

AULA 22

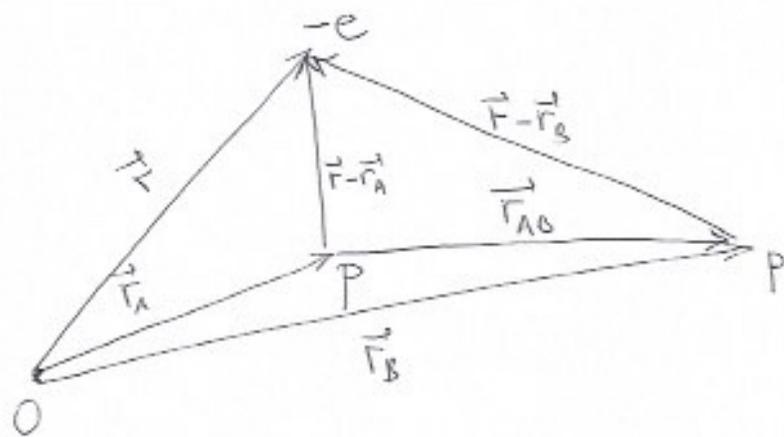
Mecânica
Quântica I

Combinação Linear de Orbitais Atômicos: H_2^+ (LCAO)

Assumiremos que a função de onda dos elétrons em uma molécula pode ser aproximada por combinações lineares de funções de onda atômicas. Para encontrar a melhor combinação, ou seja, aquela que fornece a melhor estimativa, aplicamos o método variacional obtendo assim os valores dos parâmetros que minimizam a energia.

Vamos aplicar essa ideia à molécula H_2^+ .

$$H_{el} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} \quad (1)$$



É conveniente definir o chamado sistema de coordenadas elíptico.

$$\vec{r}_{AB} = \vec{r}_B - \vec{r}_A$$

Esse sistema facilitará realizar as integrais que encontraremos. Lembremos que $|\vec{r}_A - \vec{r}_B| \equiv R$ fixo

$$\mu \equiv \frac{(|\vec{r} - \vec{r}_A| + |\vec{r} - \vec{r}_B|)}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} = \frac{(|\vec{r} - \vec{r}_A| + |\vec{r} - \vec{r}_B|)}{R} \quad (2a)$$

$$1 \leq \mu \leq \infty$$

$$\nu \equiv \frac{(|\vec{r} - \vec{r}_A| - |\vec{r} - \vec{r}_B|)}{R} \quad (2b) \quad -1 \leq \nu \leq 1$$

$\varphi =$ ângulo em torno do eixo conectando os 2 núcleos. $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ (2c)

$$\int d^3r f = \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^1 d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) f \quad (2d)$$

Como podemos observar:

se $R, |\vec{r} - \vec{r}_B| \gg a_0$ (raio de Bohr)

se $|\vec{r} - \vec{r}_A| \sim a_0$

então $\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_B|} \approx \frac{e^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} = \frac{e^2}{R} \Rightarrow$ Hel fica próximo ao do átomo de Hidrogênio

o mesmo argumento vale se $R, |\vec{r} - \vec{r}_A| \gg a_0$, se $|\vec{r} - \vec{r}_B| \sim a_0$
 nesse caso $\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} \approx \frac{e^2}{R} \Rightarrow$ Hel fica próximo ao do átomo de Hidrogênio

Isso sugere tomar como funções teste para o método variacional os autoestados $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ tais que (2)

$$\langle \vec{r} | \psi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|\vec{r}-\vec{r}_A|/a_0} \quad (3a)$$

$$\langle \vec{r} | \psi_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|\vec{r}-\vec{r}_B|/a_0} \quad (3b)$$

