

Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)

Professor: Sylvio Canuto

1o semestre de 2021 Aulas:

2ª feira: 21h00 – 22h40

4ª feira: 19h00 – 20h40

Local: <https://zoom.us/j/198853668>

Senha: 449916

Estrutura Eletrônica de Moléculas

Teoria de grupos e a molécula de H₂O

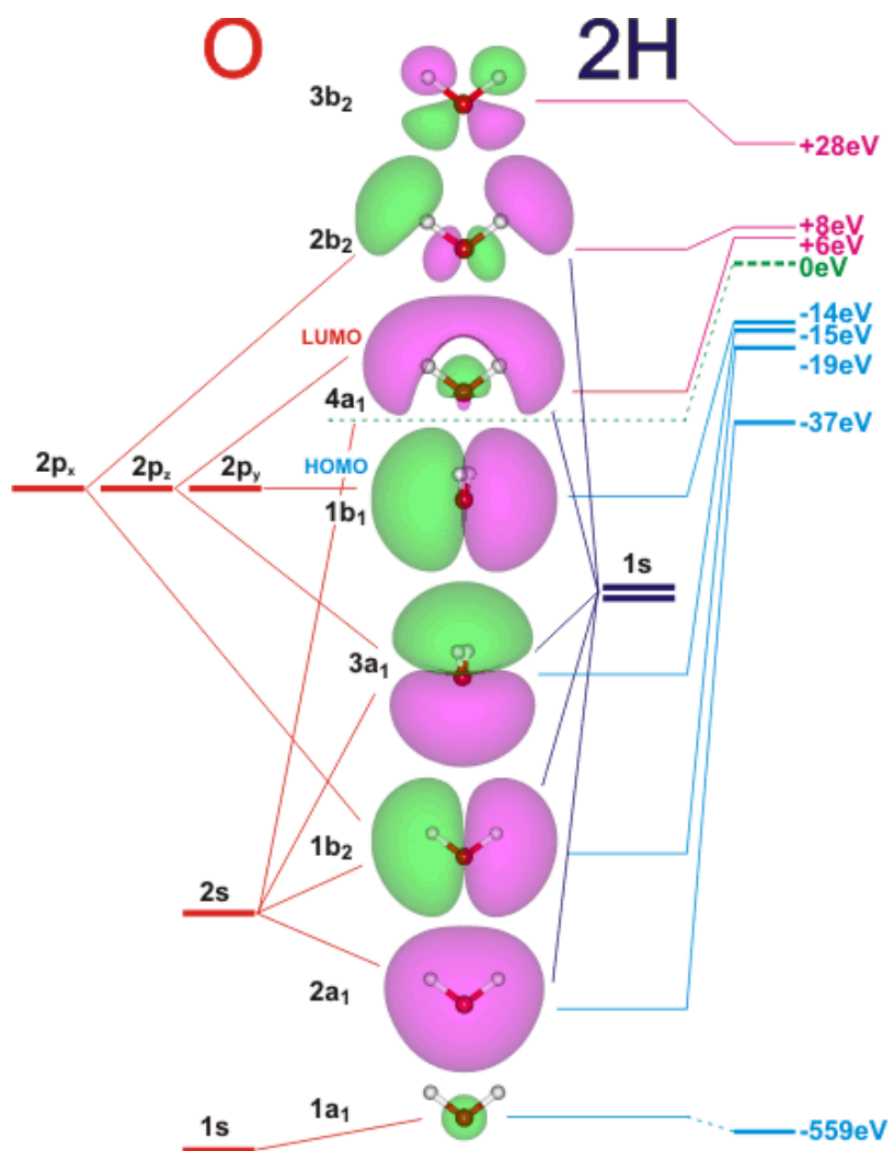
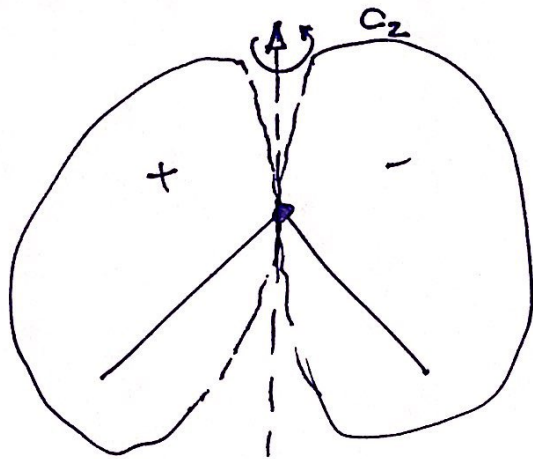
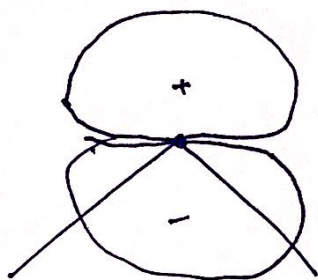


