

4300315 - Introdução à Física Atômica e Molecular

Lista de exercícios 3 - 1s/2015: Teoria do Orbital Molecular

1. Molécula de H_2^+

Considere o Hamiltoniano da molécula de H_2^+ :

$$\hat{H}_M = \frac{p^2}{2m_e} - \sum_{\alpha=A,B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

onde $\vec{R}_{A(B)} = (0,0, - (+)R/2)$ são as posições dos núcleos no eixo z (eixo de simetria da molécula).

Mostramos em aula que, na aproximação de LCAO, as energias e orbitais moleculares da molécula de H_2^+ são obtidos em termos de orbitais atômicos $1s$ do átomo de Hidrogenio (com energia E_{1s})

$$\phi(\vec{r}_\alpha) = \frac{e^{-r_\alpha/a_B}}{\sqrt{\pi a_B^3}}$$

centrados nas posições dos núcleos $\vec{r}_\alpha = \vec{r} - \vec{R}_\alpha$ (a_B é o Raio de Bohr).

(a) Calcule a integral de overlap

$$S = \langle \phi_A | \phi_B \rangle = \int d^3\vec{r} \phi^*(\vec{r}_A) \phi(\vec{r}_B)$$

em função de R .

(b) Escreva os elementos de matriz H_{AA} , H_{AB} e H_{BB}

$$H_{\alpha\beta}(R) = \langle \phi_\alpha | \hat{H}_M | \phi_\beta \rangle = \int d^3\vec{r} \phi^*(\vec{r}_\alpha) \hat{H}_M \phi(\vec{r}_\beta)$$

($\alpha, \beta = A, B$) em termos de E_{1s} , S e das integrais:

$$j'(R) = \langle \phi_A | \frac{1}{r_B} | \phi_A \rangle = \int d^3\vec{r} |\phi(\vec{r}_A)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}$$

$$k'(R) = \langle \phi_A | \frac{1}{r_A} | \phi_B \rangle = \int d^3\vec{r} \phi^*(\vec{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \phi(\vec{r}_B)$$

(c) Calcule as integrais j' e k' em função de R .

(d) A energias dos estados ligante $E_+(R)$ e não-ligante $E_-(R)$ são dadas por:

$$E_\pm(R) = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{(1 \pm S)}$$

Escreva em termos de j' e k'

(e) Calcule $\Delta E(R) = E_-(R) - E_+(R)$.

Dicas:

(1) Use coordenadas esferoidais prolatas (μ, ν, φ) (vide Notas de Aula no site). O nome assusta mas facilita muito o cálculo das integrais. (Mostre que $\mu = (r_A + r_B)/R$ e $\nu = (r_A - r_B)/R$).

(2) Expresse as integrais j' e k' em unidades de $e^2/(4\pi\epsilon_0 a_B) = 2$ Rydberg = 1 Hartree. (1 Ryd = 0.5 Hartree = 13.6 eV)

$$R: (a) S = e^{-R/a_B} \left(1 + \frac{R}{a_B} + \frac{R^2}{3a_B^2} \right)$$

$$(b) H_{AA} = H_{BB} = E_{1s} - j'(R) + e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$$

$$H_{AB} = S (E_{1s} + e^2/(4\pi\epsilon_0 R)) - k'(R)$$

$$(c) j'(R) = 2 \frac{a_B}{R} \left[1 - e^{-2R/a_B} \left(1 + \frac{R}{a_B} \right) \right] \text{ Ryd}$$

$$k'(R) = 2e^{-R/a_B} \left(1 + \frac{a_B}{R} \right) \text{ Ryd}$$

$$(d) E_\pm(R) = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{(j'(R) \pm k'(R))}{(1 \pm S)}$$

$$(e) \Delta E = \frac{2}{(1-S^2)} (k' - S j')$$

2. Molécula de H_2 .

Considere o Hamiltoniano da molécula de H_2 :

$$\hat{H}_{H_2} = \sum_{i=1,2} \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{\alpha=A,B; i=1,2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

onde $\vec{R}_{A(B)} = (0,0, - (+)R/2)$ são as posições dos núcleos no eixo z (eixo de simetria da molécula).

Podemos partir da construção de orbitais moleculares ligantes/anti-ligantes para cada elétron usando orbitais atômicos $1s$ centrados em cada núcleo:

$$\psi_{g,u}(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} [\phi(\vec{r}_{Ai}) \pm \phi(\vec{r}_{Bi})]$$

($i = 1,2$) onde $\vec{r}_{\alpha i} = \vec{r}_i - \vec{R}_\alpha$.

(a) Construa os estados de 2 elétrons $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ obedecendo o princípio de Pauli e indique a configuração molecular correspondente (Dica: serão 6 estados).

