

ORBITAIS EM ÁTOMOS E MOLÉCULAS

André Bathista

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

1 - Teorias

- ❖ **1º Teoria da Coordenação de Werner.** É a mais simples das teorias de orbitais atômicos e moleculares
- ❖ **2º Teoria dos Orbitais Moleculares.** É uma teoria um pouco mais elaborada em relação a teoria de Werner e possui falhas quando tenta aplicar as ligações no estado sólido.
- ❖ **3º Teoria do Campo Cristalino.** É uma das teorias mais elaboradas e corrige as falhas da teoria dos orbitais moleculares para o estado sólido.

2 - CONCEITOS FÍSICOS E FERRAMENTAS MATEMÁTICAS UTILIZADAS NO ESTUDO DE ORBITAIS ATÔMICOS E MOLECULARES.

- ❖ **1. Aproximação Born-Oppenheimer**
- ❖ **2. Hamiltoniano do Sistema**
- ❖ **3. Equação de Schrödinger do Sistema**
- ❖ **4. Indistinguibilidade de Partículas**
- ❖ **5. Função de Densidade de Probabilidade**
- ❖ **6. Determinante de Slater**
- ❖ **7. Princípio de Exclusão de Pauli**
- ❖ **8. Poços de Potenciais de Ligação**
- ❖ **9. Mapas de Contorno dos Orbitais**
- ❖ **10. Diagrama de Níveis**

4–Aproximação de Born-Oppenheimer

- ❖ A aproximação de Born-Oppenheimer nos dá um caminho de encontrarmos um resultado para um sistema de N elétrons e M núcleos. Esta aproximação simplifica a equação de Schrödinger para moléculas, fazendo o uso da diferença de massas entre núcleos e elétrons. Devido a esta diferença é razoável desprezar o movimento dos núcleos, já que os elétrons movem-se mais rapidamente que o núcleo.

5 Hamiltoniano do Sistema

❖ (a) Átomos de um elétron

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

❖ (b) Átomos de muitos elétrons

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^n \frac{Ze^2}{r_j} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

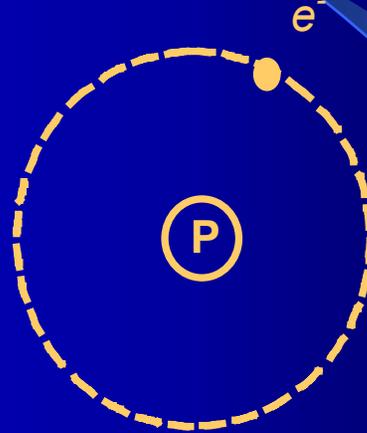
❖ (c) moléculas

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_\beta \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

6 Indistinguibilidade de Partículas

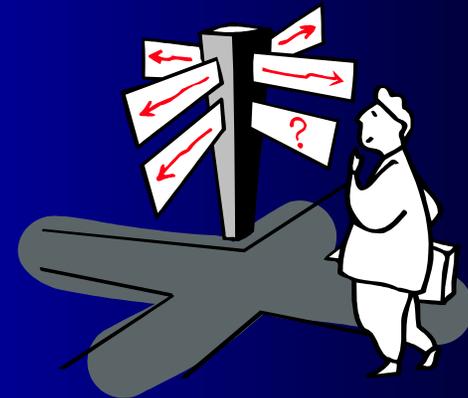
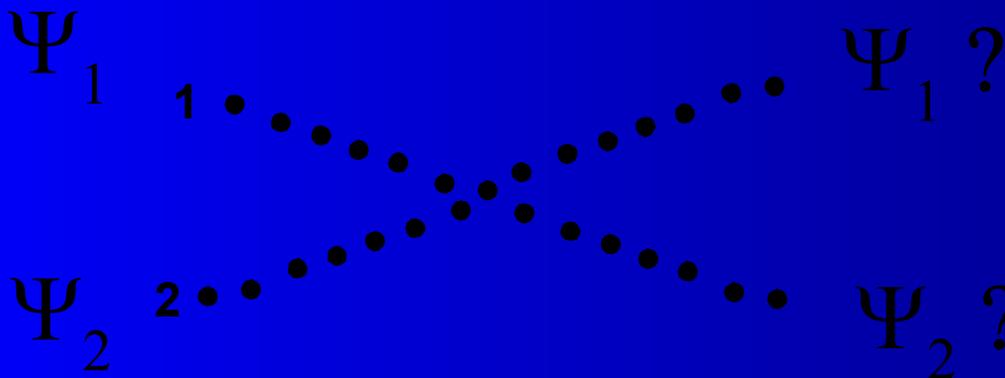
- ❖ Exemplos: 1 Próton e 1 Elétron
- ❖ são distinguíveis, massas diferentes e cargas diferentes

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

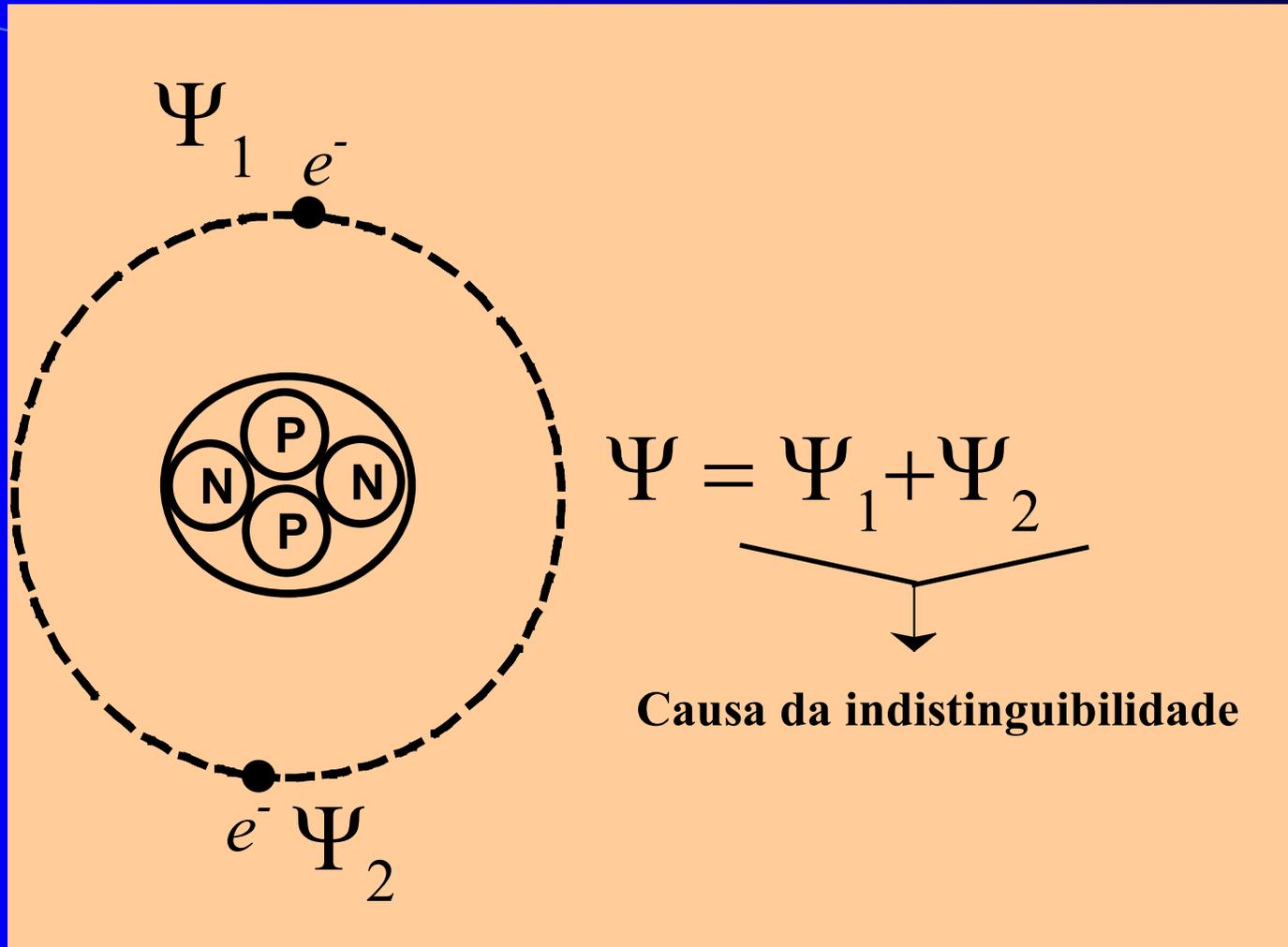


- ❖ 2 Elétrons

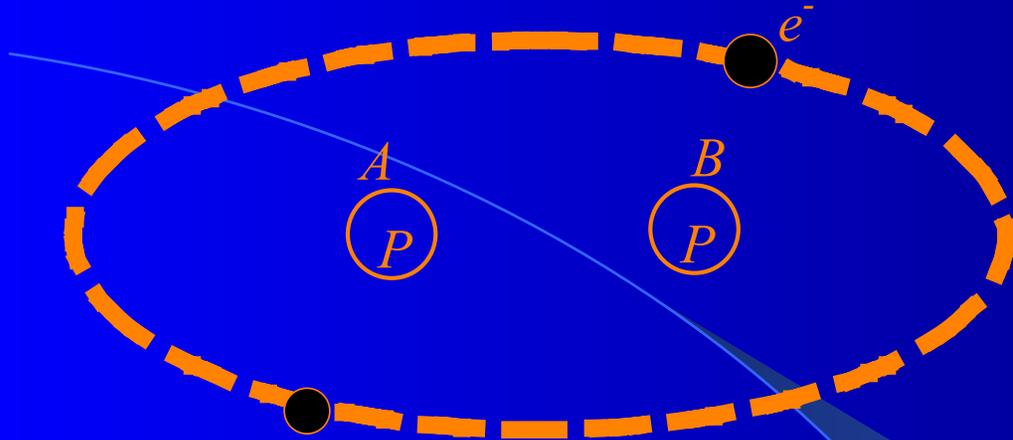
$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$



Um exemplo claro disto é o átomo de Hélio (He).
exemplo é semelhante a de duas partículas numa
caixa.



