

Estrutura da Matéria

Semana 04, Aula08, Texto de Apoio

Molécula de Hidrogênio

Descrição Quântica da Ligação Covalente

Prof. Marcio T. do N. Varella

Sumário

1	Leitura Complementar	2
2	Apêndices	2
2.1	Apêndice A: Aproximação Born-Oppenheimer	2
2.2	Apêndice B: Elementos de Matriz do Íon H_2^+	5

1 Leitura Complementar

- [1]. José David M. Vianna, Adalberto Fazzio e Sylvio Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, 2004.
- [2]. Peter Atkins e Ronald Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4ª Ed., Oxford University Press, 2005.
- [3]. Peter Atkins e Julio de Paula, *Physical Chemistry*, 8ª Ed., Oxford University Press, 2006.
- [4]. José R. Mohallem e Frederico V. Prudente, *Métodos Além da Aproximação Born-Oppenheimer*. In: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Kaline Coutinho e Nelson H. Morgon (Orgs.), Editora Livraria da Física, 2007.

2 Apêndices

2.1 Apêndice A: Aproximação Born-Oppenheimer

A aproximação Born-Oppenheimer é um dos pilares para estudo das propriedades eletrônicas de moléculas isoladas, líquidos e sólidos. Por simplicidade, iremos considerar uma molécula diatômica com orientação fixa, desprezando assim o movimento rotacional e seu acoplamento às vibrações. A coordenada vibracional será a distância internuclear $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$, onde \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B são as posições dos núcleos, e $T_{\text{nuc}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}$ é a energia cinética, onde $\mu = \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)}$ denota a massa reduzida. Para simplificar a notação, a segunda derivada será indicada por ∇_R^2 , e adotaremos o sistema de *unidades atômicas*, no qual $\hbar = 1$, $e^2 = \frac{q_{\text{ele}}^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ e $m_e = 1$ (massa do elétron).

A Hamiltoniana molecular, contemplando a dinâmica eletrônica e vibracional, é escrita na forma

$$\begin{aligned} H_{\text{mol}} &= -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} - \frac{Z_B}{r_{iB}} \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R} \equiv \\ &\equiv -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + H_{\text{ele}}, \end{aligned} \quad (1)$$

onde N é o número de elétrons da molécula, Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos, \mathbf{r}_i é a posição do i -ésimo elétron, $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ e $r_{iB} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|$ são as distâncias aos núcleos A e B , enquanto $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. A expressão acima envolve aproximações que não serão discutidas. Apenas observaremos que a definição de um sistema de coordenadas internas, livre de degenerescência translacional, dá origem a acoplamentos desprezados em (1). Em termos simples, a Hamiltoniana é escrita com origem no centro de massa nos núcleos, negligenciando um termo conhecido como polarização de massa, além do movimento rotacional já mencionado.

Sendo os núcleos partículas mais lentas e localizadas (menores comprimentos de onda de de Broglie) que os elétrons, é usual considerar o espectro de estados eletrônicos para valores fixos da coordenada nuclear,

$$H_{\text{ele}} \psi_k(\mathbf{r}_e | R) = \epsilon_k(R) \psi_k(\mathbf{r}_e | R), \quad (2)$$

onde ϵ_k e ψ_k são autovalores e autofunções da Hamiltoniana eletrônica, e $\mathbf{r}_e = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ denota as coordenadas eletrônicas coletivamente. Por simplicidade, não são indicados os

estados de spin. A notação em (2) evidencia a *dependência paramétrica* das energias e estados eletrônicos em relação à coordenada nuclear, R . Para uma dada distância internuclear, digamos $R = R_{\text{eq}}$, a Hamiltoniana eletrônica fica bem definida, sendo possível, em princípio, resolver a eq. (2), pois, formalmente, a Hamiltoniana eletrônica comuta com o operador de posição nuclear. Da mesma forma, podemos resolver o problema eletrônico para $R \neq R_{\text{eq}}$, mas as energias e orbitais serão diferentes. Assim, os autovalores, constantes para uma dada distância internuclear, são indicados como $\epsilon_k(R)$, enquanto as autofunções, dependentes das coordenadas eletrônicas para um dado R , indicados por $\psi_k(\mathbf{r}_e|R)$. No que segue, iremos admitir que (2) pode ser resolvida para qualquer valor da coordenada R .