Vamos então considerar a família de kets

$$|\psi\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle \quad (4)$$

Como ruínas o método variacional consiste em deixar estacionário

$$\langle H \rangle \equiv \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (5)$$

para que $|\psi\rangle$ seja autovetor de H com autovalor E temos

$$\langle \psi_i | H | \psi \rangle = \langle \psi_i | E | \psi \rangle = E \langle \psi_i | \psi \rangle \quad i = 1, 2 \quad (6)$$

$$\Rightarrow \sum_{j=1}^2 c_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = E \sum_{j=1}^2 c_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (7)$$

onde $S_{ij} \equiv \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (8a)$

$$H_{ij} \equiv \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle \quad (8b)$$

assim precisamos resolver o sistema

$$(H_{11} - E S_{11}) c_1 + (H_{12} - E S_{12}) c_2 = 0 \quad (9a)$$

$$(H_{21} - E S_{21}) c_1 + (H_{22} - E S_{22}) c_2 = 0 \quad (9b)$$

Esse sistema admite solução se

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (9c)$$

ou seja, os autovalores. E possíveis são raízes de equações de 2º grau.

$$\text{Como } \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1 \quad (\text{normalizados})$$

$$\Rightarrow S_{11} = S_{22} = 1 \quad (10a)$$

mas $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ não são ortogonais. Como as funções de onda associadas a esses kets são mais tempo ainda que

$$S_{12} = S_{21} \equiv S = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int d^3r \psi_1(\vec{r}) \psi_2(\vec{r}) \quad (10b)$$

(Integral de Superposição) (ou de recobrimento)

$$S \equiv \int d^3r \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-|\vec{r}-\vec{r}_A|/a_0} e^{-|\vec{r}-\vec{r}_B|/a_0} = \int_0^\infty d\mu \int_{-1}^1 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{R^3}{8} (\mu^2 - v^2)$$

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

$$\int_0^\infty d\mu \mu^n e^{-s\mu} = \frac{n! e^{-s}}{s^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{s^k}{k!} \equiv \Omega_n(s)$$

(4)

assim

$$S = \rho \left(D_2(\rho) - \frac{1}{3} D_0(\rho) \right)$$

$$D_0(\rho) = \frac{e^{-\rho}}{\rho} \quad \rho \equiv R/a_0$$

$$D_2(\rho) = \frac{2\rho^{-\rho}}{\rho^3} \left(1 + \rho + \frac{\rho^2}{2} \right)$$

$$S = e^{-\rho} \left[1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 \right] \quad \rho \equiv R/a_0 \quad (10c)$$

$$H_{11} = H_{22} = \langle \psi_1 | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} | \psi_1 \rangle - \langle \psi_1 | \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_B|} | \psi_1 \rangle$$

$$+ \frac{e^2}{R} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle$$

mas $|\psi_1\rangle$ é autovalor de $\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_A|}$ com auto-valor

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

$$H_{11} = E_1 + \frac{e^2}{R} - C = H_{22} \quad (11a)$$

Integral de Coulomb

$$C = \int d^3r \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2|\vec{r} - \vec{r}_A|/a_0} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_B|} = \int_{-1}^{\infty} d\mu \int_{-1}^1 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{R^3}{8} (\mu^2 - v^2)$$

$$\frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{R}{a_0}(\mu+v)} \frac{2e^2}{R} \frac{1}{\mu-v} = \frac{2e^2}{\pi a_0^3} \frac{R^3}{8R} \int_{-1}^{\infty} d\mu \int_{-1}^1 dv (\mu+v) e^{-\frac{R}{a_0}(\mu+v)}$$

$$= \frac{e^2}{2a_0^3} R^2 \left[\int_{-1}^{\infty} d\mu \mu e^{-\frac{R}{a_0}\mu} \int_{-1}^1 dv e^{-\frac{R}{a_0}v} + \int_{-1}^{\infty} d\mu e^{-\frac{R}{a_0}\mu} \int_{-1}^1 dv v e^{-\frac{R}{a_0}v} \right] \quad (5)$$

$$C = \frac{e^2}{R} \left[1 - e^{2R/a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \right] \quad (11b)$$

$$\boxed{H_{11} = E_1 + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0}} = H_{22} \quad (12)$$