Molécula de Hidrogênio H₂



e⁻ Solução: Aproximação LCAO (Combinação Linear de Orbital Molecular)

Neste caso um elétron pode ser encontrado em um orbital atômico pertencente ao átomo A e também a um orbital pertencente ao átomo B, a função de onda total do sistema é uma superposição dos dois orbitais

$$\Psi = N [\Psi_A \pm \Psi_B]$$

7 Equação de Schrödinger do Sistema

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla^2 \Psi_1 + \nabla^2 \Psi_2 \right] + V_T \Psi_T = E_T \Psi_T$$

As autofunções das partículas

$$\Psi_1 \rightarrow \Psi_A(x_1, y_1, z_1) \rightarrow \Psi_A(1)$$

$$\Psi_2 \rightarrow \Psi_B(x_2, y_2, z_2) \rightarrow \Psi_B(2)$$

Logo, Partícula (1) no estado A e Partícula (2) no estado B.

$$\Psi = \Psi_A(1) + \Psi_B(2)$$

Agora para o caso em que a partícula (1) está no estado B, e a partícula (2) está no estado A, é

$$\Psi = \Psi_B(1) + \Psi_A(2)$$

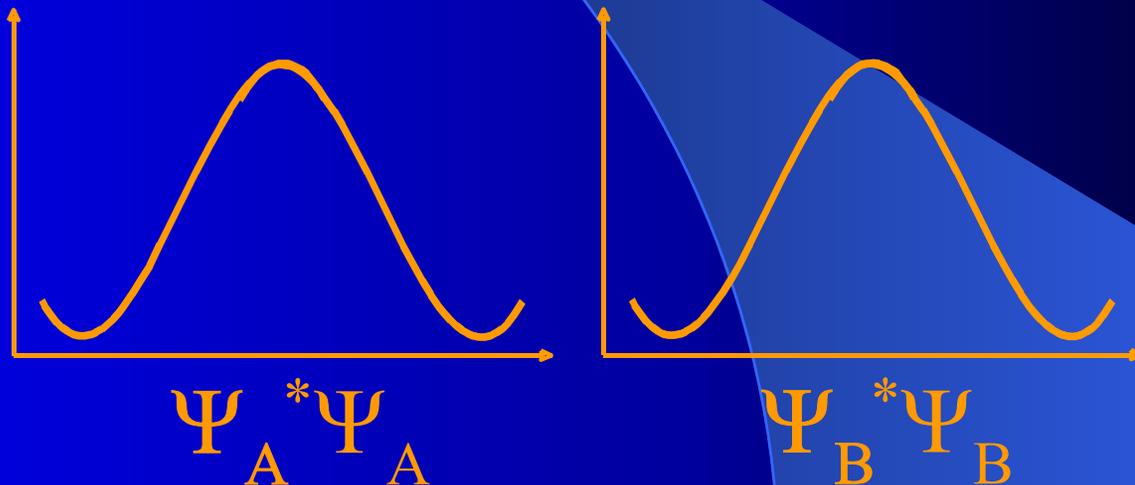
nº quânticos permutados

8 Função Densidade de Probabilidade

$$\Psi^* \Psi = \Psi_A^*(1) \Psi_B^*(2) \Psi_A(1) \Psi_B(2)$$

$$\Psi^* \Psi = \Psi_B^*(1) \Psi_A^*(2) \Psi_B(1) \Psi_A(2)$$

estas não são consideradas do pontos da indistinguibilidade e pelo princípio de exclusão de Pauli !!!



Então podemos construir uma autofunção que satisfaça a Eq.

De Schrödinger

Autofunção de simetria
$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_B(1)\Psi_A(2) \right]$$

Autofunção de antissimetria

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_B(1)\Psi_A(2) \right]$$

sendo que $\Psi_{si} \neq \Psi_{anti}$, mas correspondem ao mesmo autovalor de E_T , o que é conhecido como degenerescência de troca pois a diferença entre as autofunções degeneradas se relaciona com a troca das coordenadas das partículas. O fator (1/raiz 2) assegura que Ψ_{si} e Ψ_{anti} estarão normalizadas se $\Psi_T = \Psi_A(1)+\Psi_B(2)$ e $\Psi_T = \Psi_B(1)+\Psi_A(2)$ estiverem normalizados.

Autofunção de simetria: Ψ_{Si} descreve partículas que obedecem a estatística de Bose-Einstein – portanto chamados de bósons.

Autofunção de antissimetria: Ψ_{Anti} descrevem partículas que obedecem a estatística de Fermi-Dirac – Férmions.

Calculando as funções densidade de probabilidade para Ψ_{si} e Ψ_{anti} , e mostrando que os seus valores não se alteram pela troca das partículas. Obteremos esse resultado analisando o efeito da troca das partículas sobre as próprias autofunções

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) + \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(2)\Psi_\beta(1) + \Psi_\beta(2)\Psi_\alpha(1)] = \Psi_S$$

$$1 \rightarrow 2$$

$$2 \rightarrow 1$$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) + \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(2)\Psi_\beta(1) + \Psi_\beta(2)\Psi_\alpha(1)] = \Psi_S$$

$$1 \rightarrow 2$$

$$2 \rightarrow 1$$

$$\Psi_S^* \Psi_S \rightarrow \Psi_S^* \Psi_S \quad e \quad \Psi_A^* \Psi_A \rightarrow (-1)^2 \Psi_A^* \Psi_A = \Psi_A^* \Psi_A$$

Para as duas funções totais, simétrica e antissimétrica, as funções densidade de probabilidade não se altera por permutação das partículas.

Notando-se que a autofunção de antissimetria para duas partículas normalizadas

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) - \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2) \right]$$

também pode ser expressa na forma de determinantes, mais precisamente *determinante de Slater*

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) \\ \Psi_\beta(1) & \Psi_\beta(2) \end{vmatrix}$$

onde $2! = 2 \times 1 = 2$. A identidade dessas duas expressões pode ser verificada expandindo-se o determinante.

MOLÉCULAS DIATÔMICAS

O Hamiltoniano de um sistema de N elétrons e M núcleos é:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}}}_{\text{repulsão-e}^-n} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ik}}}_{\text{repulsão-e}^-e} + \underbrace{\sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}}_{\text{repulsão-nn}}$$

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) [1]$$

$$H = H_n + H_e$$

Born-Oppenheimer:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e \Psi_n [2]$$

Hamiltoniano do (e⁻) e (n)

$$H_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \underbrace{\sum \sum \frac{Z_k}{r_{ik}}}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum \sum \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} \quad [3]$$

$$H_n = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{\nabla_k^2}{m_k} + \underbrace{\sum \sum \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}}_{V_{nn}} \quad [4]$$

[3],[4] e [1] em [2]

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{\nabla_k^2}{m_k} - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \right] \Psi_e \Psi_n = E \Psi_e \Psi_n \quad [5]$$

$$\left\{ \Psi_e = \Psi_e(r, R); \quad \Psi_n = \Psi_n(R) \right. \text{ como } \left\{ \begin{array}{l} \nabla_k^2 \Psi_e \Psi_n = \Psi_e \nabla_k^2 \Psi_n + 2 \nabla_k \Psi_e \cdot \nabla_k \Psi_n + \Psi_n \nabla_k^2 \Psi_e \\ \nabla_i^2 \Psi_e \Psi_n = \Psi_n \nabla_i^2 \Psi_e \end{array} \right.$$

$$\sum_{k=1}^M -\frac{1}{2m_k} \Psi_e \nabla_k^2 \Psi_n + \sum_{k=1}^M \left[-\frac{1}{m_k} \nabla_k \Psi_e \cdot \nabla_k \Psi_n \right] + \sum_{k=1}^M \left[-\frac{1}{2m_k} \Psi_n \nabla_k^2 \Psi_e \right] + \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \Psi_n \cdot \nabla_i^2 \Psi_e \right] + [V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}] \Psi_e \Psi_n = E \Psi_e \Psi_n \quad \div \Psi_n$$