Retomando a Hamiltoniana molecular, dada em (1), iremos considerar a equação de Schrödinger no espaço eletrônico-nuclear,

$$H_{\text{mol}}\Psi(\mathbf{r}_e, R) = E\Psi(\mathbf{r}_e, R). \quad (3)$$

Uma vez que (2) fornece conjuntos completos de autoestados eletrônicos para todo R , podemos expandir a solução acima na forma

$$\Psi(\mathbf{r}_e, R) = \sum_k \chi_k(R) \psi_k(\mathbf{r}_e|R), \quad (4)$$

onde os coeficientes da expansão,

$$\chi_k(R) = \int d\mathbf{r}_e \psi_k(\mathbf{r}_e|R)\Psi(\mathbf{r}_e, R), \quad (5)$$

são funções de R , $\int d\mathbf{r}_e$ denota a integração sobre todas as coordenadas eletrônicas, e os autoestados eletrônicos são admitidos reais. Substituindo (5) em (1), e projetando sobre a l -ésima autofunção eletrônica, virá

$$\begin{aligned} \sum_k \left[\int d\mathbf{r}_e \psi_l(\mathbf{r}_e|R) \left(-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 \right) \chi_k(R) \psi_k(\mathbf{r}_e|R) + \int d\mathbf{r}_e \psi_l(\mathbf{r}_e|R) H_{\text{ele}} \chi_k(R) \psi_k(\mathbf{r}_e|R) \right] = \\ = E \sum_k \int d\mathbf{r}_e \psi_l(\mathbf{r}_e|R) \chi_k(R) \psi_k(\mathbf{r}_e|R). \end{aligned} \quad (6)$$

Em razão da ortogonalidade das autofunções eletrônicas (em cada R), os termos que não envolvem o operador de energia cinética nuclear podem ser facilmente simplificados, pois os coeficientes $\chi_k(R)$ são independentes das coordenadas eletrônicas,

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_e \psi_l(\mathbf{r}_e|R) H_{\text{ele}} \chi_k(R) \psi_k(\mathbf{r}_e|R) &= \chi_k(R) \int d\mathbf{r}_e \psi_l(\mathbf{r}_e|R) H_{\text{ele}} \psi_k(\mathbf{r}_e|R) = \\ &= \delta_{lk} \epsilon_k(R) \chi_k(R), \end{aligned} \quad (7)$$

e

$$\int d\mathbf{r}_e \psi_l(\mathbf{r}_e|R) \chi_k(R) \psi_k(\mathbf{r}_e|R) = \chi_k(R) \int d\mathbf{r}_e \psi_l(\mathbf{r}_e|R) \psi_k(\mathbf{r}_e|R) = \delta_{lk} \chi_k(R). \quad (8)$$

O termo da energia cinética é mais trabalhoso, pois envolve a derivação do produto $\chi_k \psi_k$ em relação à coordenada nuclear, seguida da integração sobre as variáveis eletrônicas. O resultado final é

$$\int d\mathbf{r}_e \psi_l(\mathbf{r}_e|R) \nabla_R^2 \chi_k(R) \psi_k(\mathbf{r}_e|R) = \delta_{lk} \nabla_R^2 \chi_k(R) + [2\langle \nabla_R \rangle_{lk} \cdot \nabla_R + \langle \nabla_R^2 \rangle_{lk}] \chi_k(R), \quad (9)$$

onde foi utilizada a notação $\nabla_R \equiv \frac{d}{dR}$ e

$$\langle \nabla_R^\alpha \rangle_{lk} = \int d\mathbf{r}_e \psi_l(\mathbf{r}_e|R) \nabla_R^\alpha \psi_k(\mathbf{r}_e|R), \quad (10)$$

com $\alpha = 1, 2$ (primeira e segunda derivadas em relação a R). Substituindo as expressões (7) a (10) em (6), teremos,

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2\mu} \langle \nabla_R^2 \rangle_{ll} + \epsilon_l(R) - E \right] \chi_l(R) = \sum_{k \neq l} \left[\frac{1}{2\mu} \langle \nabla_R^2 \rangle_{lk} + \frac{1}{\mu} \langle \nabla_R \rangle_{lk} \cdot \nabla_R \right] \chi_k(R). \quad (11)$$

