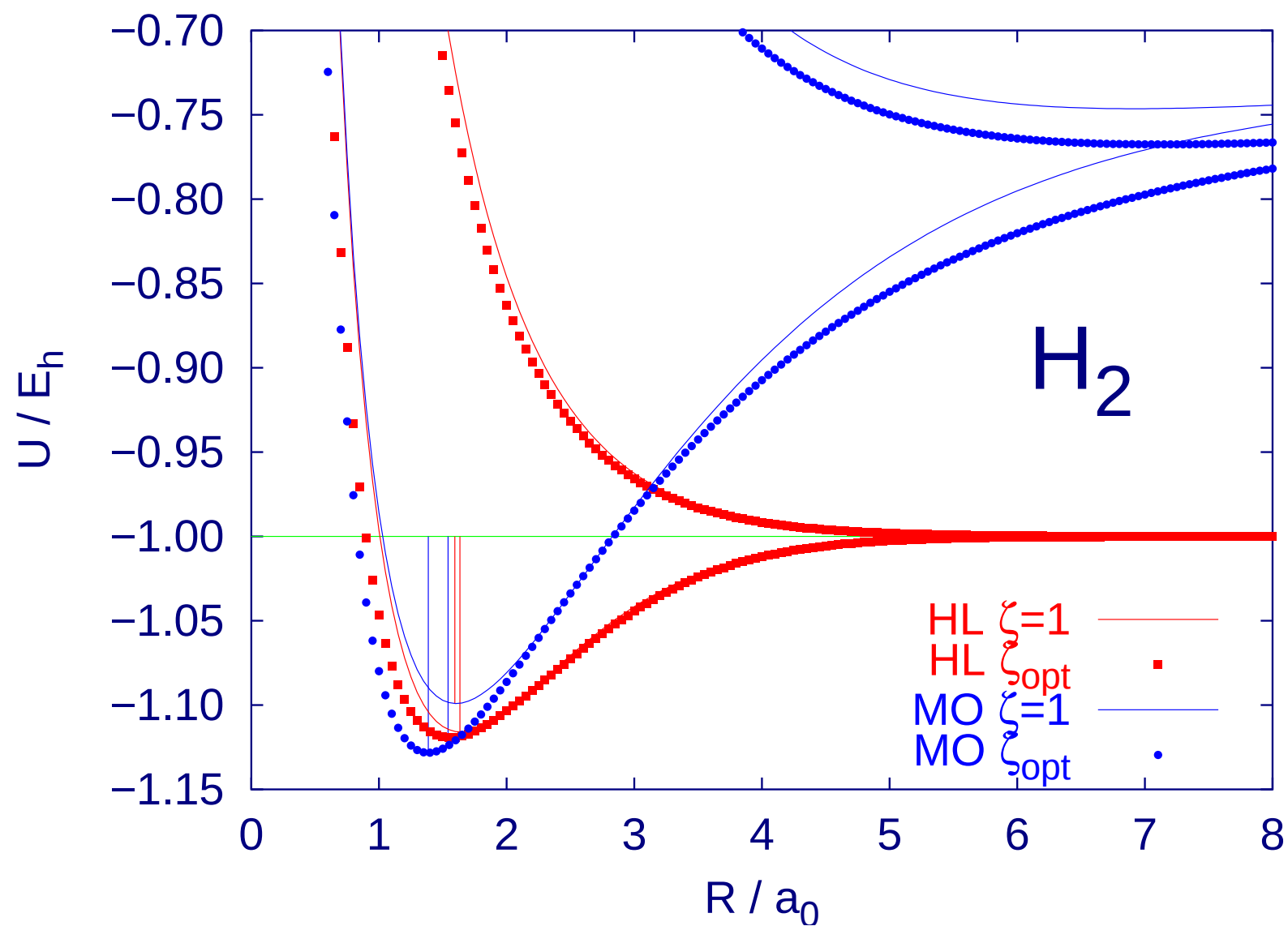
que resulta ser

$$E_- = \frac{2}{1-S} \left\{ T_{aa} + V_{aa}^A - T_{ab} + V_{aa}^B - 2V_{ab}^B \right\} + \frac{1}{2(1-S)^2} \{ J_{aa} + J_{ab} + 2K_{ab} - 4I_{aaab} \}. \quad (80)$$

Todas las integrales de las funciones a y b han aparecido ya anteriormente excepto

$$J_{aa} = \langle aa|r_{12}^{-1}|aa\rangle = \frac{5}{8}\zeta \quad (81)$$

$$\text{y } I_{aaab} = \langle aa|r_{12}^{-1}|ab\rangle = \zeta \left\{ e^{-w} \left(w + \frac{1}{8} + \frac{5}{16w} \right) - e^{-3w} \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{16w} \right) \right\}. \quad (82)$$

Figura: Potencial nuclear Heitler-London (HL) y Mulliken-Hund (MO) del H_2 .

La comparación entre los potenciales nucleares HL y MO nos ofrece varios aspectos muy interesantes:

- El estado fundamental es un singlete: $^1\Sigma$ en el cálculo HL, y $\sigma_g^2 - ^1\Sigma_g$ en MO. Se trata de un estado enlazante con distancia de equilibrio en torno a $R_e = 1.4 \text{ \AA}$ y energía mínima sobre $U_e = -1.12 \text{ hartree}$.
- Los cálculos HL y MO ofrecen una solución parecida en la región de equilibrio. En un sentido puramente variacional, HL pronostica un energía menor que MO si $\zeta = 1$ permanentemente, pero la optimización de ζ es más eficaz en MO y, por lo tanto, el cálculo MO(ζ_{opt}) es el que predice un valor menor para U_e .
- HL pronostica correctamente la disociación de la molécula en sendos átomos de H ($U \rightarrow 2E(1s_H) = -1 \text{ hartree}$). MO, por el contrario, se equivoca drásticamente en la disociación. La razón de este error es muy clara si analizamos la estructura de la función de onda MO:

$$|\sigma_g^2 - ^1\Sigma_g\rangle = \dots = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \underbrace{a(1)a(2)+b(1)b(2)}_{\text{conf. iónicas}} + \underbrace{a(1)b(2)+b(1)a(2)}_{\text{conf. covalentes}} \right\} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha). \quad (83)$$

Tanto en HL como en MO, el peso de las configuraciones *iónicas* y *covalentes* está fijado rígidamente de antemano. Mientras en HL sólo se tienen en cuenta las configuraciones covalentes, en MO se contemplan equivalentemente unas y otras. El resultado es que, en el límite de disociación, HL es la solución correcta y MO es totalmente inapropiada.

Método de Interacción de Configuraciones (CI),

En un cálculo CI, varias funciones multielectrónicas que provienen de diferentes configuraciones se combinan linealmente para producir una función multielectrónica mejorada. Se trata, en esencia, de un cálculo variacional lineal en el que la base son funciones multielectrónicas.

En nuestro caso, podemos realizar el cálculo CI a partir de la solución de Mulliken-Hund o a partir de la solución Heitler-London. Ambas perspectivas conducen finalmente al mismo resultado.

En el cálculo HL aparecen las configuraciones covalentes $a^1b^1-^1\Sigma$ y $a^1b^1-^3\Sigma$, además de las iónicas $a^2-^1\Sigma$ y $b^2-^1\Sigma$. Singletes y tripletes no se pueden mezclar, debido a la simetría, pero hay tres $^1\Sigma$ que se pueden combinar linealmente para producir un estado fundamental mejorado.