Ψ_e varia muito lentamente com as coordenadas nucleares!!!

$$-\frac{\Psi_e}{\Psi_n} \sum_{k=1}^M \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 \Psi_n + E_e \Psi_e - E \Psi_e + V_{nn} \Psi_e = 0$$

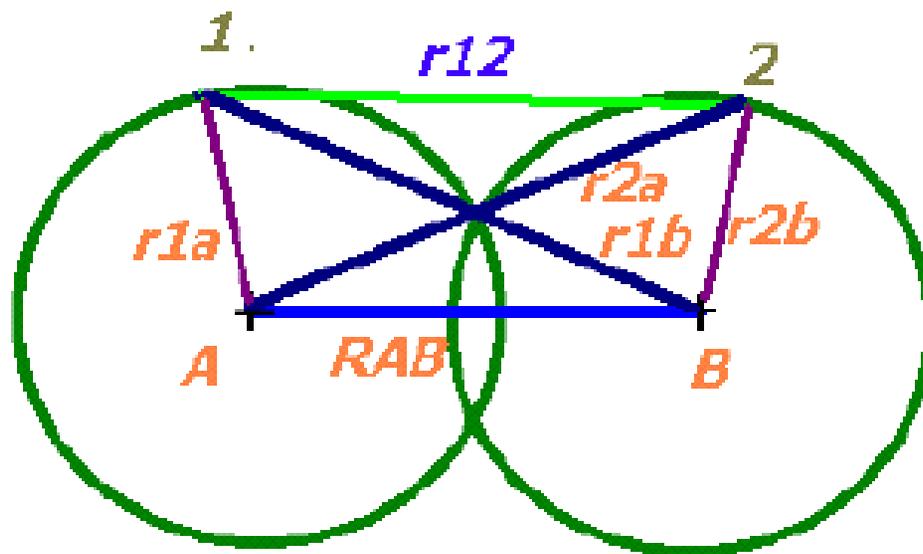
$$\Psi_e \left[-\frac{1}{\Psi_n} \sum_{k=1}^M \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 \Psi_n + E_e - E + V_{nn} \right] = 0 \times \frac{\Psi_n}{\Psi_e}$$

$$-\underbrace{\sum_{k=1}^M \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 \Psi_n + V_{nn} \Psi_n}_{H(n)\Psi(n)} + [E_e - E] \Psi_n = 0$$

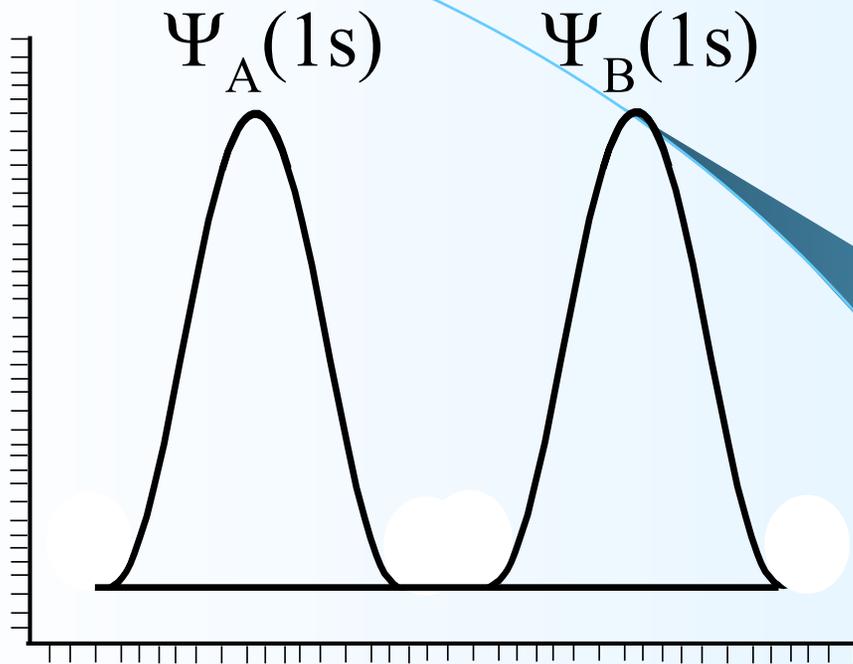
$$[H_n + E_e] \Psi_n = E \Psi_n$$

Para a molécula de hidrogênio, com dois núcleos A e B e dois elétrons 1 e 2, temos o Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\nabla_1^2 - \nabla_2^2 - \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{AB}}$$



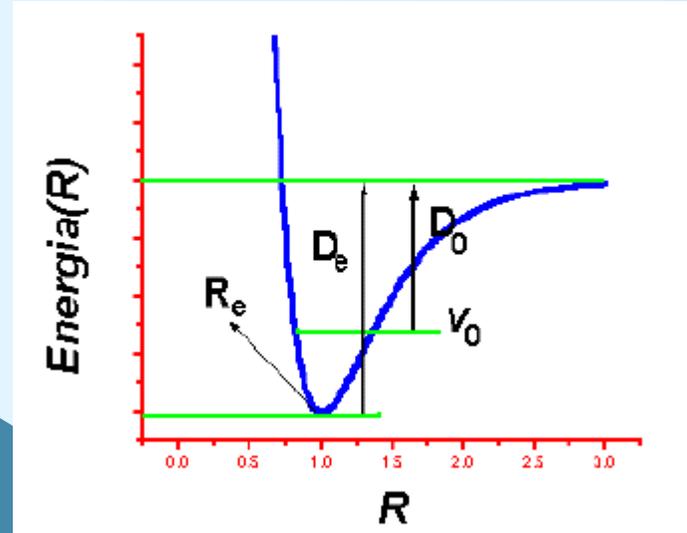
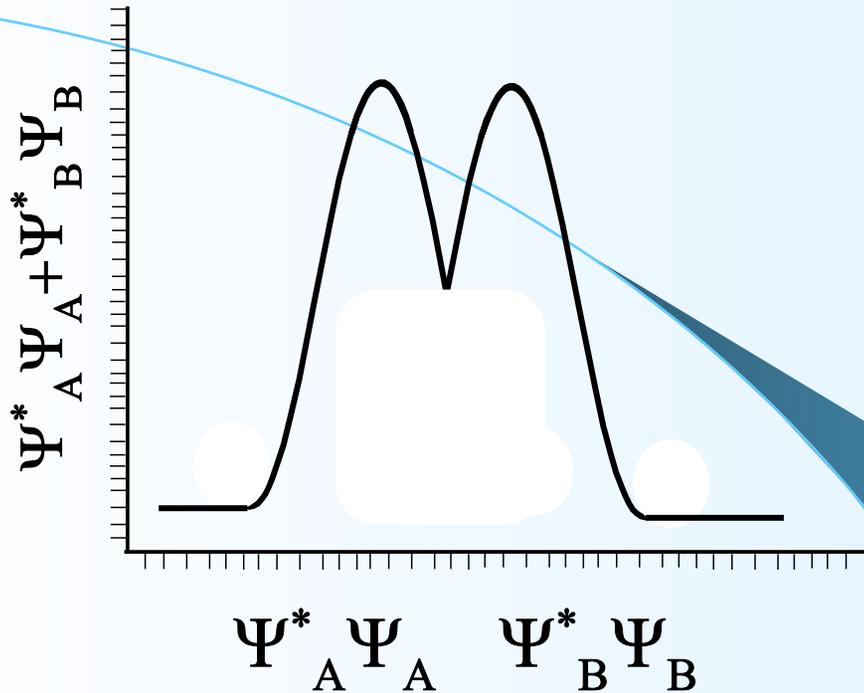
Ainda não temos formação de ligação e por isso dizemos que não há superposição dos orbitais.



$$\Psi_A^* \Psi_A$$

$$\Psi_B^* \Psi_B$$

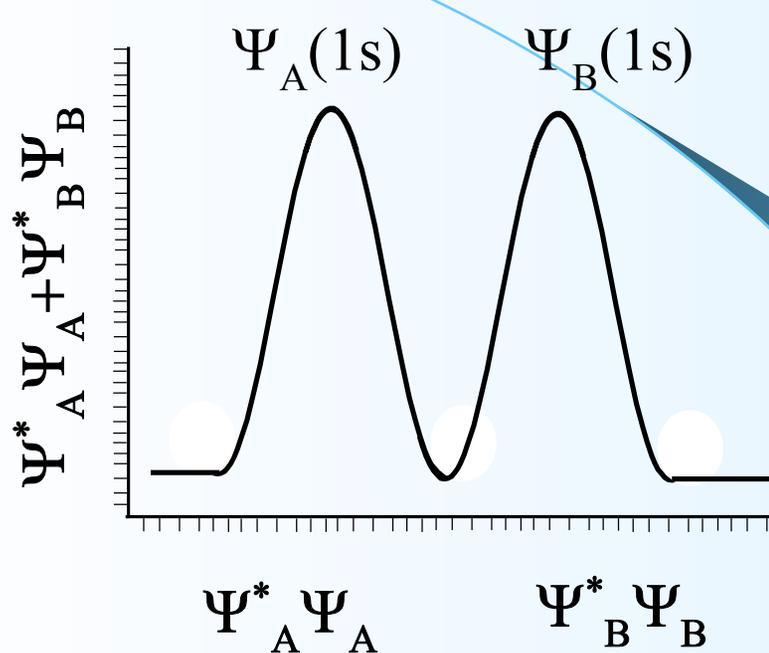
Quando os dois centros se aproximam ocorre um aumento da densidade de probabilidade entre os dois centros, uma interferência construtiva, formando assim uma ligação química.