Os termos $\langle \nabla^\alpha \rangle_{lk}$, com $l \neq k$, acoplam estados eletrônicos distintos por meio do momento linear ($\alpha = 1$) ou energia cinética ($\alpha = 2$) dos núcleos, sendo denominados *acoplamentos não adiabáticos*. A eq. (11) revela que a solução obtida tem valor formal mas uso severamente limitado, pois os coeficientes χ_k e os estados eletrônicos ψ_k são acoplados pelos operadores nucleares, não podendo, a rigor, ser considerados em separado. A *aproximação adiabática*, cuja validade será discutida adiante, consiste em desprezar os acoplamentos não adiabáticos, de forma que

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2\mu} \langle \nabla_R^2 \rangle_{ll} + \epsilon_l(R) \right] \chi_l(R) = E \chi_l(R). \quad (12)$$

A expressão acima pode ser interpretada como equação de Schrödinger para o movimento nuclear, sendo os coeficientes χ_l autofunções da Hamiltoniana definida pela energia potencial

$$U_l(R) = \epsilon_l(R) - \frac{1}{2\mu} \langle \nabla_R^2 \rangle_{ll}. \quad (13)$$

A correção adiabática diagonal, $\langle \nabla_R^2 \rangle_{ll}/(2\mu)$, é usualmente desprezada frente ao autovalor eletrônico. Tal simplificação equivale a considerar os núcleos infinitamente pesados ($\mu \rightarrow \infty$) na solução do problema eletrônico, sendo denominada *aproximação Born-Oppenheimer* (BO). No âmbito dessa aproximação, podemos obter o l -ésimo autoestado eletrônico individualmente (desacoplado dos demais), e em seguida resolver o problema nuclear

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + \epsilon_l(R) \right] \chi_l(R) = E \chi_l(R), \quad (14)$$

no qual o autovalor eletrônico, entendido como função paramétrica da coordenada nuclear, é a energia potencial. Dizemos, portanto, que cada estado eletrônico define uma *curva de energia potencial BO* (em geral, uma superfície para moléculas poliatômicas, com vários modos de vibração). As aproximações BO e adiabática são por vezes tomadas como sinônimos, mas aqui fazemos distinção sutil. A aproximação adiabática consiste em desprezar os acoplamentos não diagonais na eq. (11), de sorte que a aproximação BO é uma variante da adiabática, na qual se admite a simplificação adicional de massas nucleares infinitas no cálculo das curvas de potencial.

É deixado como exercício demonstrar a seguinte relação para os acoplamentos,

$$\langle \nabla_Q \rangle_{lk} = \frac{(\nabla_R H_{\text{ele}})_{lk}}{\epsilon_k(R) - \epsilon_l(R)}, \quad (15)$$

com

$$(\nabla_R H_{\text{ele}})_{lk} = \int d\mathbf{r}_e \psi_k(\mathbf{r}_e | R) \nabla_R H_{\text{ele}} \Psi(\mathbf{r}_e, R). \quad (16)$$

Assim, grandes separações entre os estados eletrônicos, em um dado R , tornam os acoplamentos pequenos, legitimando a aproximação BO. A discussão sobre a validade da aproximação é algo complexa, pois os acoplamentos não adiabáticos podem ser nulos em decorrência de propriedades de simetria ou do spin dos estados eletrônicos, mas em geral a condição $\frac{\Delta\epsilon_{\text{vib}}}{\Delta\epsilon_{\text{ele}}} \ll 1$, onde $\Delta\epsilon_{\text{vib}}$ e $\Delta\epsilon_{\text{ele}}$ são separações entre os níveis vibracionais e eletrônicos, favorece a aplicação da aproximação BO. Na Fig. 5 do texto-base, onde são mostradas curvas de potencial para os estados $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ do ion H_2^+ , percebemos que a diferença entre as energias é da ordem de 10 eV em torno da distância internuclear de equilíbrio, mas que tende a zero no limite $R \rightarrow \infty$. Sob o critério do espaçamento entre estados eletrônicos, a aproximação BO seria aplicável com boa precisão em torno da distância de equilíbrio do estado fundamental, mas não necessariamente em outras geometrias. Essa situação é típica, mas cabe ressaltar que o acoplamento não adiabático entre os estados $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ se anula por propriedades de simetria não tratadas aqui.