En el cálculo MO, en cambio, disponemos de las siguientes configuraciones y estados: $\sigma_g^2-^1\Sigma_g^+$, $\sigma_u^2-^1\Sigma_g^+$, $\sigma_g^1\sigma_u^1-^1\Sigma_u$, y $\sigma_g^1\sigma_u^1-^3\Sigma_u$. Puesto que la simetría debe preservarse, el cálculo CI sólo puede mezclar los dos estados $^1\Sigma_g^+$ que provienen de las configuraciones σ_g^2 y σ_u^2 . Por lo tanto, debemos construir y diagonalizar la matriz del operador de Hamilton electrónico en esta base (ortonormal) de dos funciones:

$\hat{H}_{el}$	$ \sigma_g^2-^1\Sigma_g^+\rangle$	$ \sigma_u^2-^1\Sigma_g^+\rangle$	$\hat{1}$	$ \sigma_g^2-^1\Sigma_g^+\rangle$	$ \sigma_u^2-^1\Sigma_g^+\rangle$	(84)
$\langle\sigma_g^2-^1\Sigma_g^+ $	H_{11}	H_{12}	$\langle\sigma_g^2-^1\Sigma_g^+ $	1	0	
$\langle\sigma_u^2-^1\Sigma_g^+ $	H_{12}	H_{22}	$\langle\sigma_u^2-^1\Sigma_g^+ $	0	1	

Los elementos diagonales H_{11} y H_{22} ya han sido calculados anteriormente, y sus expresiones aparecen en las ecuaciones 78 y 80. El elemento no diagonal será

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= \langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + r_{12}^{-1} + \frac{1}{R} | \sigma_u(1)\sigma_u(2) \rangle \\
 &= \langle \sigma_g | \hat{h}_1 | \sigma_u \rangle \langle \sigma_g | \sigma_u \rangle + \langle \sigma_g | \hat{h}_2 | \sigma_u \rangle \langle \sigma_g | \sigma_u \rangle + \langle \sigma_g \sigma_g | r_{12}^{-1} | \sigma_u \sigma_u \rangle + \frac{1}{R} \langle \sigma_g | \sigma_u \rangle^2 \\
 &= \frac{1}{4(1+S)(1-S)} \langle (a+b)(a+b) | r_{12}^{-1} | (a-b)(a-b) \rangle = \dots = \frac{J_{aa} - J_{ab}}{2(1-S^2)},
 \end{aligned} \tag{85}$$

donde hemos tenido en cuenta que los orbitales moleculares σ_g y σ_u son ortonormales, y hemos realizado un análisis de las integrales bielectrónicas similar al que realizamos en la ecuación 77.

La energía y función de onda CI se obtienen resolviendo la ecuación secular:

$$\underline{\underline{\text{HC}}} = \underline{\underline{\text{CE}}} \quad \Rightarrow \quad \begin{vmatrix} H_{11}-\lambda & H_{12} \\ H_{12} & H_{22}-\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - \lambda \underbrace{(H_{11}+H_{22})}_t + \underbrace{(H_{11}H_{22}-H_{12}^2)}_d = 0, \tag{86}$$

de donde

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(t \pm \sqrt{t^2 - 4d} \right), \quad c_1 = \left\{ 1 + \left(\frac{H_{11}-\lambda}{H_{12}} \right)^2 \right\}^{-1/2}, \quad c_2 = -\frac{H_{11}-\lambda}{H_{12}} c_1. \tag{87}$$

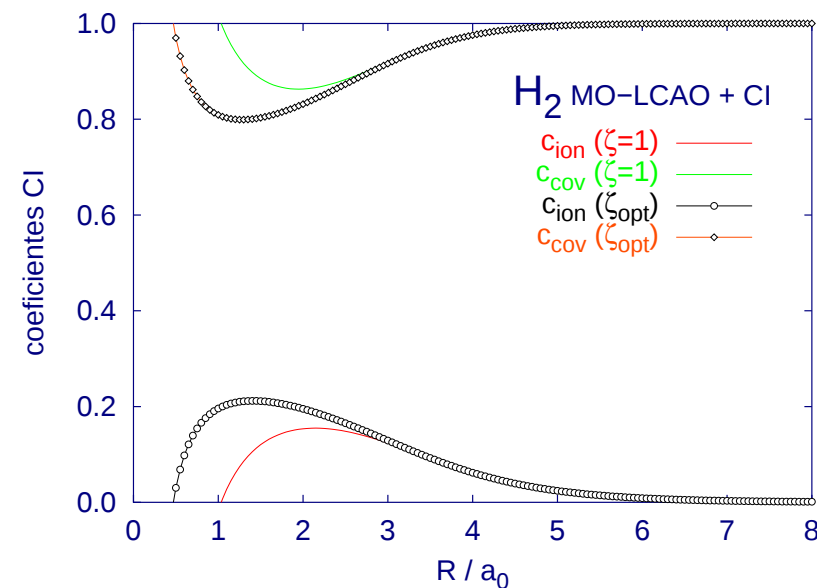
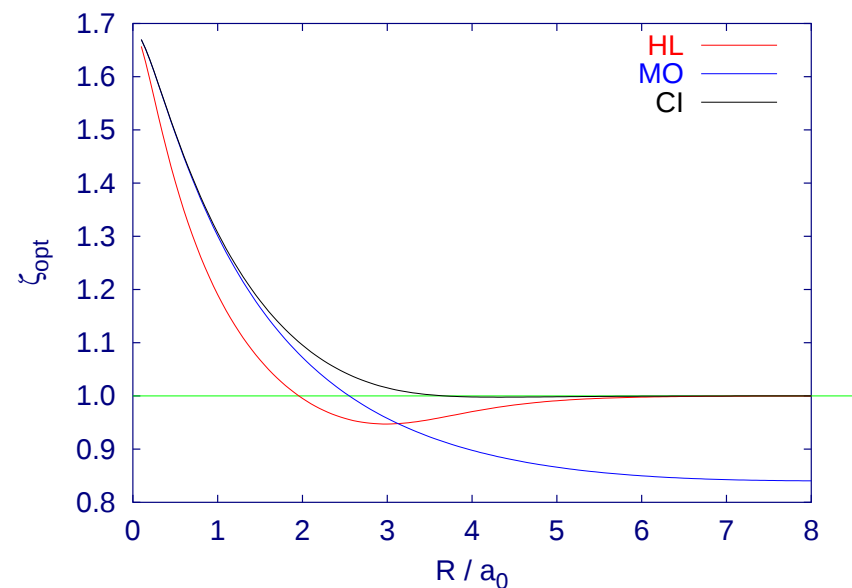
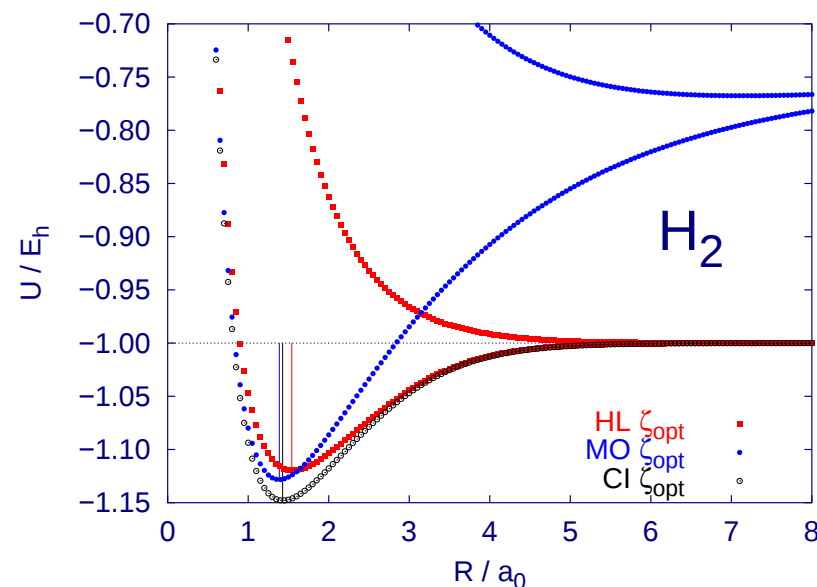
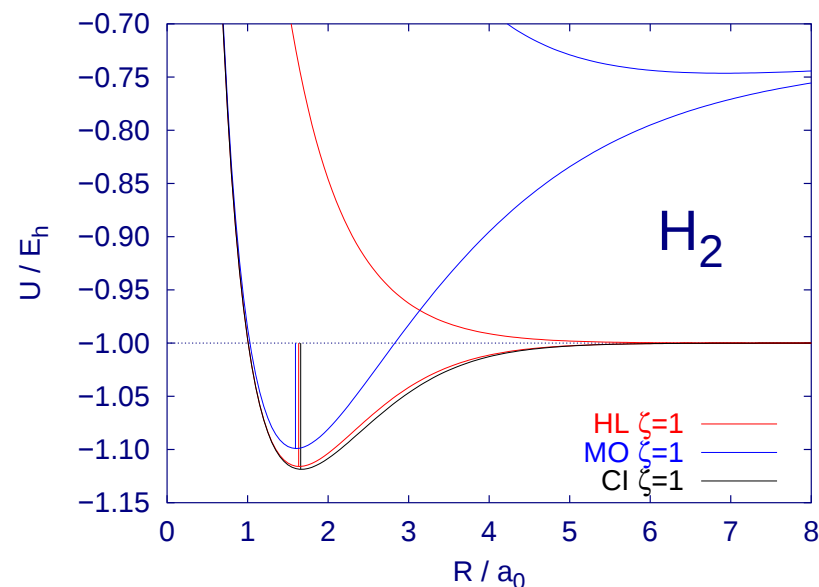
En la tabla y en las figuras siguientes podemos ver los resultados del cálculo CI en comparación con

los HL y MO anteriores.