Finalmente:

$$H_{12} = H_{21} = \langle \psi_1 | \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_B|} \right] | \psi_2 \rangle + \frac{e^2}{R} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle - \langle \psi_1 | \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} | \psi_2 \rangle$$

$$\psi_2 \rangle = E_1 S + \frac{e^2}{R} S - \int d^3r \psi_1(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} \psi_2(\vec{r}) \quad \boxed{\text{Integral Risonante}}$$

$$\int d^3r \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-|\vec{r} - \vec{r}_A|/a_0} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} e^{-|\vec{r} - \vec{r}_B|/a_0} = \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}$$

$$\therefore \boxed{H_{12} = H_{21} = \left(E_1 + \frac{e^2}{R} \right) S - \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}} \quad (13)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = (c_1 \langle \psi_1 | + c_2 \langle \psi_2 |) (c_1 | \psi_1 \rangle + c_2 | \psi_2 \rangle)$$

$$= c_1^2 + c_1 c_2 S + c_1 c_2 S + c_2^2 = (c_1^2 + c_2^2) + 2c_1 c_2 S = 1$$

$$E_{\pm} = \frac{(H_{11} - S H_{21}) \mp (S H_{11} - H_{21})}{(1 - S^2)}$$

(6)

$$E_{-} = \frac{H_{11} - H_{21}}{1 - S}$$

$$E_{+} = \frac{H_{11} + H_{21}}{1 + S}$$

$$E_{\pm} = \frac{E_1 + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-2R/a_0} \mp \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right) S \pm \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0}}{1 \mp S}$$

onde

$$S = e^{-R/a_0} \left[1 + R/a_0 + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0}\right)^2 \right]$$

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\Psi_1 \pm \Psi_2) \equiv \Psi_{\pm}$$

$c_1 = c_2$
par
simétrico

E_{+} menor
energia
(mínimo)
@ $R = 2.5$

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (\Psi_1 - \Psi_2) \equiv \Psi_{\pm}$$

$c_1 = -c_2$
ímpar
anti-simétrico

E_{-} sempre
repulsivo

Experimentalmente a separação média no H_2^+ é 1.06 \AA
 $2.5 a_0 \approx 1.32 \text{ \AA}$
e a energia de ligação -2.8 eV (-1.76 eV)

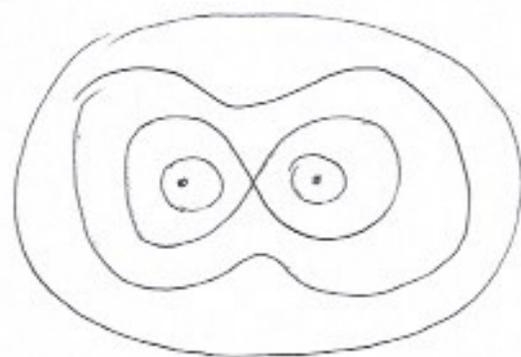
Ψ_{+} : bonding orbital (orbital ligante)

Ψ_{-} : anti bonding orbital: a razão que esse função de onda não é capaz de ligar é que ele precisa se anular no plano que se encontra a mesma distância dos 2 prótons \Rightarrow

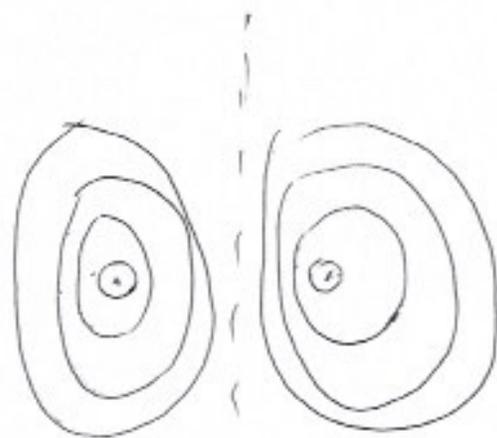
(7)

a amplitude do elétron estar entre os 2 prótons e⁻ muito pequena. Por outro lado Ψ_+ é máximo entre os 2 prótons e esse estado^{1s} beneficia de atrações dos 2 prótons. Se a carga de um dos núcleos fosse maior que a do outro um único elétron não seria capaz de ligar os 2 núcleos.