Tabela de caracteres

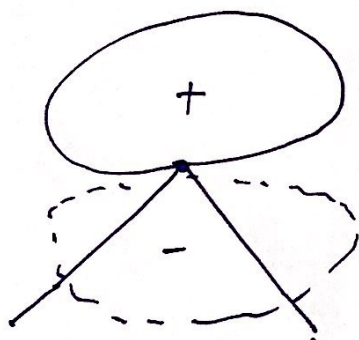
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	Funções correspondentes	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz



$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_{v'} \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{array} (1b_2)$$

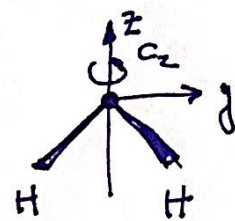


$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_{v'} \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{array} (3a_1)$$



$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_{v'} \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{array} (b_1)$$

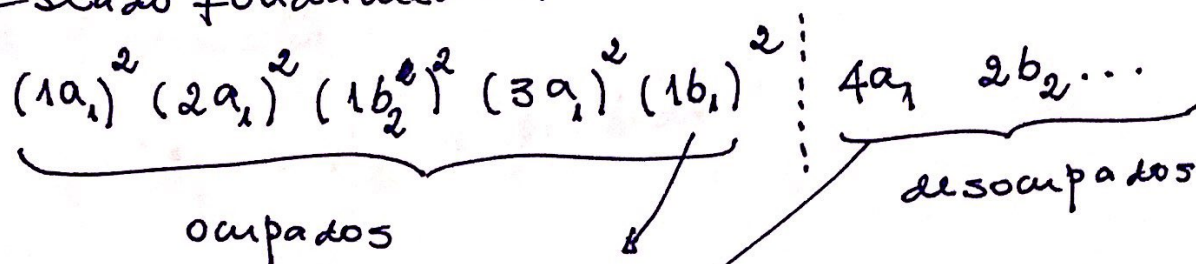
	E	C ₂	σ _v	σ _{v'}	
A ₁	1	1	1	1	z
A ₂	1	1	-1	-1	
B ₁	1	-1	1	-1	x
B ₂	1	-1	-1	1	y



Plano yz

A configuração eletrônica de H_2O

Estado fundamental



HOMO: highest occupied molecular orbital
LUMO: lowest unoccupied molecular orbital

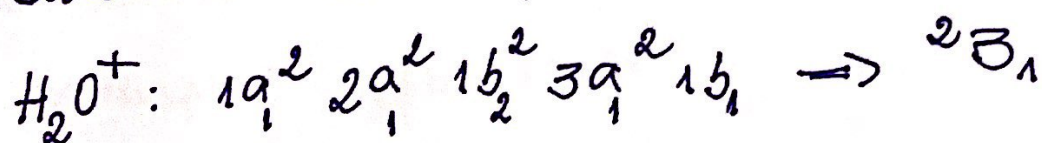
Note:

- 1) Qq um ao quadrado $\rightarrow A_1$ (ex: $b_1^2 \rightarrow a_1$)
- 2) Qq um multiplicado por A_1 dá o próprio (ex: $b_2 \cdot a_1 = a_1$)