Orbital sigma ligante (σ)

Quando a interferência é destrutiva, o orbital molecular formado é antiligante (σ^*)

DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DA H_2
Orbital antiligante



H(1S)

H(1S)

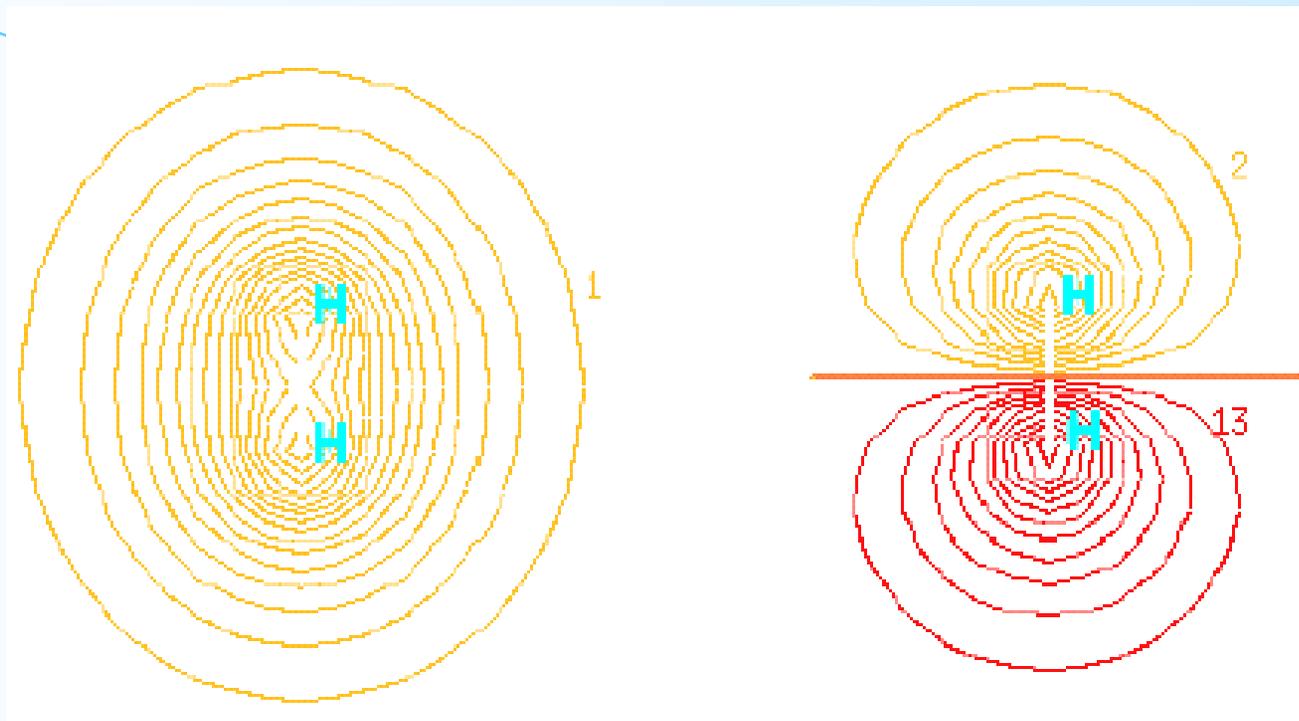
σ^*

σ

Orbital Ligante

$$\sigma = \sigma_{\alpha}(1) + \sigma_{\beta}(1)$$

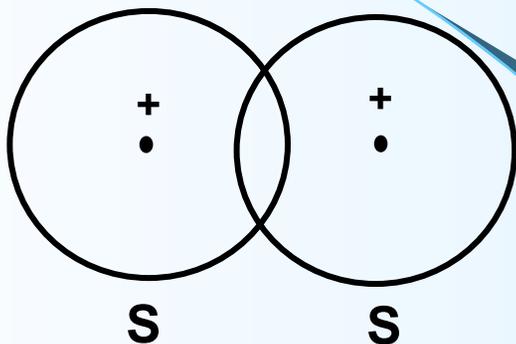
Mapas de Contorno dos Orbitais da molécula de hidrogênio.



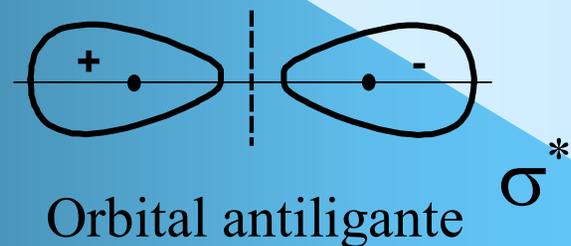
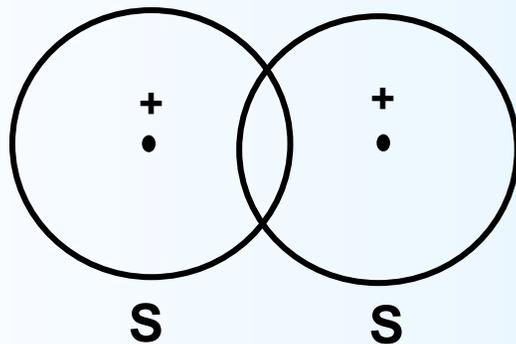
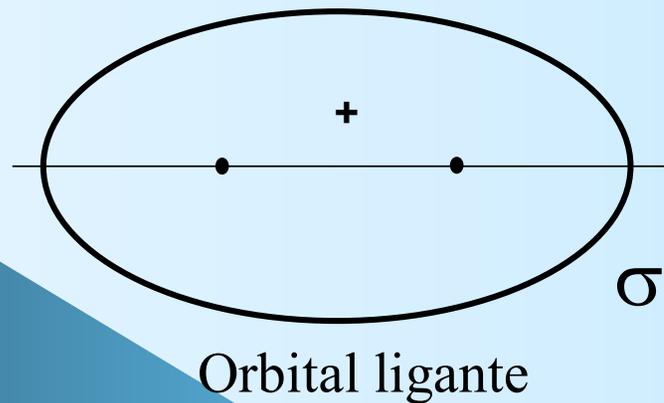
Método da Combinação Linear de Orbitais Atômicos