O orbital molecular $\Psi_+(\vec{r})$ deve ser muito próximo à função de onda real para R muito grande, $R \rightarrow \infty$. Por outro lado quando os 2 prótons estão muito próximos ($\ll a_0$) esperamos que a função de onda do elétron seja praticamente a do elétron no estado 1s do He^+ . Mas nesse caso, quando $R \rightarrow 0$, $\Psi_+(\vec{r})$ fica simplesmente a função de onda 1s do Hidrogênio $\Rightarrow \Psi_+$ não é preciso para R pequeno. \Rightarrow nossa estimativa leva a uma molécula maior e uma energia de ligação mais fraca que os valores experimentais.

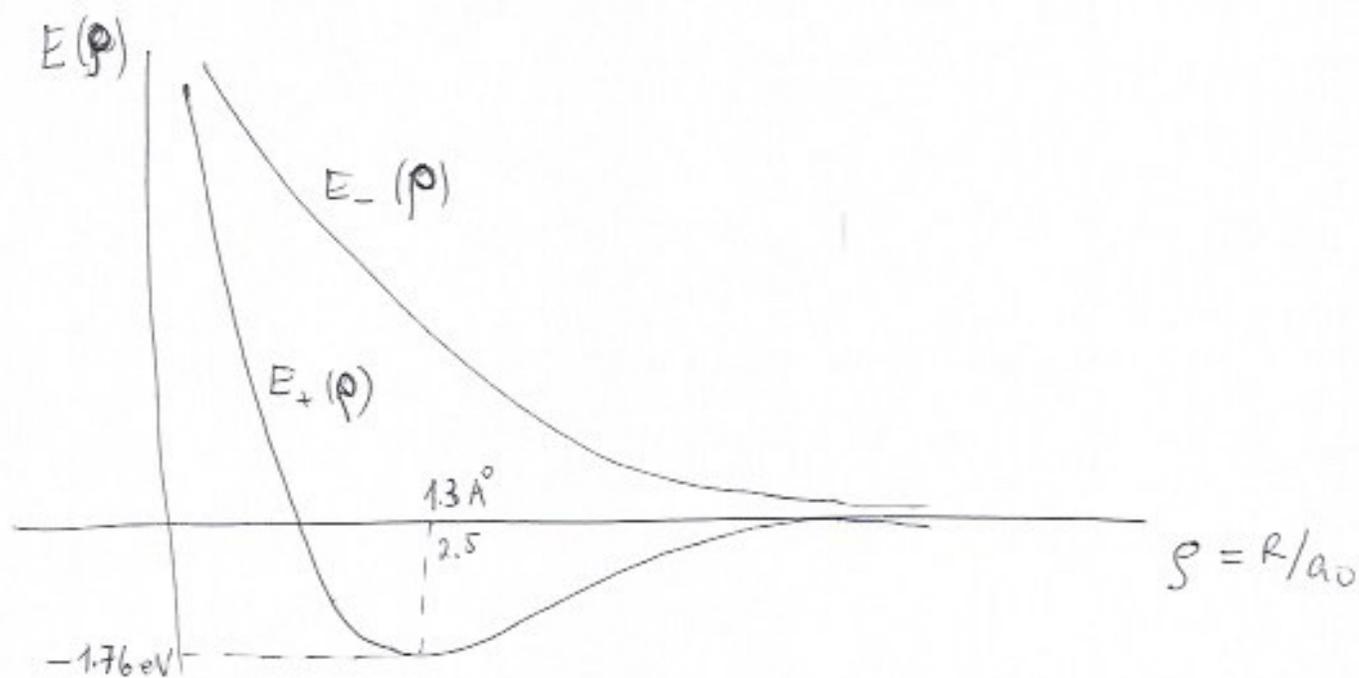


+



↑
plano
mediano

(8)



Experimentalmente a molécula é menor e mais ligada.
 i.e. 80% do tamanho encontrado
 energia de ligação 60% menor