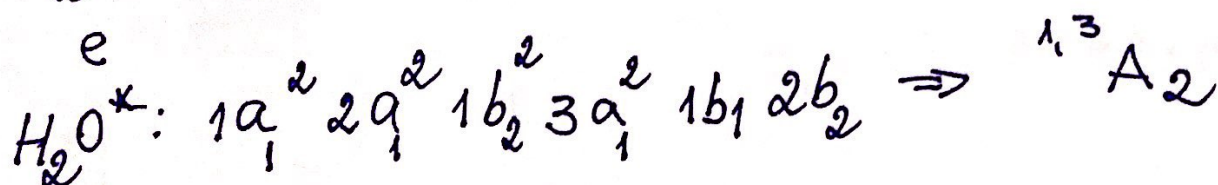
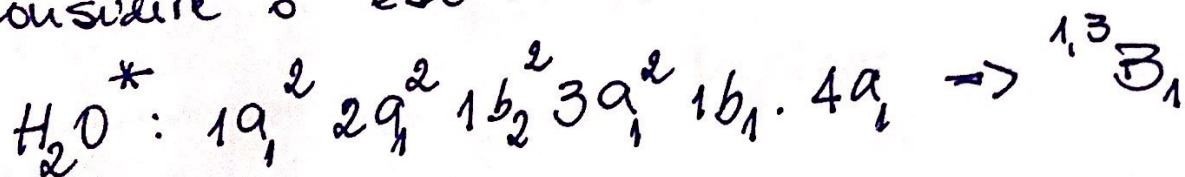
Portanto:

- 1) o estado fundamental é 1A_1

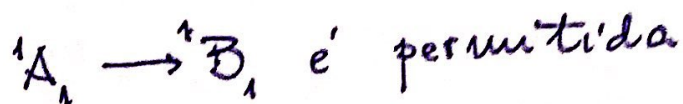
- 2) considere o estado ~~fun~~ ionizado



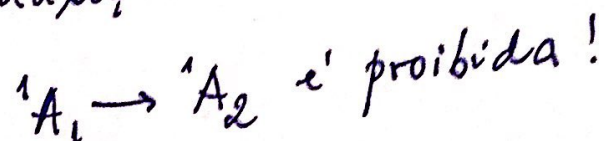
- 3) Considere o estado excitado



A transição



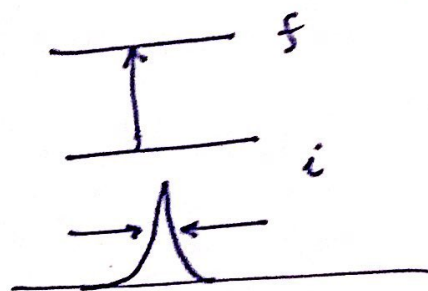
A transição



$\langle T_{\text{inicial}} | \text{dipolo} | T_{\text{final}} \rangle$ deve ter simetria A_1
que é a representação
totalmente simétrica!

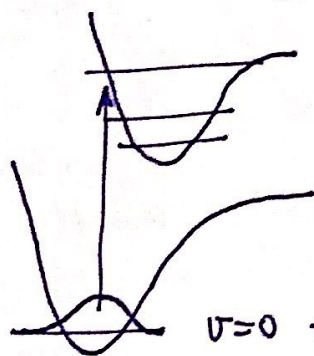
Excitação eletrônica

A) Átomo $\psi_i \rightarrow \psi_{\text{final}}$



A largura de linha tem a ver com a vida média ($\Delta E \cdot \Delta t \leq \hbar$) e outros fatores menores, como por exemplo Doppler shift.

B) Molécula $\psi_i \rightarrow \psi_f$ depende da coordenada nuclear



$$\Psi(r, R) = \psi(r; R) \chi(R)$$



Princípio de Franck-Condon (transição vertical)

Considere Born-Oppenheimer

$$\Psi(r, R) = \psi(r; R) \chi(R)$$

A probabilidade de transição por dipolo elétrico

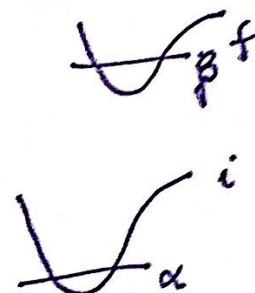
$$R = |P|^2 \text{ onde } P \text{ é o momento de transição}$$

$$P = \langle \Psi_i | \vec{M} | \Psi_f \rangle \text{ onde } \vec{M} = \vec{r} + \vec{R}$$

dipolo elétron e nuclear

$$\langle \Psi_i | M | \Psi_f \rangle =$$

$$\langle \psi_i(r; R) \chi_{i\alpha}(R) | r + R | \psi_f(r; R) \chi_{f\beta}(R) \rangle$$



$$= \langle \psi_i(r; R) | r | \psi_f(r; R) \rangle_r \cdot \langle \chi_{i\alpha}(R) | \chi_{f\beta}(R) \rangle_R$$

$$+ \langle \chi_{i\alpha}(R) | R | \chi_{f\beta}(R) \rangle_R \cdot \langle \psi_i(r; R) | \psi_f(r; R) \rangle_r$$