(b) Calcule a energia do estado fundamental $E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{H_2} | \Psi_0 \rangle$. Escreva em termos das integrais S , j' e k' definidas no problema anterior e das seguintes integrais de Coulomb e troca:

$$J_{AA} = e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{|\phi(\vec{r}_{A1})|^2 |\phi(\vec{r}_{A2})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$J_{AB} = e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{|\phi(\vec{r}_{A1})|^2 |\phi(\vec{r}_{B2})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$K = e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{\phi^*(\vec{r}_{A1}) \phi(\vec{r}_{B1}) \phi^*(\vec{r}_{A2}) \phi(\vec{r}_{B2})}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$L = e^2 \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\phi^*(\vec{r}_{A1})\phi(\vec{r}_{A1})\phi^*(\vec{r}_{B2})\phi(\vec{r}_{B2})}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}.$$

Dica: Dos 16 elementos de matriz que aparecem, vários são iguais pela simetria da molécula (trocar $A \leftrightarrow B$ ou $1 \leftrightarrow 2$ leva ao mesmo elemento de matriz). Agrupe em 5 grupos de elementos distintos dos tipos $\langle\phi_A(1)\phi_A(2)|\hat{H}_{H_2}|\phi_A(1)\phi_A(2)\rangle$, $\langle\phi_A(1)\phi_A(2)|\hat{H}_{H_2}|\phi_B(1)\phi_B(2)\rangle$, etc.

R: (a)

σ_g^2 :

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_g(1)\psi_g(2)|S=0\rangle$$

$\sigma_g^1\sigma_u^1$:

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_g(1)\psi_u(2)\rangle + |\psi_u(1)\psi_g(2)\rangle) |S=0\rangle$$

$$|\Psi_{2-4}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_g(1)\psi_u(2)\rangle - |\psi_u(1)\psi_g(2)\rangle) |S=1\rangle$$

σ_u^2 :

$$|\Psi_5\rangle = |\psi_u(1)\psi_u(2)|S=0\rangle.$$

(b)

$$E_0(R) = 2E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{2(j'+k')}{(1+S)} + \frac{J_{AA}+J_{AB}+2K+4L}{2(1+S)^2}$$

3. Estados excitados da molécula de H_2 :

Considere a configuração $\sigma_g^1\sigma_u^1$ (estados excitados) da molécula de H_2 usando LCAO.

- Determine os multipletos presentes nesta configuração.
- Escreva os estados moleculares dos multipletos em termos dos orbitais atômicos.
- Use as regras de Hund para determinar o multipletto de mais baixa energia e calcule sua energia em termos das integrais dadas no exercício anterior.

R: (a) $^1\Sigma_u, ^3\Sigma_u$

(b)

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} (|\phi_{A1}\rangle|\phi_{A2}\rangle + |\phi_{B1}\rangle|\phi_{B2}\rangle) |S=0\rangle$$

$$|\Psi_{2-4}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} (|\phi_{B1}\rangle|\phi_{A2}\rangle - |\phi_{A1}\rangle|\phi_{B2}\rangle) |S=1\rangle$$

(c)

$$E_{2-4}(R) = 2E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{(-2)(j' - Sk') + J_{AB} - K}{(1 - S^2)}$$

4. Configurações de moléculas diatômicas:

Com base na Teoria do Orbital Molecular e na aproximação LCAO, determine (1) a configuração e multipletto do estado fundamental e (2) a ordem de ligação b das seguintes moléculas diatômicas:

(a) C_2 ; (b) C_2^+ ; (c) F_2^+ ; (d) NO

Dados: $C: Z = 6, N: Z = 7, O: Z = 8, F: Z = 9$.

R:

$$(a) 1\sigma_g^2 1\sigma_g^2 \pi_u^4, ^1\Sigma_g, b = 2$$

$$(b) 1\sigma_g^2 1\sigma_g^2 \pi_u^3, ^2\Pi_u, b = 3/2$$

$$(c) 1\sigma_g^2 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3, ^2\Pi_g, b = 3/2$$

$$(d) 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^1, ^2\Pi, b = 5/2$$

5. Sistemas π -conjugados:

Monte e resolva os determinantes seculares para os seguintes sistemas π -conjugados:

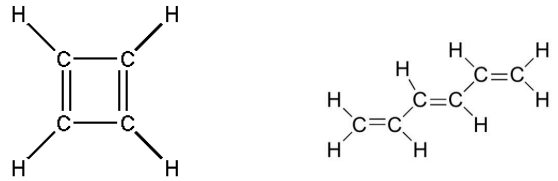


Figura 5.1: (a) Ciclo-butadieno (b) Hexatrieno.

Calcule os níveis de energia, a Energia de Ligação e a Energia de Deslocalização para cada um dos casos.

R:

$$(a) E_{k=1,4} = \alpha + 2\beta, \alpha, \alpha, \alpha - 2\beta;$$

$$E_l = 4\alpha + 4\beta;$$

$$E_d = 0.$$

$$(b) E_{k=1,6} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{7}\right);$$

$$E_l = 6\alpha + 4\beta \left(\cos\frac{\pi}{7} + \cos\frac{2\pi}{7} + \cos\frac{3\pi}{7}\right);$$

$$E_d = 0.98792\beta.$$