- El cálculo MO-LCAO+CI recupera el comportamiento correcto en el límite de disociación, y se parece mucho en sus propiedades al cálculo HL en tanto que se mantenga $\zeta = 1$. Si se permite la optimización de ζ , el cálculo CI es claramente el mejor.
- El cálculo CI con optimización de ζ pronostica una distancia de equilibrio y una frecuencia de vibración que concuerdan bien con el experimento. La energía de disociación, en cambio, muestra aún un error apreciable, unos 0.7 eV. Esto se debe a que la base de cálculo (una única función $1s$ en cada centro) es insuficiente.
- El peso de la componente covalente domina la función de onda CI. La componente iónica alcanza su mayor contribución a distancias cercanas a la geometría de equilibrio.

		$\zeta = 1$			Optimizando ζ a cada R		
	Exptal.	HL	MO	CI	HL	MO	CI
R_e (bohr)	1.4011	1.634	1.595	1.660	1.542	1.386	1.428
D_e (eV)	4.746	3.151	2.695	3.223	3.249	3.498	4.034
D_0 (eV)	—	2.918	2.438	3.001	3.023	3.204	3.764
ν_e (cm^{-1})	4401	3768	4138	3577	3650	4744	4362
U_e (hartree)	—	-1.115811	-1.099022	-1.118432	-1.119409	-1.128563	-1.148256

Arriba: Potencial nuclear para $\zeta = 1$ y ζ optimizado en los cálculos HL, MO y CI.



Abajo: ζ_{opt} (izda.) y coef. de las componentes iónica y covalente en la función de onda CI (dcha.).

El método MO-LCAO+CI como instrumento de cálculo. El

procedimiento MO-LCAO general consiste en los siguientes pasos. En primer lugar, un estado del sistema se asocia a una determinada configuración electrónica, de modo que su función de onda consiste en uno o unos pocos determinantes de Slater (detS). Por ejemplo, el estado fundamental de la molécula H_2 será:

$$1\sigma_g^2 - ^1\Sigma_g^+ : \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\sigma_g\alpha(\mathbf{1}) & 1\sigma_g\alpha(\mathbf{2}) \\ 1\sigma_g\beta(\mathbf{1}) & 1\sigma_g\beta(\mathbf{2}) \end{vmatrix}, \quad (88)$$

donde $\mathbf{1}$ y $\mathbf{2}$ representan los electrones, y $1\sigma_g$ es un orbital molecular con $l = m_l = 0$. De la construcción de la función de onda de una configuración cualquiera se ocupa la *teoría de multipletes*, que ya estudiamos en los átomos.

En segundo lugar, los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de una colección de funciones de base situadas en cada uno de los centros atómicos:

$$\psi_{ilm} = \sum_k c_{ki} \chi_k(r_K) Y_{lm}(\theta_K, \varphi_K), \quad (89)$$

donde K designa el núcleo de la función de base k -ésima, $(r_K, \theta_K, \varphi_K)$ son las coordenadas del electrón respecto de este núcleo, e $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ es un armónico esférico.

Los c_{ki} son coeficientes variacionales, y se eligen con la condición de hacer mínima la energía de la molécula. El proceso de minimizar la energía del estado multielectrónico, manteniendo ortonormales

los orbitales moleculares, da lugar a las **ecuaciones de Fock**:

$$\hat{F}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad \Rightarrow \quad \underline{\underline{F}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{E}}, \quad (90)$$

donde $F_{jk} = \langle \chi_j | \hat{F}_i | \chi_k \rangle$ y $S_{jk} = \langle \chi_j | \chi_k \rangle$ son los elementos genéricos de las matrices de Fock, $\underline{\underline{F}}$, y solapamiento, $\underline{\underline{S}}$, respectivamente. $\underline{\underline{C}}$ es la matriz de los coeficientes variacionales. Cada orbital ψ_i está asociado a una **energía orbital** ε_i , que *se puede interpretar como la energía de un electrón situado en el orbital, como consecuencia de su interacción con todos los restantes electrones y con todos los núcleos de la molécula*. La matriz diagonal $\underline{\underline{E}}$ contiene las energías orbitales en su diagonal principal. La resolución de las ecuaciones de Fock debe hacerse en forma iterativa, debido a que el operador de Fock depende de los propios orbitales moleculares que se tratan de obtener. Por ello, se dice que la resolución de las ecuaciones de Fock es un proceso **autoconsistente**.

Actualmente, los cálculos moleculares están dominados por el uso de funciones de base de tipo Gaussiano (GTO):

$$\textbf{GTO: } \chi_k(r) = N_k r^{n_k-1} e^{-\zeta_k r^2}, \quad \text{típicamente } n_k - 1 = l. \quad (91)$$

Estos GTO tienen un comportamiento físicamente erróneo tanto en la posición de los núcleos como a distancias muy alejadas de los mismos. Sin embargo, esta desventaja física se ve compensada por la conveniencia computacional de que las integrales moleculares a que dan lugar los GTO son sencillas de resolver y se conocen algoritmos muy eficientes para calcularlas.

Desde un punto de vista físico sería preferible el empleo de funciones de tipo exponencial (STO),

con dependencias como $e^{-\zeta r}$. Sin embargo, las integrales moleculares con STO son mucho más complejas y, en algunos casos, no se conocen fórmulas analíticas finitas.

El pobre comportamiento de los GTO en las proximidades de los núcleos se compensa aumentando el número de funciones de base. Esto tiene el inconveniente de aumentar el tamaño de la matriz de Fock y, con ello, la dificultad del proceso de convergencia autoconsistente. Para paliar este problema, que puede llegar a ser muy grave en moléculas grandes, varios GTO se reúnen en una única función de base. Este procedimiento se denomina **contracción**, y una función gaussiana contraída o CGTO se define como

$$\text{CGTO: } \chi_k(r) = \sum_j d_{jk} N_{jk} r^{n_{jk}-1} e^{-\zeta_{jk} r^2}, \quad (92)$$

donde los coeficientes d_{jk} no producen grados de libertad variacional, sino que se construyen de antemano y quedan fijados durante el cálculo molecular.

Una vez obtenidos los orbitales moleculares que mejor describen el estado multielectrónico que nos interese, los podemos utilizar para realizar un cálculo de interacción de configuraciones (CI). A tal fin, se construyen las funciones determinantes de tantas configuraciones electrónicas como parezca oportuno, y se utilizan en el contexto de un cálculo de variaciones lineal. Por ejemplo, en el caso de la molécula H_2 , el estado fundamental $X - ^1\Sigma_g^+$ puede estar formado por las funciones de la misma simetría que provienen de las configuraciones $1\sigma_g^2$, $1\sigma_u^2$, $1\sigma_g^1 2\sigma_g^1$, $1\sigma_u^1 2\sigma_u^1$, $2\sigma_g^2$, etc.

Los cálculos MO-LCAO seguidos de CI pueden converger hacia la solución exacta de la ecuación

electrónica a condición de que: (1) en cada centro atómico se emplee una base de funciones lo suficientemente rica; y (2) una colección suficientemente amplia de configuraciones electrónicas se mezclen para producir la mejor función de onda CI.