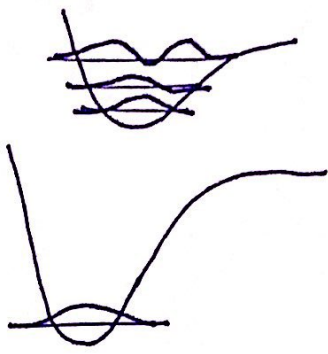
$$= \underbrace{\langle \psi_i(r; R) | r | \psi_f(r; R) \rangle_r}_{\text{Transição eletrônica}} \cdot \underbrace{\langle \chi_{i\alpha}(R) | \chi_{f\beta}(R) \rangle_R}_{\text{Fatores de Franck-Condon}}$$

Transição eletrônica
(sujeita à regra de
seleção)

Fatores de
Franck-Condon

$R = |P|^2$ é envolvida pelos fatores de Franck-Condon

⇒

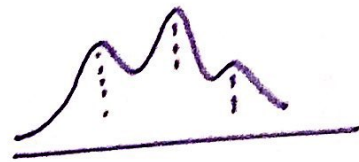


$\langle 0|0\rangle$

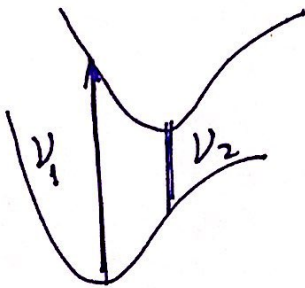
$\langle 0|1\rangle$

$\langle 0|2\rangle$

$\Rightarrow$



alargamento
vibracional

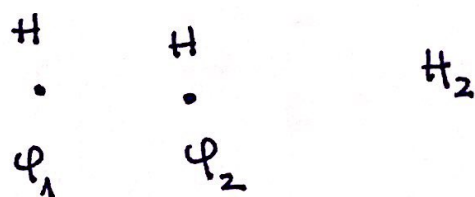


$\Delta V(\text{emissão} - \text{absorção})$

= Stokes shift!

Orbitais Moleculares

Diatômica Simples



$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 ; \quad \text{com } H\psi = E\psi$$
$$\Rightarrow \quad = \sum_i c_i \varphi_i$$

$$\sum_i c_i (H - E) \varphi_i = 0 \Rightarrow \sum_i \left[\underbrace{\langle \varphi_j | H | \varphi_i \rangle}_{H_{ji}} - E \underbrace{\langle \varphi_j | \varphi_i \rangle}_{S_{ji} (\neq 0)} \right] c_i = 0$$

Solução não trivial se

$$\det [H_{ji} - E S_{ji}] = 0$$

Considere 2 hidrogênios $H_{ii} \equiv \alpha$ diagonal
 $H_{ij} \equiv \beta$ não diagonal

$S_{ii} = 1$ diagonal ; $S_{ij} \equiv S$ não diagonal

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2 \quad \text{ou} \quad \alpha - E = \pm (\beta - ES)$$

Considere (+)

$$\alpha - E = \beta - ES$$

$$\alpha - \beta = E(1 - S) \quad \text{ou finalmente}$$

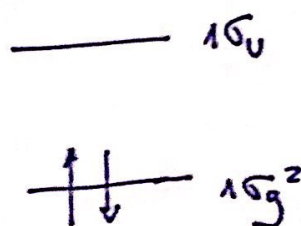
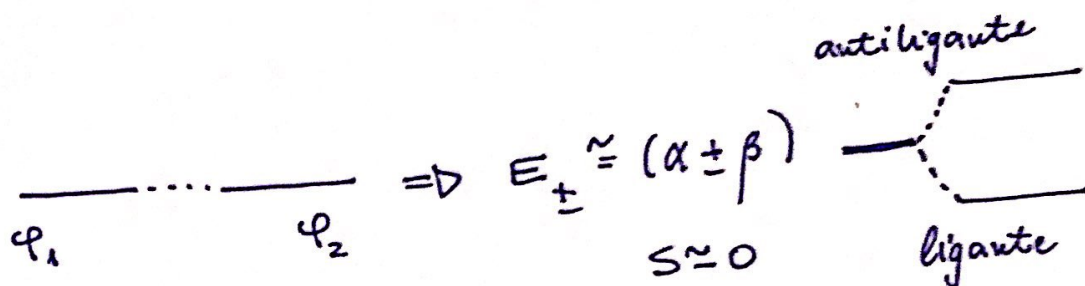
$$E = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