Combinação de orbitais $s-s$

Orbitais atômicos

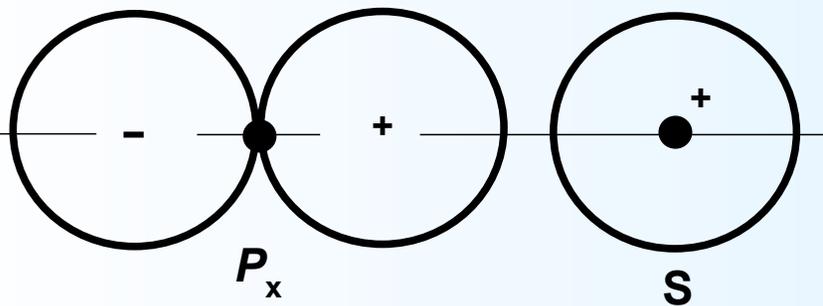


Orbitais moleculares

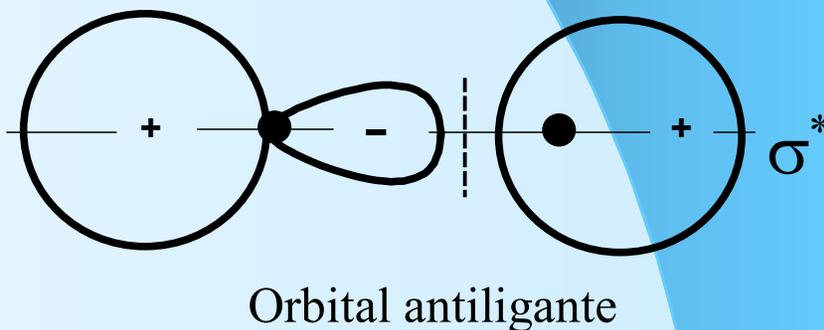
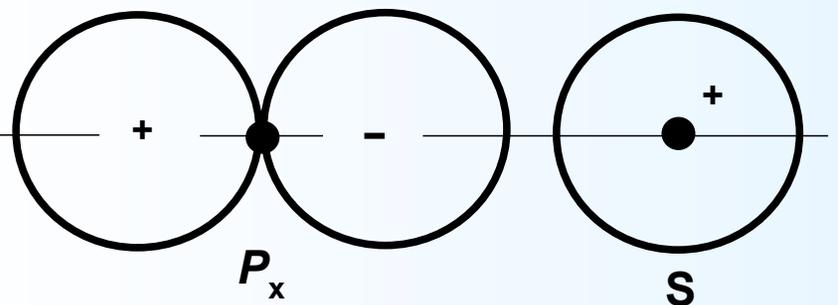
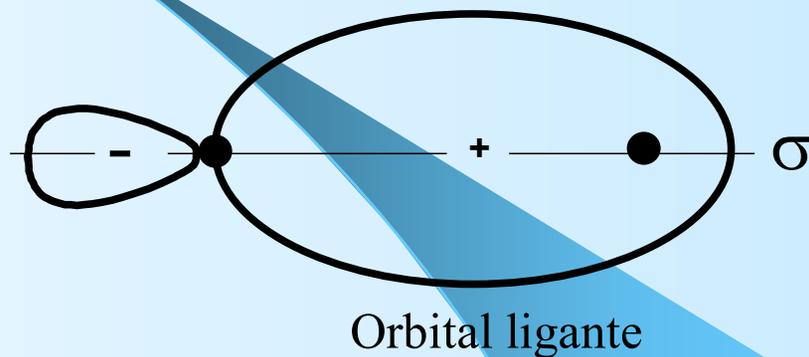


Combinação de orbitais $s-p$

Orbitais atômicos

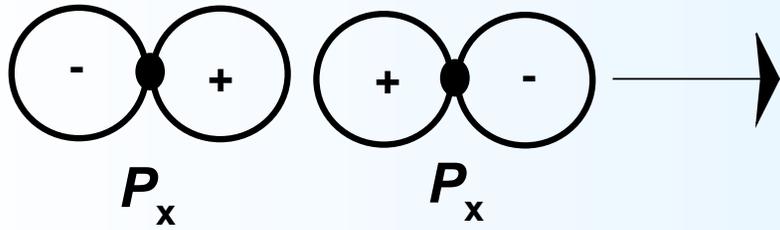


Orbitais moleculares

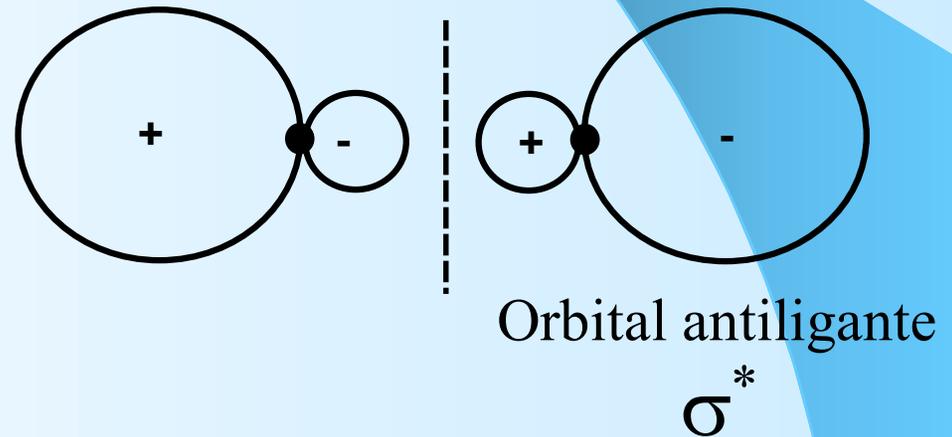
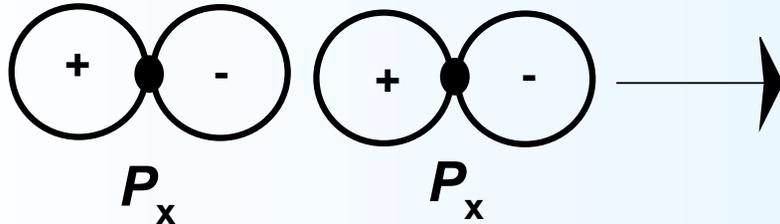
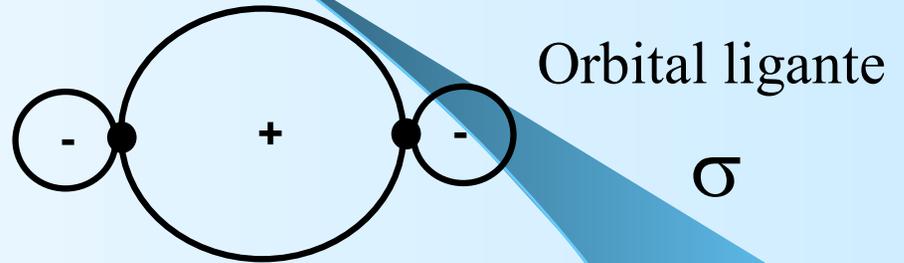


Combinação de orbitais $p-p$

Orbitais atômicos

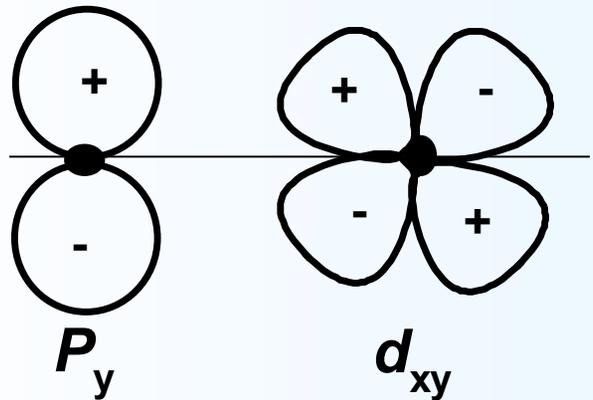


Orbitais moleculares

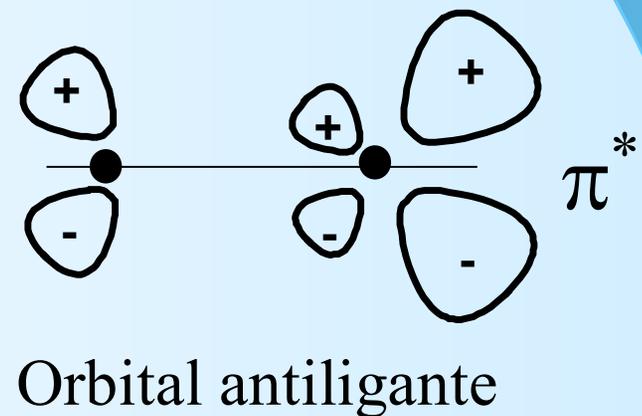
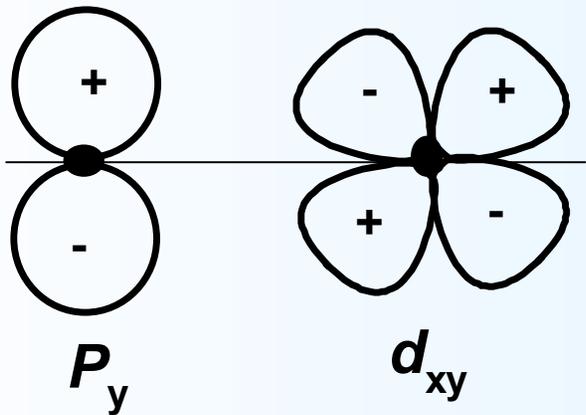
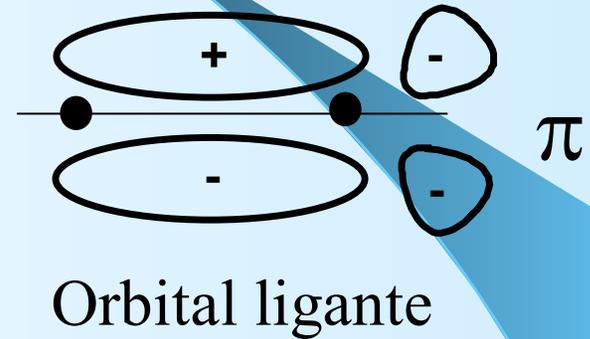


Combinação de orbitais p - d

Orbitais atômicos

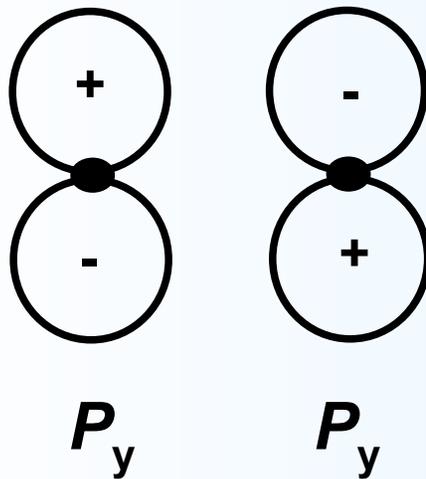
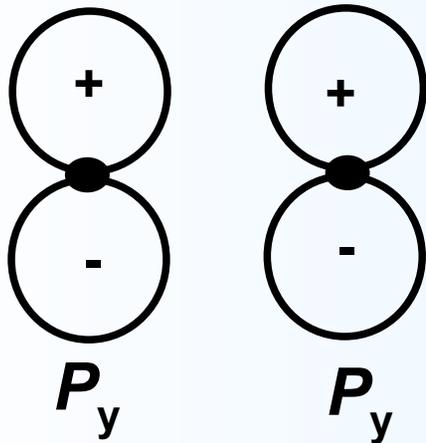