Veamos el resultado de cálculos Hartree-Fock (HF) y CI con bases de calidad creciente en la molécula H_2 :

Nombre	Base de cálculo	HF MO-LCAO			CI		
	GTO→CGTO	R_e (Å)	U_e (E_h)	t (s)	R_e (Å)	U_e (E_h)	t (s)
6-31G	$(6s) \rightarrow [2s]$	0.7300	-1.126828	2.8	0.7462	-1.151697	11.4
6-31G[p]	$(6s, 1p) \rightarrow [2s, 1p]$	0.7326	-1.131336	3.2	0.7384	-1.165157	11.6
6-311G[p]	$(6s, 1p) \rightarrow [3s, 1p]$	0.7355	-1.132491	3.1	0.7435	-1.168340	11.7
cc-pVDZ	$(4s, 1p) \rightarrow [2s, 1p]$	0.7480	-1.128746	3.0	0.7609	-1.163672	11.6
cc-pVTZ	$(5s, 2p, 1d) \rightarrow [3s, 2p, 1d]$	0.7343	-1.133011	4.2	0.7426	-1.172456	26.8
cc-pVQZ	$(6s, 3p, 2d, 1f) \rightarrow [4s, 3p, 2d, 1f]$	0.7337	-1.133505	23.5	0.7418	-1.173839	1642.3
cc-pV5Z	$(8s, 4p, 3d, 2f, 1g) \rightarrow [5s, 4p, 3d, 2f, 1g]$	0.7336	-1.133649	442.1			

La presencia de **funciones de polarización**, es decir, GTO de momento angular superior al de los orbitales ocupados en la configuración fundamental del átomo, contribuye de modo importante a la energía y función de onda molecular.

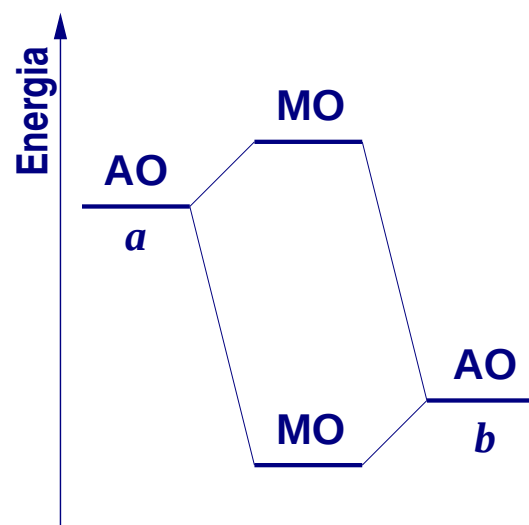
La diferencia entre las energías CI y HF recibe el nombre de **energía de correlación**.

El método MO-LCAO de base mínima como modelo simplificado.

En lugar de emplear una amplia colección de funciones de base en cada centro utilizaremos un conjunto mínimo de orbitales atómicos. El resultado es una herramienta fácil de emplear *a mano*, que proporciona ideas útiles acerca del enlace químico, que sirve para explicar y etiquetar estados electrónicos, pero que **no** sirve para pronosticar cuantitativamente la energía de los estados.

En primer lugar, los orbitales atómicos (AO) se combinan linealmente para producir orbitales moleculares (MO). Los requisitos de simetría deben cumplirse. En el caso de las moléculas lineales, eso quiere decir que sólo se pueden mezclar entre sí AO que compartan el mismo valor de m_l .

$\lambda = m_l $	MO	posibles AO
0	σ	$s, p_0, d_0, \dots$
1	$\pi_{\pm 1}$	$p_{\pm 1}, d_{\pm 1}, \dots$
2	$\delta_{\pm 2}$	$d_{\pm 2}, f_{\pm 2}, \dots$
...	...	...



Para que la mezcla de dos AO sea efectiva también es necesario que las energías de ambos sean similares y que su solapamiento sea suficientemente grande.

LCAO desde un punto de vista energético: Sean $|a\rangle$ y $|b\rangle$ los AO que se van a mezclar. Cada uno de ellos se supone que es un vector propio del operador de Fock de su átomo aislado:

$$\hat{F}_A |a\rangle = \varepsilon_A |a\rangle, \quad \hat{F}_B |b\rangle = \varepsilon_B |b\rangle. \quad (93)$$

Los MO, por su parte, son vectores propios del operador de Fock molecular $\hat{F}_{AB}$. Si suponemos que sólo $|a\rangle$ y $|b\rangle$ contribuyen significativamente a un MO dado, su combinación se puede determinar diagonalizando:

$$\underline{\underline{F}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{E}} \quad \text{con} \quad \begin{array}{c|cc} \hat{F}_{AB} & |a\rangle & |b\rangle \\ \hline \langle a| & \alpha & \beta \\ \langle b| & \beta & \gamma \end{array} \quad \text{y} \quad \begin{array}{c|cc} \hat{1} & |a\rangle & |b\rangle \\ \hline \langle a| & 1 & S \\ \langle b| & S & 1 \end{array}. \quad (94)$$

Las energías de los MO resultantes son, por lo tanto, solución de la ecuación secular

$$\begin{vmatrix} \alpha - \lambda & \beta - \lambda S \\ \beta - \lambda S & \gamma - \lambda \end{vmatrix} = (\alpha - \lambda)(\gamma - \lambda) - (\beta - \lambda S)^2 = 0. \quad (95)$$

En el caso de una molécula diatómica homonuclear, los átomos A y B son equivalentes y, por lo tanto, $\alpha = \gamma$. La solución al problema secular es entonces sencilla:

$$\lambda_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad \psi_+ = N_+(a + b), \quad \text{y} \quad \lambda_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}, \quad \psi_- = N_-(a - b), \quad (96)$$

de modo que la energía promedio de los dos MO es $(\alpha - S\beta)/(1 - S^2)$, y la diferencia de energía entre los mismos $2(S\alpha - \beta)/(1 - S^2)$. Si, como suele ser habitual, S es pequeña en comparación con α y β , la separación de energía entre los MO estará dominada por la **integral de resonancia** β .

El análisis de un sistema heteronuclear es un poco más complejo. Bajo hipótesis razonables podemos estimar

$$\alpha = \langle a | \hat{F}_{AB} | a \rangle \approx \varepsilon_A + V_{aa}^B + J_{aB}, \quad (97)$$

$$\gamma = \langle b | \hat{F}_{AB} | b \rangle \approx \varepsilon_B + V_{bb}^A + J_{bA}, \quad (98)$$

$$\beta = \langle a | \hat{F}_{AB} | b \rangle \approx \frac{\alpha + \gamma}{2} S, \quad (99)$$

donde $V_{aa}^B + J_{aB}$ representa la interacción coulombiana de un electrón en $|a\rangle$ con el núcleo y los electrones originarios del átomo B . Las soluciones de la ecuación secular son, en este caso:

$$\lambda = \frac{\alpha + \gamma}{2} \pm \frac{\alpha - \gamma}{2\sqrt{1 - S^2}}, \quad (100)$$

de modo que el caso límite $S \approx 0$ conduce a los valores propios $\lambda = \alpha$ y $\lambda = \gamma$, y la mezcla orbital no se produce. Esto es lo que sucede típicamente cuando $\alpha \gg \gamma$ ó $\alpha \ll \gamma$.

La situación se vuelve más interesante cuando hay tres o más MOs implicados. En términos generales, todos los MOs se mezclarán entre sí siempre que la simetría lo permita. Pero esta mezcla sólo será significativa si la diferencia energética es escasa.

La estructura electrónica molecular en la aproximación LCAO: Rigen los mismos principios básicos que ya vimos aplicados a los átomos.