2.2 Apêndice B: Elementos de Matriz do Íon H_2^+

Os elementos de matriz da Hamiltoniana eletrônica de H_2^+ envolvem integrais de orbitais atômicos $1s$ centrados em posições distintas, dados na eq. (4) do texto-base. Por essa razão, é conveniente utilizar as coordenadas elípticas confocais definidas abaixo,

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{R} \left(|\mathbf{r} + \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}| + |\mathbf{r} - \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}| \right), \quad 1 \leq \mu < \infty \\ \nu &= \frac{1}{R} \left(|\mathbf{r} + \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}| - |\mathbf{r} - \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}| \right), \quad -1 \leq \nu \leq 1, \\ \varphi &, \quad 0 \leq \phi < 2\pi \end{aligned} \quad (17)$$

onde φ é o ângulo azimutal no plano xy , e o elemento diferencial de volume tem a forma

$$d^3\mathbf{r} = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi. \quad (18)$$

O produto escalar entre os orbitais é dado por

$$\begin{aligned} S &= \int d^3\mathbf{r} \phi_A^*(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3\mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}|/a_0} e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}|/a_0} = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{R^3}{8} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\nu \int_1^\infty (\mu^2 - \nu^2) e^{-\mu R/a_0} d\mu = \frac{R^3}{4a_0^3} \left[\int_{-1}^1 d\nu \int_1^\infty \mu^2 e^{-\mu R/a_0} d\mu \right. \\ &\quad \left. - \int_{-1}^1 \nu^2 d\nu \int_1^\infty e^{-\mu R/a_0} d\mu \right] = \frac{R^3}{2a_0^3} \int_1^\infty \left(\mu^2 - \frac{1}{3} \right) e^{-\mu R/a_0} d\mu. \end{aligned}$$

Notando que

$$\int_1^\infty e^{-\mu R/a_0} d\mu = -\frac{a_0}{R} [e^{-\mu R/a_0}]_1^\infty = \frac{a_0}{R} e^{-R/a_0},$$

poderemos integrar o outro termo por partes,

$$\int_1^\infty \mu^2 e^{-\mu R/a_0} d\mu = \left[\frac{a_0}{R} + 2 \left(\frac{a_0}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{a_0}{R} \right)^3 \right] e^{-R/a_0} ,$$

e definir $\rho = \frac{R}{a_0}$ para obter o resultado final,

$$S = \left[1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 \right] e^{-\rho} . \quad (19)$$

O elemento diagonal da Hamiltoniana eletrônica é dado por

$$H_{AA} = \int d^3\mathbf{r} \phi_A^*(\mathbf{r}) H_{\text{ele}} \phi_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3\mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}|/a_0} H_{\text{ele}} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}|/a_0} , \quad (20)$$

sendo interessante recorrer à expressão (2) do texto-base para perceber que

$$\left[-\frac{1}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}|} \right] \phi_A(\mathbf{r}) = \epsilon_{1s} \phi_A(\mathbf{r}) , \quad (21)$$

pois o operador entre colchetes é a Hamiltoniana de um átomo de hidrogênio centrado em $\mathbf{R}_A = -\frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}$, e $\phi_A(\mathbf{r}) = (\pi a_0^3)^{-1} \exp(-|\mathbf{r} + \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}|)$ é o orbital $1s$ do átomo de hidrogênio no mesmo centro. Substituindo a eq. (2) do texto-base em (20), utilizando (21), e lembrando que a constante $\frac{e^2}{R}$ não opera sobre os orbitais eletrônicos, virá

$$H_{AA} = \left(\epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) \int d^3\mathbf{r} |\phi_A(\mathbf{r})|^2 - j ,$$

onde

$$j = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3\mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}|/a_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}|} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}|/a_0}$$

descreve a interação do elétron com o núcleo em $\mathbf{R}_B = +\frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}$. Uma vez que $|\mathbf{r} \pm \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}| = \frac{R}{2}(\mu \pm \nu)$, poderemos escrever a integral j em termos das coordenadas (17),

$$\begin{aligned} j &= \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{R^3}{8} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\nu \int_1^\infty (\mu^2 - \nu^2) e^{-(\mu+\nu)R/a_0} \frac{2e^2}{R(\mu - \nu)} d\mu = \\ &= \frac{e^2 R^2}{2a_0^3} \int_{-1}^1 d\nu \int_1^\infty (\mu + \nu) e^{-(\mu+\nu)R/a_0} d\mu = \frac{e^2 R^2}{2a_0^3} \int_{-1}^1 d\nu e^{-\nu R/a_0} \int_1^\infty (\mu + \nu) e^{-\mu R/a_0} d\mu . \end{aligned}$$