Orbitais moleculares

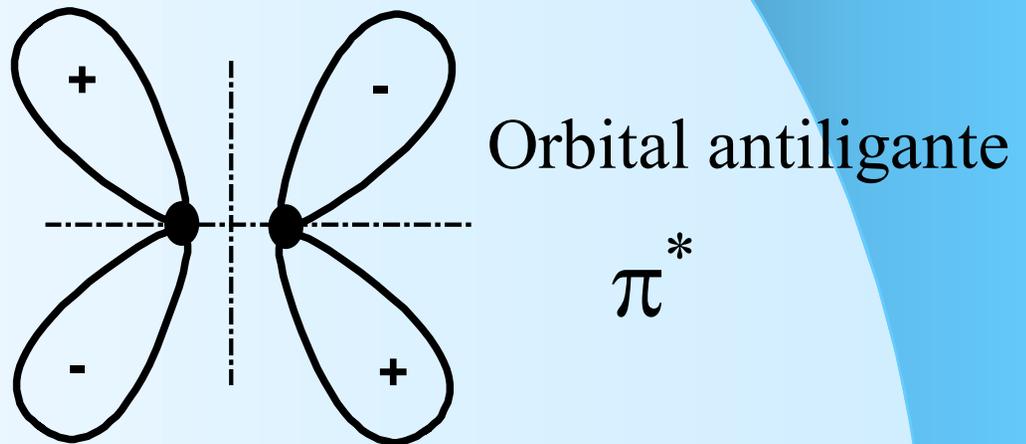
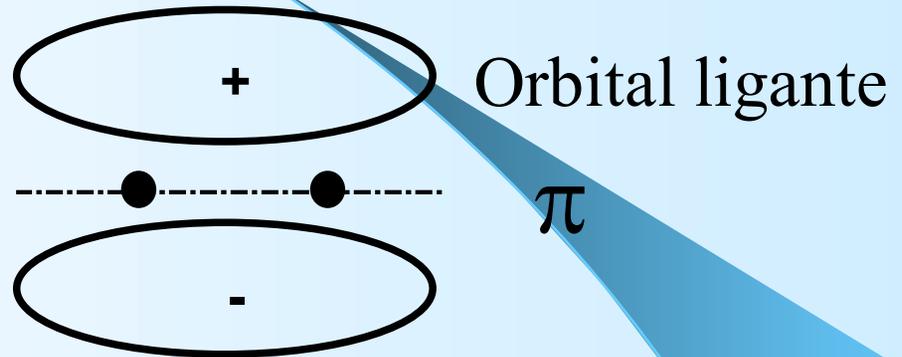


Combinação de orbitais p - p ($\pi^* \pi$)

Orbitais atômicos

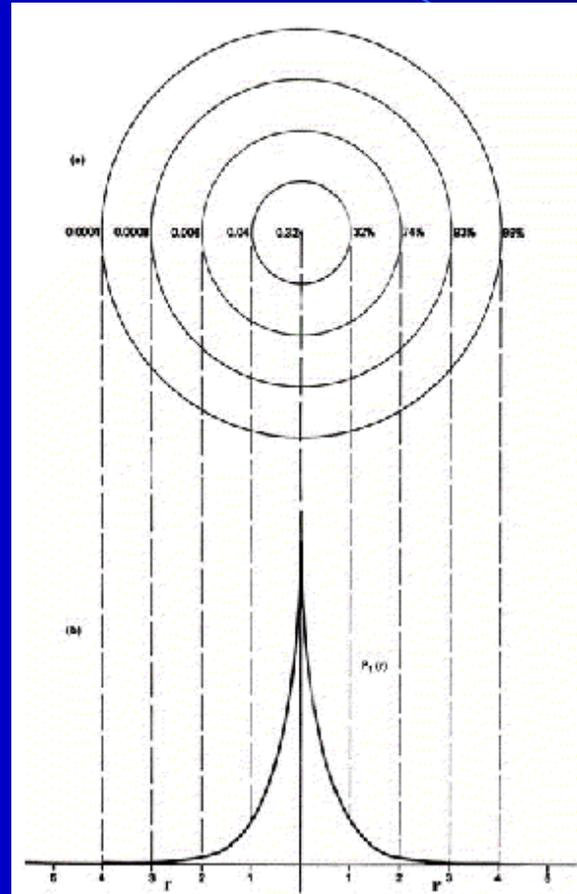


Orbitais moleculares

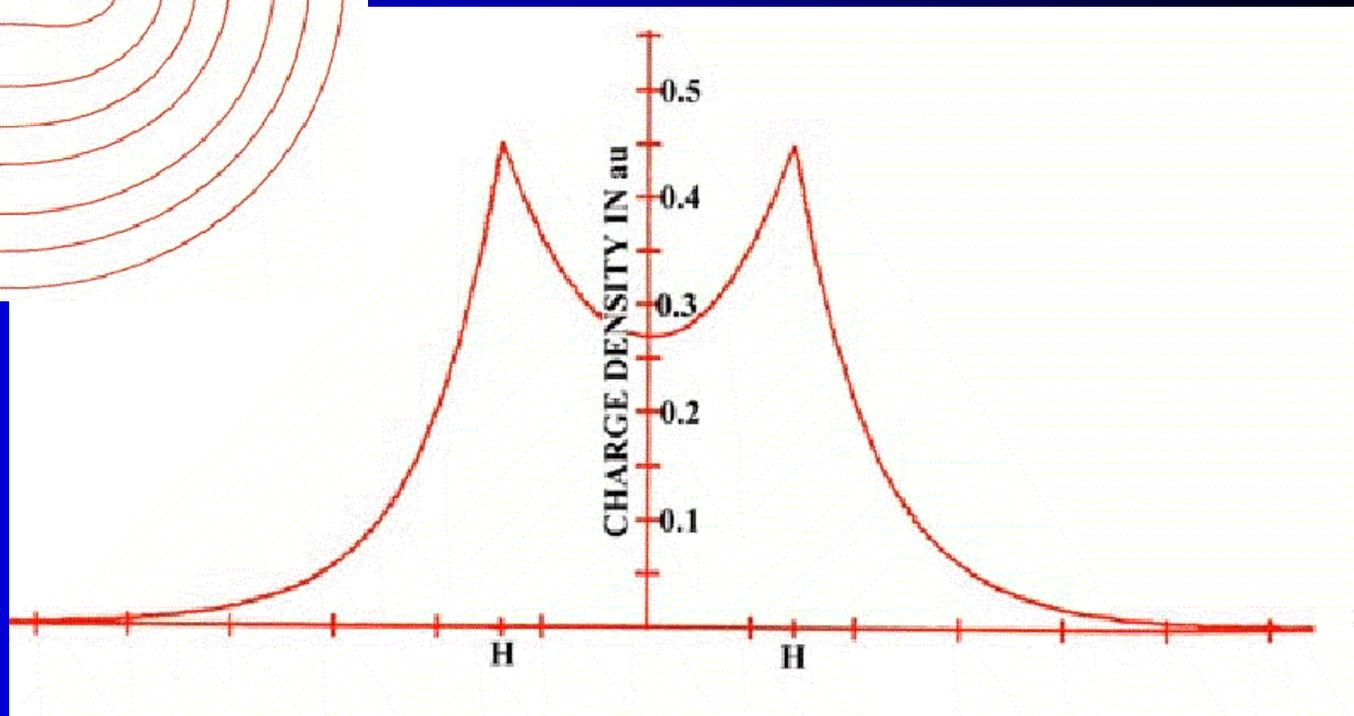
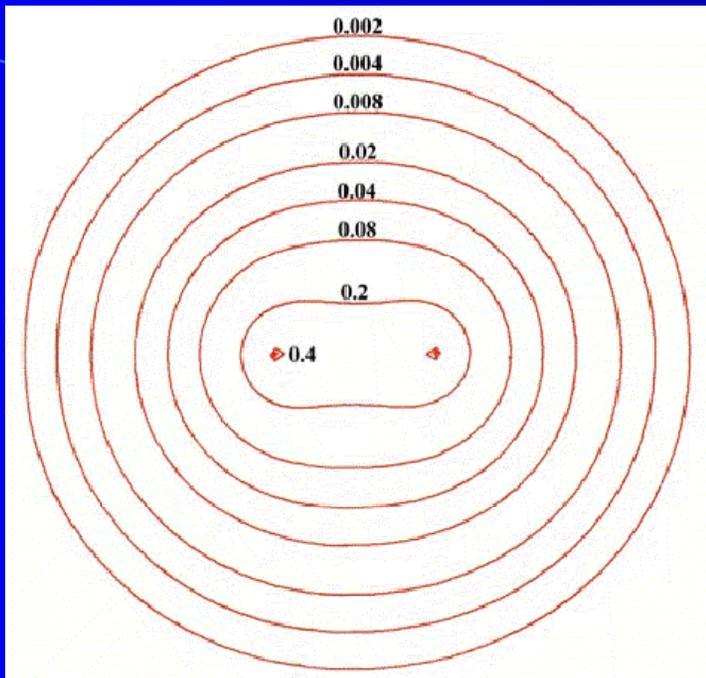