- **La regla de llenado o aufbau:** los MO se van llenando en orden de energía orbital creciente.
- **El principio de Hund:** los términos electrónicos de una configuración tienden a ordenarse de modo que los más estables son los de máxima multiplicidad de espín y, a igualdad de ésta, los de mayor multiplicidad orbital. En ocasiones, la estabilidad de un estado de espín elevado llega a producir una inversión en el orden energético de una pareja de MOs.
- **Acoplamiento Russell-Saunders molecular:** de manera similar al caso atómico, podemos realizar un listado con todos los detS posibles de la configuración que estamos examinando. Los valores de M_L y M_S deben conservarse cuando los detS se combinen linealmente para dar lugar a las funciones de estado multielectrónicas. Por lo tanto, la tabla de detS con un M_L y M_S dado nos permite determinar los multipletes moleculares. Así, por ejemplo:

$$\pi^2 : \begin{array}{c|cc|cc} \text{detS} & \pi_{+1} & \pi_{-1} & M_L & M_S \\ \hline 1 & \uparrow\downarrow & & +2 & 0 \\ 2 & \uparrow & \uparrow & 0 & +1 \\ 3 & \uparrow & \downarrow & 0 & 0 \\ 4 & \downarrow & \uparrow & 0 & 0 \\ 5 & \downarrow & \downarrow & 0 & -1 \\ 6 & & \uparrow\downarrow & -2 & 0 \end{array} \quad \begin{array}{c|ccc} & & M_S & \\ \hline M_L & -1 & 0 & +1 \\ \hline -2 & & 1 \bullet & \\ \hline 0 & 1 \clubsuit & 2 \clubsuit \heartsuit & 1 \clubsuit \\ \hline +2 & & 1 \bullet & \end{array} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \bullet : {}^1\Delta \\ \clubsuit : {}^3\Sigma \\ \heartsuit : {}^1\Sigma \end{array} \right. \quad (101)$$

De modo similar podemos obtener la siguiente tabla con los estados de las configuraciones simples:

capa cerrada	σ^1	π^1, π^3	π^2	δ^1, δ^3	δ^2	ϕ^1, ϕ^3	ϕ^2
$1\Sigma^+$	$2\Sigma^+$	2Π	$1\Sigma^+, 3\Sigma^-, 1\Delta$	2Δ	$1\Sigma^+, 3\Sigma^-, 1\Gamma$	2Φ	$1\Sigma^+, 3\Sigma^-, 1I$

(102)

El mismo método puede emplearse con las configuraciones que tienen dos o más capas abiertas, pero también podemos recurrir a realizar el producto directo de los multipletes que presenta cada capa abierta por separado. La parte espinorial sigue las reglas ordinarias del acoplamiento de momentos angulares:

$$S \otimes S' = |S-S'| \oplus |S-S'|+1 \oplus |S-S'|+2 \oplus \dots \oplus (S+S'). \quad (103)$$

El producto de las partes orbitales, por su parte, cumple:

$$\begin{aligned} \Sigma \otimes x = x \quad (x = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots), \quad \Pi \otimes \Pi = \Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Delta, \quad \Pi \otimes \Delta = \Pi \oplus \Phi, \\ \Delta \otimes \Delta = \Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Gamma, \dots \end{aligned} \quad (104)$$

$$\begin{aligned} g \otimes g = u \otimes u = g, \quad g \otimes u = u \otimes g = u, \\ + \otimes + = - \otimes - = +, \quad + \otimes - = - \otimes + = -. \end{aligned} \quad (105)$$

Así, por ejemplo, la configuración $\sigma_g^1 \pi_u^1$ dará lugar a $2\Sigma_g^+ \otimes 2\Pi_u = 1\Pi_u \oplus 3\Pi_u$.

LCAO para las moléculas homonucleares del primer y segundo período:

Examinemos la estructura electrónica del estado fundamental de las moléculas H_2 a Ne_2 .

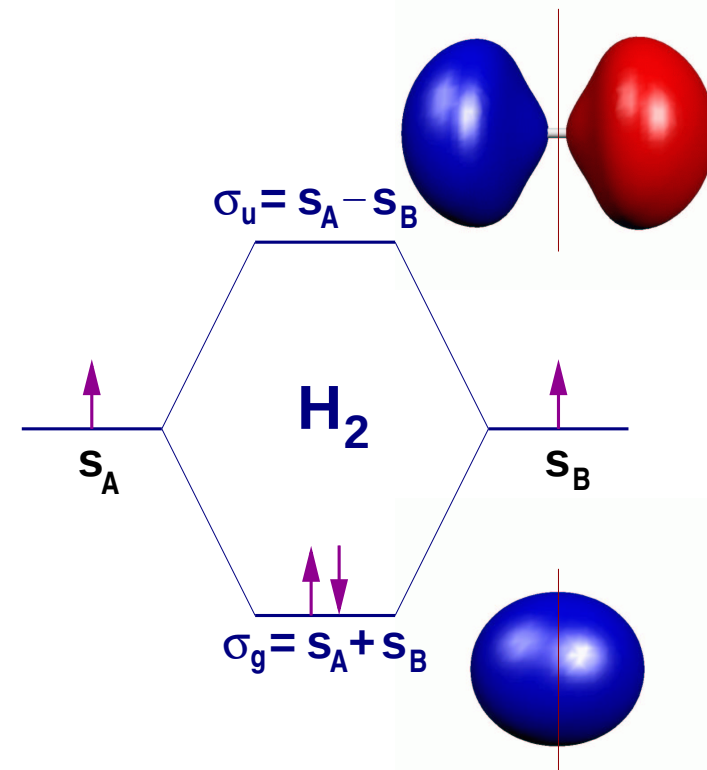
H_2 : Los OA $1s$ se combinan para producir $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$, en ese orden de energía. En el estado fundamental, los dos electrones de la molécula se sitúan en el MO más estable, dando lugar a la configuración $1\sigma_g^2$, de capa cerrada y, por lo tanto, $^1\Sigma_g^+$.

He_2 : Ahora contamos con 4 electrones, que llenarán completamente los $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$ dando también un estado fundamental de capa cerrada.

Enlace covalente y carácter de los MO: En 1917 G.N. Lewis defendía la idea de que el enlace químico se debía a la compartición entre átomos de pares de electrones. El MO $1\sigma_g$ favorece la población electrónica en la región entre ambos átomos, de modo que decimos que tiene *carácter enlazante*. Por el contrario, el MO $1\sigma_u$ presenta una superficie nodal entre los átomos que disminuye la compartición, de modo que lo declaramos un *orbital antienlazante*.

Orden de enlace: se define como la semidiferencia entre el número de electrones en orbitales enlazantes menos el número de ellos en MO antienlazantes: $\text{O.E.} = (n_{\text{enlazante}} - n_{\text{antienlazante}})/2$.

Atendiendo a esta definición, H_2 tendría un orden de enlace uno y He_2 cero. En efecto, la molécula



He₂ sólo existe a muy bajas temperaturas, presenta una distancia de equilibrio más de cuatro veces mayor que la distancia H-H, y se forma como consecuencia de un *enlace de van der Waals*. Por el contrario, el H₂ se considera el caso patrón del enlace *covalente*, es decir, del enlace en el que ambos átomos aportan una cantidad equivalente de electrones a compartir.

Del mismo modo, al perder un electrón antienlazante, el He₂⁺ tendría un orden de enlace 1/2 y cabe esperar que sea una molécula estable, como en efecto se observa experimentalmente: estado fundamental $^2\Sigma_g^+$, $R_e = 1.080 \text{ \AA}$, $\nu_e = 1698 \text{ cm}^{-1}$.

En términos generales, esperamos que un aumento en el orden de enlace produzca un aumento de la fortaleza o cohesión molecular. Este efecto se debería traducir en distancia de equilibrio menor, mayor energía de disociación y mayor constante de fuerza: O.E. $\uparrow$, $R_e \downarrow$, $U_e \uparrow$, $k_e \uparrow$. Sin embargo, las cosas no siempre son tan claras, y las diferentes medidas de la fortaleza del enlace pueden ser contradictorias, en ocasiones.