Identificando a integral conhecida do cálculo do produto escalar,

$$\int_1^\infty e^{-\mu R/a_0} d\mu = \frac{a_0}{R} e^{-R/a_0} ,$$

e integrando por partes

$$\int_1^\infty \mu e^{-\mu R/a_0} d\mu = \left(\frac{a_0}{R} \right) e^{-R/a_0} \left(1 + \frac{a_0}{R} \right) ,$$

não será difícil obter, após a integração sobre $d\nu$,

$$j = \frac{e^2}{a_0 \rho} [1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}] ,$$

donde

$$H_{AA} = \left(\epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) - \frac{e^2}{a_0 \rho} [1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}] . \quad (22)$$

Em moléculas homonucleares, tais como o íon H_2^+ , os elementos de matriz H_{AA} e H_{BB} são iguais por simetria. Para verificar essa propriedade, podemos decompor a Hamiltoniana eletrônica de forma conveniente,

$$H_{BB} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} \left[-\frac{1}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|} + \frac{e^2}{R} \right] e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} - \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|} e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} .$$

No primeiro termo do lado direito, reconhecemos a Hamiltoniana de um átomo de hidrogênio centrado em $\mathbf{R}_B = +\frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}$. Sendo $(\pi a_0^3)^{-1} \exp(-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|)$ o orbital 1s no mesmo centro, o resultado da integral é $\epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R}$. A simetria do segundo termo fica evidente em coordenadas Cartesianas,

$$j' = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|} e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|} e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} .$$

Introduzindo a mudança de variáveis $x' = -x$, $y' = -y$ e $z' = -z$, teremos

$$j' = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{+\infty}^{-\infty} (-dx') \int_{+\infty}^{-\infty} (-dy') \int_{+\infty}^{-\infty} (-dz') e^{-|\mathbf{r}' - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} \frac{e^2}{|-\mathbf{r}' + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|} e^{-|\mathbf{r}' - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dy' \int_{-\infty}^{+\infty} dz' e^{-|\mathbf{r}' + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}' - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|} e^{-|\mathbf{r}' + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} = j ,$$

donde $H_{BB} = H_{AA}$.

O elemento não diagonal, H_{AB} , também permite explorar a autofunção 1s do átomo de hidrogênio,

$$H_{AB} = \langle \phi_A | H_{\text{ele}} | \phi_B \rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} \left[-\frac{1}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|} + \frac{e^2}{R} \right] e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} - \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|} e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} = S \left(\epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) - k .$$

A integral de interferência também pode ser resolvida utilizando a definição da variável μ , dada em (17), e a substituição $|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}| = \frac{R}{2}(\mu + \nu)$,

$$k = \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{R^3}{8} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\nu \int_1^\infty (\mu^2 - \nu^2) e^{-\mu R/a_0} \frac{2e^2}{R(\mu + \nu)} d\mu =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{R^2 e^2}{2a_0^3} \int_{-1}^1 d\nu \int_1^\infty (\mu - \nu) e^{-\mu R/a_0} d\mu = \frac{R^2 e^2}{2a_0^3} \left[\int_{-1}^1 d\nu \int_1^\infty \mu e^{-\mu R/a_0} d\mu - \right. \\
&\quad \left. - \int_{-1}^1 d\nu \nu \int_1^\infty e^{-\mu R/a_0} d\mu \right] = \frac{e^2}{a_0} (1 + \rho) e^{-\rho},
\end{aligned}$$

sendo a integral em $d\mu$ conhecida do cômputo de H_{AA} . Assim,

$$H_{AB} = S \left(\epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) - \frac{e^2}{a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}. \quad (23)$$

Finalmente, posto que os orbitais atômicos são reais, $H_{BA} = H_{AB}^* = H_{AB}$.