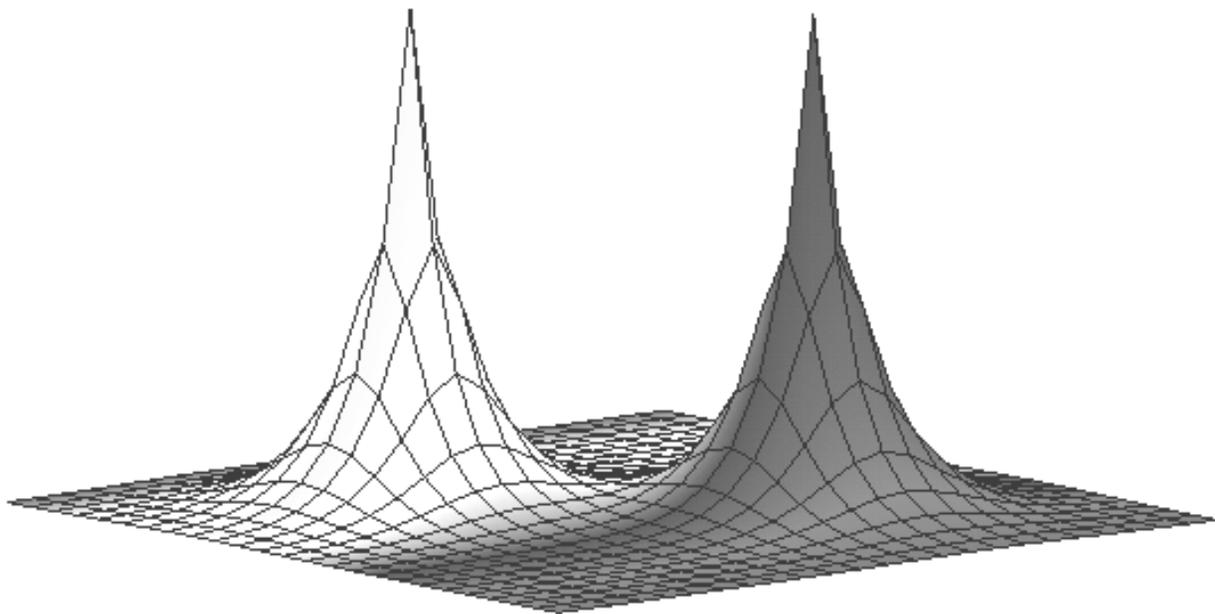
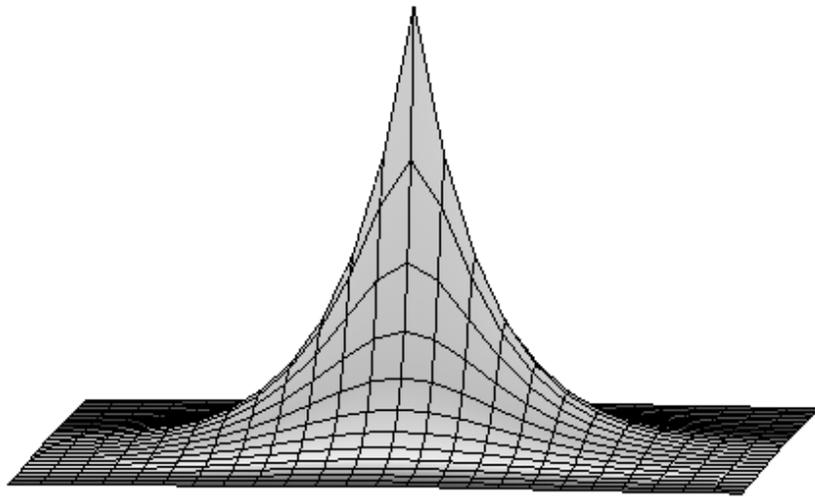
Alguns mapas de contorno de orbitais

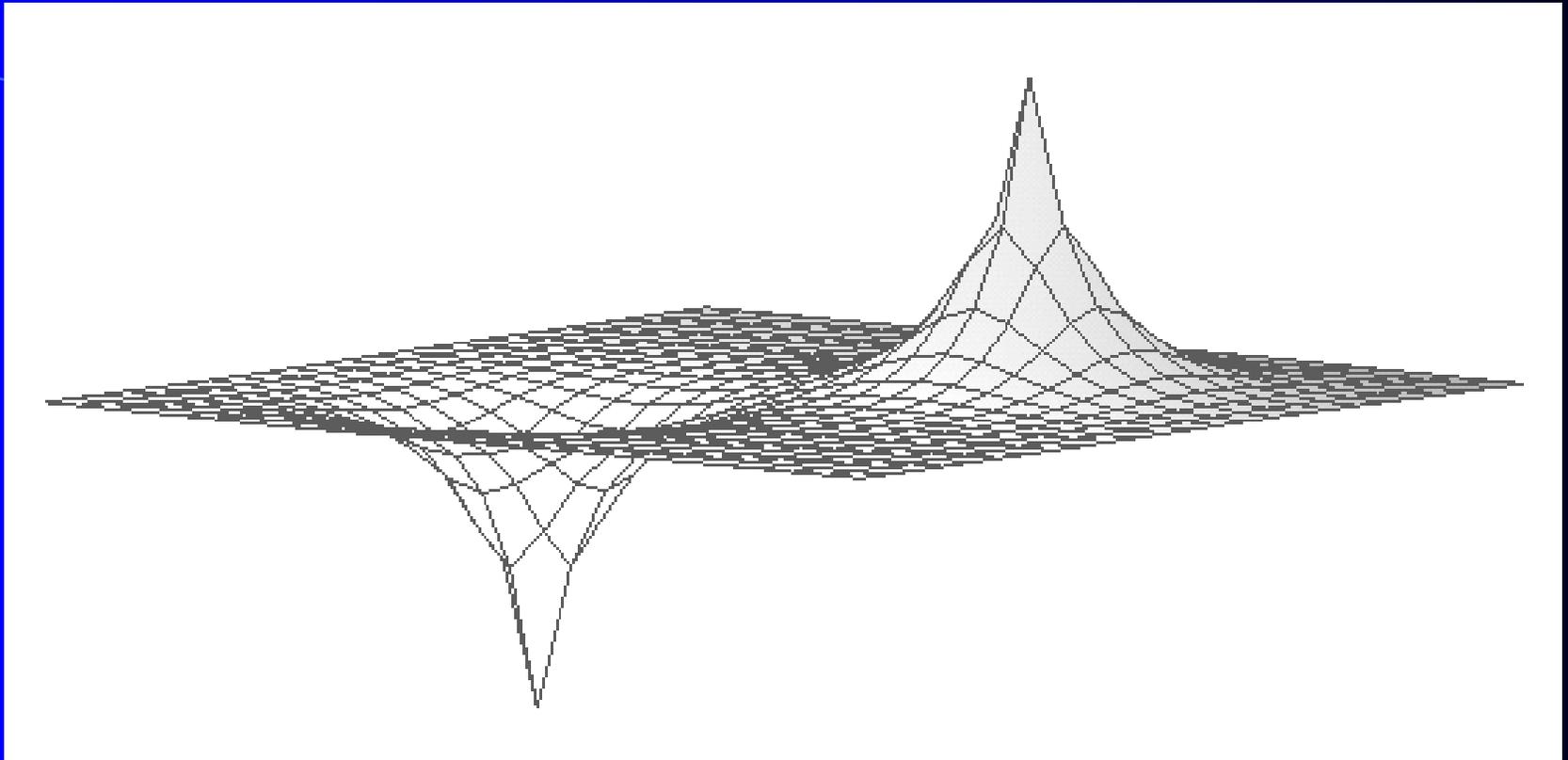
Orbital 1s

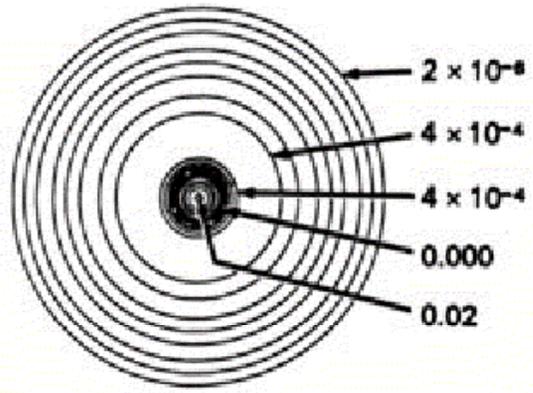
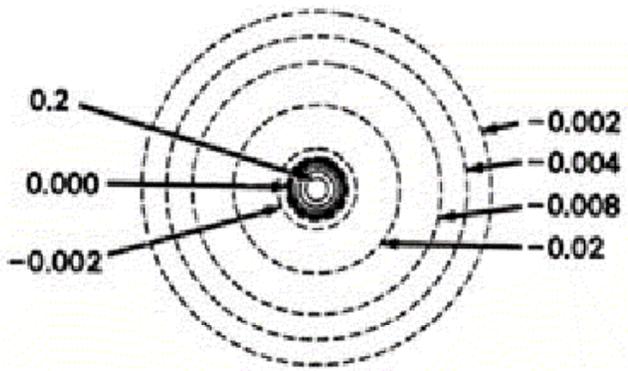