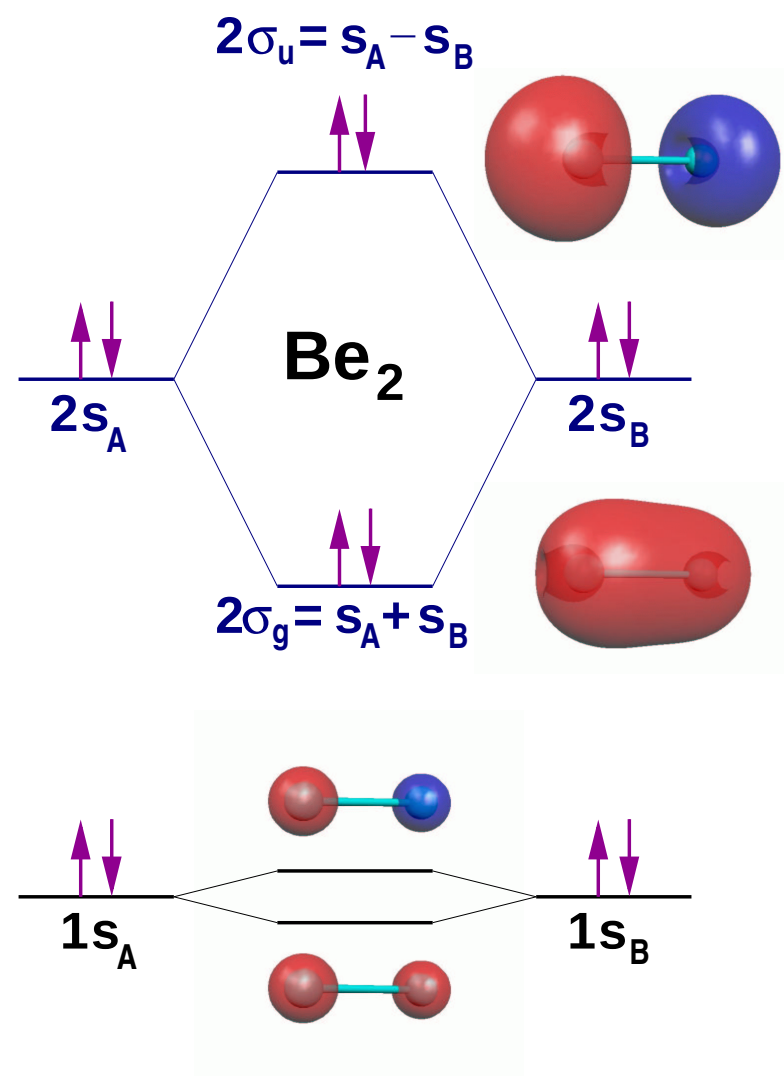
Por otra parte, sólo los electrones más externos o *de valencia* participan realmente del enlace, mientras que los más internos o *de core* ocupan orbitales esencialmente idénticos a los puramente atómicos. La razón está en la enorme diferencia entre las energías orbitales de core y de valencia.

Denominación de los MO: son típicas dos notaciones diferentes. En primer lugar, los MO se pueden nombrar como $1\sigma_g$, $2\sigma_g$, ... $1\pi_u+1$, Es decir, atendiendo a su simetría y su número de orden dentro de la misma. Alternativamente, en los modelos MO-LCAO también se puede usar la procedencia atómica para etiquetar el MO. Así, hablaríamos de σ_g-1s , σ_g-2s , σ_g-2p , ..., π_u-2p , etc.

Li₂: Del Li en adelante observamos que los MO $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$ son esencialmente orbitales atómicos $1s$, con simetría esférica en torno de cada núcleo. La diferencia de energía entre los orbitales $2s$ y $2p$ también es importante, y no existe una mezcla significativa entre ambos. El estado fundamental es $2\sigma_g^{-2}1\sigma_g^{+2}$, de modo que el orden de enlace es 1 y la molécula es claramente estable. Aún así, la distancia de equilibrio es inusualmente grande para una diatómica covalente: 2.6729 Å. Este es un rasgo característico de las diatómicas de los elementos alcalinos y se suele explicar atendiendo a la reducida electronegatividad de estos elementos.

Be₂: La configuración electrónica $2\sigma_g^{-2}2\sigma_u^{-2}$ del estado fundamental de esta molécula tiene orden de enlace nulo. Por ello, muchos textos elementales afirman que no existe. Sin embargo, ha podido ser detectada en experimentos a muy baja temperatura.^a

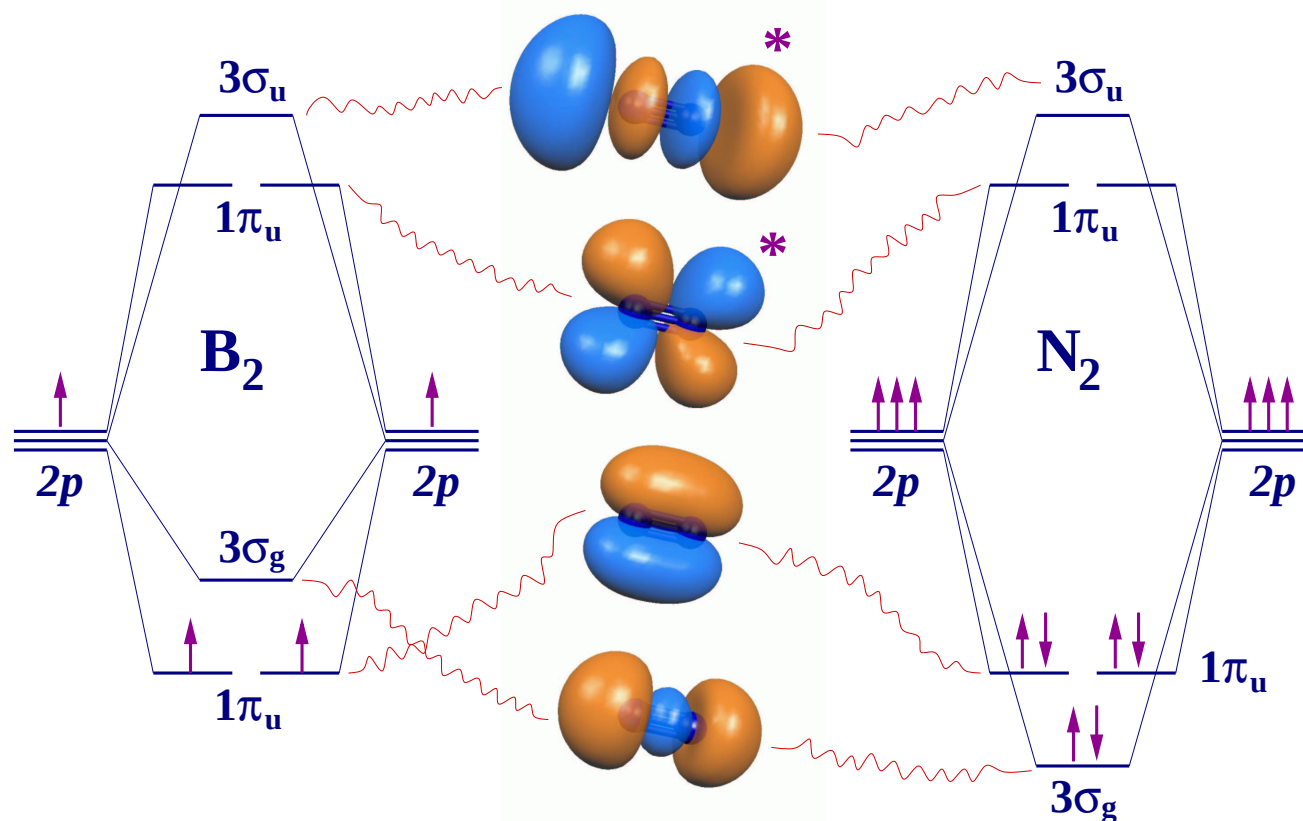
^aV. E. Bondeybey, *Chem. Phys. Lett.* **109** (1984) 436; A. M. Kolchin and R. W. Hall, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 4083.



Capas cerradas/abiertas y comportamiento dia/para-magnético: Un gas formado por moléculas de capa cerrada tiene un comportamiento **diamagnético** ($\chi_M < 0$, siendo χ_M la **susceptibilidad magnética**) de modo que, sometido a un campo magnético débil, adquiere una magnetización que se opone al mismo: $\vec{M} = \chi_M \vec{H}$. Por el contrario, si las moléculas presentan una multiplicidad de espín $2S + 1 > 1$, su comportamiento es **paramagnético**, de modo que $\chi_M > 0$ y la magnetización tiene el mismo sentido que el campo aplicado.

El desdoblamiento de los orbitales

$2p$: Los orbitales $2p_0$ se acoplan para producir $3\sigma_g$ y $3\sigma_u$. Los $2p_{\pm 1}$ o, equivalentemente, sus versiones reales $2p_x$ y $2p_y$, dan lugar a π_u , de carácter enlazante, y π_g , antienlazante. El orden energético de estos MO varía a lo largo del segundo período: $1\pi_u < 3\sigma_g < 1\pi_g < 3\sigma_u$ para Li-C, y $3\sigma_g < 1\pi_u < 1\pi_g < 3\sigma_u$ para N-Ne. Este orden se puede establecer analizando el estado fundamental y los primeros estados excitados de las diatómicas homonucleares.



B_2 : El estado fundamental es paramagnético, de modo que el orden de MOs debe ser $1\pi_u < 3\sigma_g$. El primer estado excitado es $A - {}^3\Sigma_u^-$, de modo que puede provenir de la configuración $2\sigma_u^1 1\pi^2 3\sigma_g^1$, y se encuentra 30573 cm^{-1} por encima del fundamental (Ver [NIST WebBook](#)).

C_2 : Se mantiene el orden $1\pi_u < 3\sigma_g$, aunque la diferencia de energía entre ambos MO es muy pequeña. La consecuencia es que C_2 tiene un conjunto muy rico de estados electrónicos de baja

energía, como revela la tabla siguiente.

Estado	R_e (Å)	U_e (cm ⁻¹)	ν_e (cm ⁻¹)	Config. principal
$X-^1\Sigma_g^+$	1.2425	0	1855	$1\pi_u^4$
$a-^3\Pi_u$	1.3119	716	1641	$1\pi_u^3 3\sigma_g^1$
$b-^3\Sigma_g^-$	1.3692	6434	1470	$1\pi_u^2 3\sigma_g^2$
$A-^1\Pi_u$	1.3184	8391	1608	$1\pi_u^3 3\sigma_g^1$

N₂: Todos los MO enlazantes que provienen de los atómicos $2p$ están poblados y los antienlazantes están vacíos. Esto hace que la molécula presente un orden de enlace de 3 en su estado fundamental, que es compacto ($R_e = 1.097685$ Å), profundo ($D_0 = 941$ kJ/mol) y rígido ($k_e = 2240$ N/m). Además, el primer estado excitado ($A-^3\Sigma_u^+$, probablemente dominado por la configuración $3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^1$) se sitúa a una energía muy superior a la del fundamental (50204 cm⁻¹), lo que ayuda a explicar la inercia química de la molécula incluso en procesos fuertemente exoérgicos como $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ($\Delta H_r^\circ = -92$ kJ/mol). La identidad de este primer estado excitado apoya un orden probable $3\sigma_g < 1\pi_u$ de los MO.

O₂: Volvemos a tener una molécula paramagnética debido a la capa abierta $1\pi_g^2$ del estado fundamental. Esta configuración también explica los dos primeros estados excitados ($a-^1\Delta_g$, 7918 cm⁻¹ por encima del estado fundamental, y $b-^1\Sigma_g^+$, 13195 cm⁻¹ por encima). El primer estado excitado que implica poblar los MO $3\sigma_u$ está 33057 cm⁻¹ por encima del fundamental.

F₂: La configuración $1\pi_g^4$ produce un estado fundamental diamagnético. Por otra parte, la molécula se caracteriza por presentar varios estados no ligados próximos en energía al fundamental, lo que ayuda a comprender su reactividad.

Ne₂: El estado fundamental vuelve a presentar un orden de enlace nulo. La molécula existe debido a las débiles fuerzas de van der Waals. Lo mismo que ocurría en He₂, la ionización elimina un electrón antienlazante y estabiliza notoriamente la molécula: $R_e = 1.75 \text{ \AA}$, $\nu_e = 510 \text{ cm}^{-1}$.

La estructura electrónica y, en particular, el orden de enlace ayudan a entender la geometría y estabilidad de estas moléculas. En la tabla siguiente se recopilan sus propiedades de enlace en el estado fundamental. Una recopilación mucho más completa, que incluye los estados excitados caracterizados espectroscópicamente puede encontrarse en el [NIST WebBook](#).

Propiedades experimentales de las moléculas diatómicas del primer y segundo períodos.

	(Å)	(eV)	(kJ/mol)	(cm ⁻¹)	(N/m)			
	R_e	D_e	D_0	ν_e	k_e	O.E.	d/p	Conf. estado fundamental
H ₂	0.74144	4.75		4401		1	d	$1\sigma_g^2-1\Sigma_g^+$
He ₂	2.97	0.0009				0	d	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2-1\Sigma_g^+$
Li ₂	2.6729	1.0559	105	351		1	d	$KK2\sigma_g^2-1\Sigma_g^+$
Be ₂	2.45	0.1				0	d	$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2-1\Sigma_g^+$
B ₂	1.590		289	1051	350	1	p	$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2-3\Sigma_g^-$
C ₂	1.2425		620	1855	930	2	d	$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4-1\Sigma_g^+$
N ₂	1.09768		941	2359	2240	3	d	$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4-1\Sigma_g^+$
O ₂	1.20752		494	1580	1140	2	p	$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2-3\Sigma_g^-$
F ₂	1.41193		155	917	450	1	d	$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g^4-1\Sigma_g^+$
Ne ₂	3.15	0.0035		25		0	d	$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g^4 3\sigma_u^2-1\Sigma_g^+$

La mayoría de los datos experimentales provienen del [NIST WebBook](#). • He₂ y Be₂ sólo se detectan a muy bajas temperaturas. • O.E. es el **orden de enlace**. • d/p indica el dia- o paramagnetismo molecular. • $KK \equiv 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$.

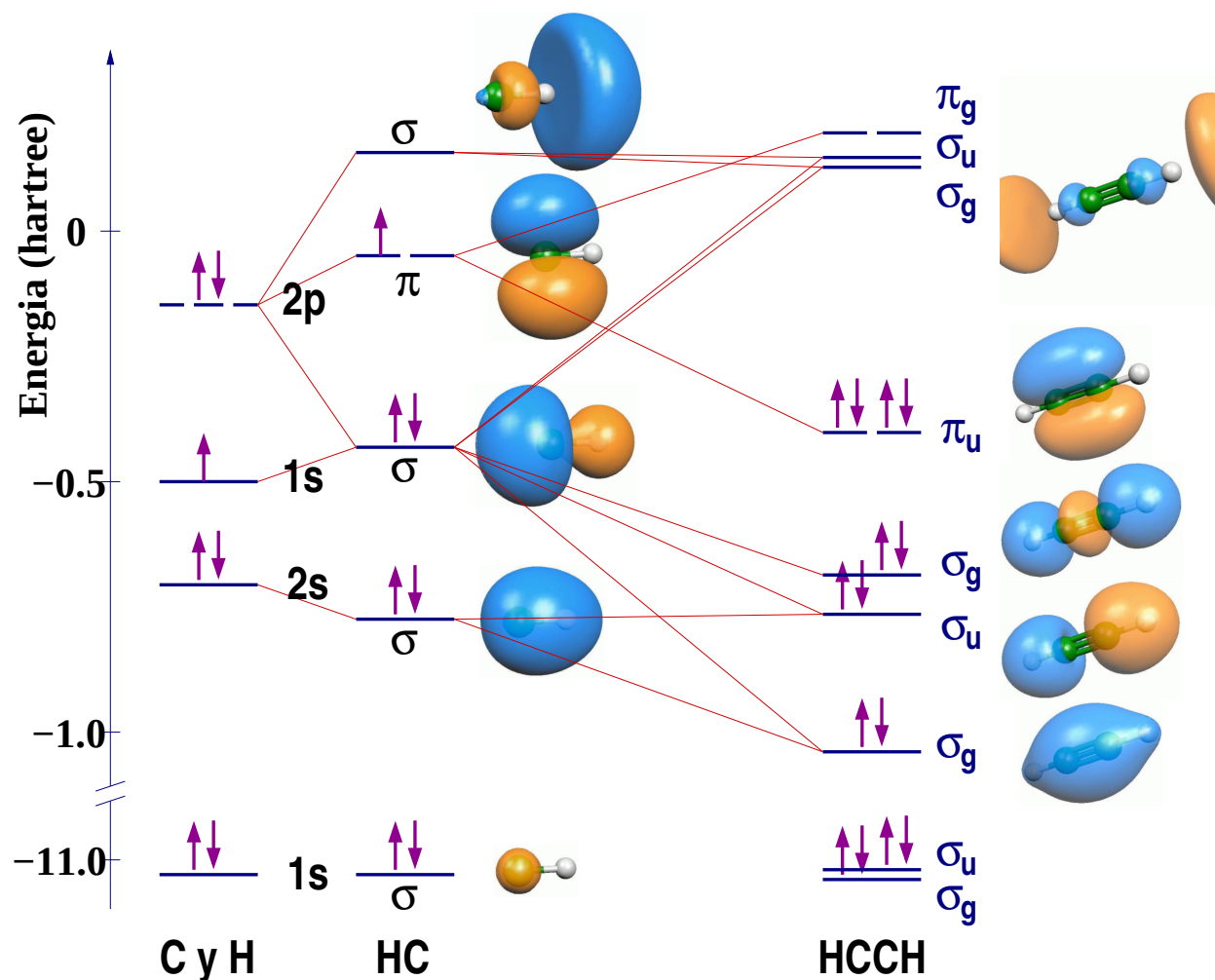
LCAO para moléculas lineales arbitrarias: Existen demasiadas moléculas lineales para que podamos pretender ningún estudio sistemático. Los principios que ya hemos examinado y utilizado siguen siendo válidos, pero aparecen ahora algunos aspectos que aún no hemos tenido ocasión de examinar. Examinaremos las novedades al tiempo que discutimos la configuración electrónica de algunas moléculas significativas.