Outras representações H_2 (1s-1s)

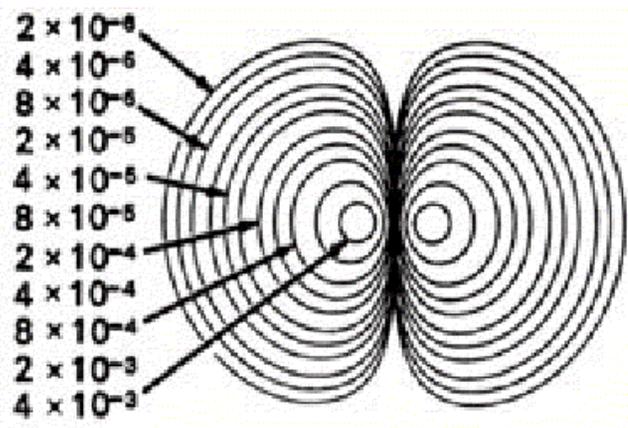
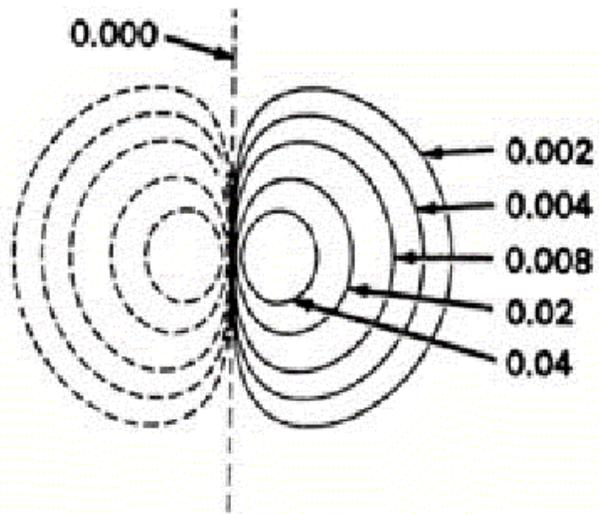




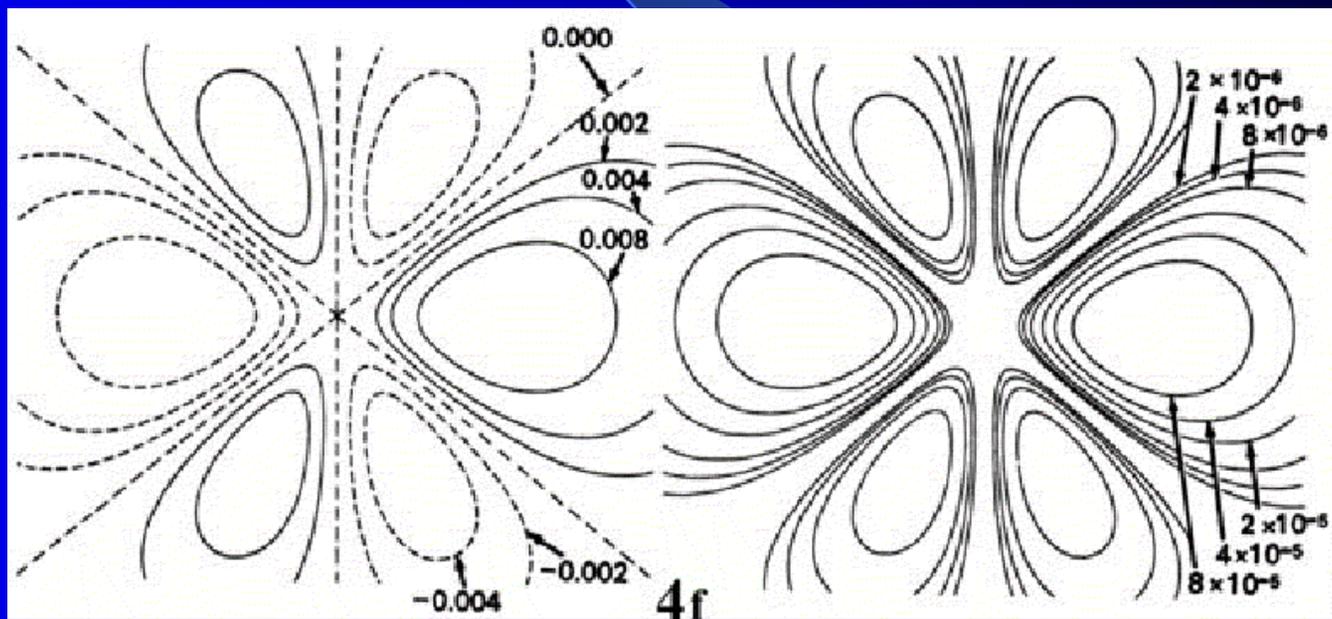
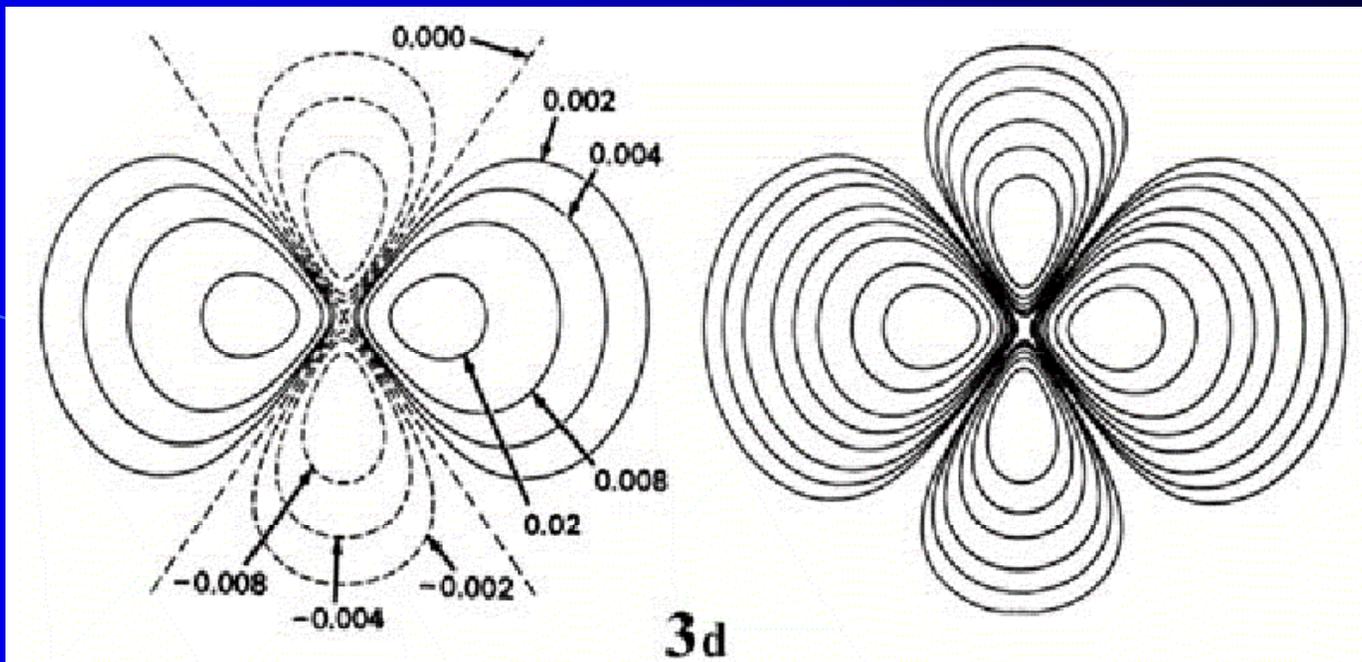




2s



2p



a) orbital de 1 átomo ($n = 1, l = s, m = 0$); **b)** orbital de 1 átomo ($n = 2, l = p, m = 0$); **c)** orbital de 1 átomo ($n = 4, l = f, m = 0$); **d)** orbital de 1 átomo ($n = 3, l = d, m = 0$); **e)** orbital de 1 átomo ($n = 3, l = d, m = 1$).