La tabla siguiente proporciona una estimación de la energía y tamaño de los OA según cálculos Hartree-Fock (HF) precisos. La utilizaremos para estimar *a priori* qué OA se mezclarán probablemente para producir los MO. Según esta tabla, p. ej., en la molécula CH cabe esperar una fuerte mezcla entre $1s(\text{H})$ y $2p(\text{C})$ para producir los MO σ .

Energías orbitales (hartree) y radios promedio (bohr) para los átomos H–Ne, según cálculos HF que emplean una base extensa de STO (T. Koga et. al., Phys. Rev. A **47** (1993) 4510).

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$1s$ ϵ	-0.5	-0.9180	-2.4477	-4.7327	-7.6953	-11.3255	-15.6291	-20.6687	-26.3827	-32.7724
$\langle r \rangle$	1.5	0.9273	0.5731	0.4150	0.3259	0.2684	0.2283	0.1986	0.1757	0.1576
$2s$ ϵ			-0.1963	-0.3093	-0.4947	-0.7056	-0.9453	-1.2443	-1.5725	-1.9304
$\langle r \rangle$			3.8737	2.6494	1.9771	1.5893	1.3323	1.1420	1.0011	0.8921
$2p$ ϵ					-0.3099	-0.4333	-0.5676	-0.6319	-0.7300	-0.8504
$\langle r \rangle$					2.2048	1.7145	1.4096	1.2322	1.0848	0.9653

CH: Los AO $2s$ y $2p_0$ del C son lo bastante próximos en energía al $1s$ del H, de modo que se mezclan para producir 2σ , 3σ y 4σ . Ahora es más difícil, o directamente imposible, precisar si alguno de los MO tiene carácter enlazante o antienlazante. El estado fundamental es $3\sigma^2 1\pi^1 -^2\Pi$. El C no completa su octete de Lewis y, como suele ocurrir en estos casos, hay un nutrido conjunto de estados electrónicos excitados de baja energía. De la configuración $3\sigma^1 1\pi^2$ provienen $a-^4\Sigma^-$, $A-^2\Delta$, $B-^2\Sigma^-$ y $C-^2\Sigma^+$. Esto favorece la reactividad molecular.



C₂H₂: Los MO del acetileno pueden entenderse como resultado de la combinación lineal de los de cada mitad CH. La reunión de los dos grupos CH da lugar a una estructura electrónica de capa cerrada en la que los átomos de carbono completan su octete de Lewis.

Electronegatividad y transferencia de carga: En los sistema heteronucleares tiene gran importancia la transferencia de electrones que se produce entre los átomos de diferente electronegatividad. Existen muchas escalas de electronegatividad, pero se ha demostrado que todas ellas miden el mismo fenómeno: *La capacidad de un átomo o grupo funcional por atraer y retener electrones.*

Electronegatividades de los átomos H–Ne en la escala de Pauling.

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
χ_P	2.20	—	0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	4.26

El alcance de la transferencia de carga se muestra en la tabla siguiente, que reproduce las cargas atómicas de uno de los átomos en el estado fundamental de diversos hidruros y fluoruros. Puede verse que H se comporta como anión frente a Li–B, y como catión frente a N–F.

Cargas atómicas topológicas de algunas diatómicas en su estado fundamental.

AB	LiH	BeH	BH	CH	NH	OH	FH
$q(A) (e)$	+0.912	+0.868	+0.754	+0.032	−0.323	−0.585	−0.761
Estado X	$1\Sigma^+$	$2\Sigma^+$	$1\Sigma^+$	2Π	$3\Sigma^-$	2Π	$1\Sigma^+$

AB	LiF	BeF	BF	CF	NF	OF	FF
$q(A) (e)$	+0.938	+0.945	+0.934	+0.780	+0.438	+0.201	+0.000
Estado X	$1\Sigma^+$	$2\Sigma^+$	$1\Sigma^+$	2Π	$3\Sigma^-$	2Π	$1\Sigma^+$

Ejercicios

1. Examina el espectro rotacional de la molécula $\text{CO}_{(g)}$, que aparece representado en una **figura anterior**, y determina la distancia de equilibrio de la molécula.
2. Pese a que la transición $J : 0 \rightarrow 0$ está prohibida en el espectro de vibración, su posición teórica se suele utilizar como **origen** de las bandas vibracionales. Determina una expresión para esta línea origen en el caso de las transiciones $v : 0 \rightarrow v'$. En la molécula $^9\text{Be}^{19}\text{F}$ se han podido determinar varias líneas origen a las frecuencias: 1229.12, 2440.00, 3632.64, 4807.04 y 5963.20 cm^{-1} . Utiliza esta información para determinar la frecuencia de vibración fundamental y la constante de anarmonicidad.
3. La transición vibracional fundamental, $v : 0 \rightarrow 1$, se compone de una colección de líneas rotacionales agrupadas en las llamadas rama P (transiciones para las que $\Delta J = -1$ ó $J + 1 \rightarrow J$), rama Q ($\Delta J = 0$ ó $J \rightarrow J$) y rama R ($\Delta J = +1$ ó $J \rightarrow J + 1$). Encuentra expresiones apropiadas para cada una de estas ramas, y analiza su comportamiento.
4. Considera una molécula monoeléctrica. Calcula los conmutadores de los operadores $\hat{l}_z$ y $\hat{l}_z^2$ con los operadores de simetría $\hat{\sigma}_{xz} = \hat{\sigma}_v(xz)$, $\hat{\sigma}_{yz} = \hat{\sigma}_v(yz)$, $\hat{\sigma}_{xy} = \hat{\sigma}_h(xy)$, e $\hat{i}$.
5. Utiliza la aproximación LCAO de base mínima para dibujar la energía potencial del estado fundamental y del primer excitado de la molécula H_2^+ , así como sus funciones de onda a las siguientes geometrías: 1.5, 2.0, 2.5 y 8.0 bohr.
6. Encuentra la expresión de la energía para los estados iónicos de Heitler-London ($a^2 - {}^1\Sigma$ y $b^2 - {}^1\Sigma$).
7. Realiza el cálculo de Interacción de Configuraciones (CI) a partir de la solución de Heitler-

London.

8. Determina los estados electrónicos (multipletes) de una molécula lineal centro asimétrica que provienen de las siguientes configuraciones orbitales: σ^1 , σ^2 , π^1 , π^2 , π^3 , y π^4 . Comprueba que todas las configuraciones de capa cerrada dan lugar a un estado $^1\Sigma$. Examina también las configuraciones $1\sigma^1 2\sigma^1$, $\sigma^1 \pi^1$ y $\sigma^1 \pi^1$ y comprueba que se puede obtener el resultado final por acoplamiento de momentos angulares de las subcapas abiertas.
9. Examina las configuraciones $\sigma_g^1 \sigma_u^1$, π_u^2 , π_g^2 y $\sigma_g^1 \pi_u^1$ de una molécula lineal centro simétrica. Comprueba que se producen el mismo tipo de multipletes que en la molécula lineal centro asimétrica, con la salvedad de que ahora tenemos que contemplar el carácter $g|u$ respecto de la inversión. Este carácter se determina fácilmente multiplicando el carácter de cada orbital ocupado de acuerdo con la regla $g \times g = u \times u = g$, $g \times u = u \times g = u$.
10. En la molécula de H_2 , considera orbitales $1s$, $2s$, y $2p$ en cada átomo, construye los orbitales moleculares apropiados, y determina qué configuraciones electrónicas proporcionarían estados que se pueden mezclar para dar el estado fundamental en un cálculo CI.
11. Construye un esquema aproximado de orbitales moleculares para las moléculas Na_2 , LiF , HF , CO y CO_2 .