Considere (-)

$$\alpha - E = -(\beta - ES) \quad \text{ou finalmente}$$

$$\alpha + \beta = E(1 + S)$$

$$E = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$



Vamos simplificar $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ e buscar os coeficientes

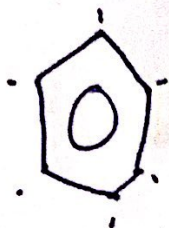
$$\text{Se } E_+ = \alpha - \beta \Rightarrow c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1s_a} - \varphi_{1s_b})$$

$$\text{Se } E_- = \alpha + \beta \Rightarrow c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1s_a} + \varphi_{1s_b})$$

$1\sigma_g$ é ligante e orbitais moleculares como combinação de orbitais atômicos

O Método de Hückel (moléculas orgânicas)

• A separação σ - π



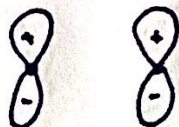
orbital atômico p no plano



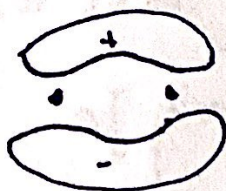
ligação σ

simétrico p

reflexão no plano



orbital atômico $p \perp$ ao plano

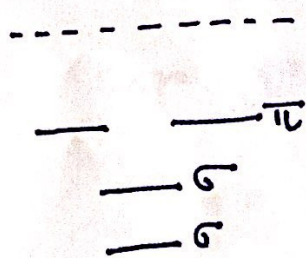


anti-simétrico p

reflexão no plano

ligação π

Orbitais π são deslocalizados, anti-simétricos, mais fracamente ligados

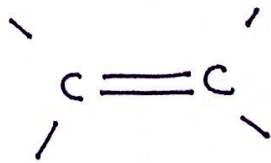


só os elétrons π são considerados explicitamente e há apenas um por átomo. (correspondente ao p_z)

Aproximação Hückel

- 1) separação σ - π e apenas π é explícito
- 2) $S_{ij} = \delta_{ij}$
- 3) $H_{ii} = \alpha$ para todos (digamos C)
- 4) $H_{ij} = \begin{cases} \beta & \text{se } i \text{ e } j \text{ são vizinhos adjacentes.} \\ 0 & \text{caso contrário.} \end{cases}$

Hückel: A molécula de etileno



2 orbitals π

$$H_{11} = \alpha, \quad H_{12} = \beta, \quad H_{21} = \beta, \quad H_{22} = \alpha$$

$$\det(A - \varepsilon I) = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$x \equiv \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x = \pm 1$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} = \pm 1 \Rightarrow \boxed{\varepsilon = \alpha \pm \beta}$$

α e β são negativos

$$\varepsilon_n \quad \text{---} \quad \alpha - \beta$$

$$E_T = 2(\alpha + \beta)$$

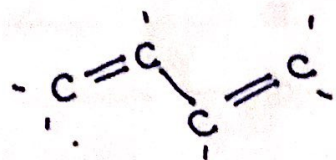
ε_1  $\alpha + \beta$

Resolvendo para os coeficientes:

$$x_1 \rightarrow \alpha + \beta \Rightarrow \varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \rightarrow \begin{array}{c} \oplus \\ \circ \end{array} \begin{array}{c} \oplus \\ \circ \end{array}$$

$$E_2 \Rightarrow \alpha - \beta \Rightarrow \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_1 - X_2) \quad \dots \begin{array}{|c|} \hline + \\ \hline - \\ \hline \end{array} \dots \begin{array}{|c|} \hline - \\ \hline + \\ \hline \end{array} \dots$$

Exemplo C_4H_6 Butadieno



$$\text{Det}[H_{ij} - E S_{ij}] = 0$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Vamos definir $x \equiv \alpha - E$

$$\Rightarrow x[x^3 - 2\beta^2 x] - \beta[\beta x^2 - \beta^3] = 0$$

o que nos dá

$$x^4 - 3\beta^2 x^2 + \beta^4 = 0$$

$$\text{Seja } y = x^2 \Rightarrow y^2 - 3\beta^2 y + \beta^4 = 0$$

$$y = \frac{3\beta^2 \pm \sqrt{5\beta^4}}{2} = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \cdot \beta^2$$

$$\text{ou } x = \pm \left[\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \right]^{1/2} \beta$$

e, finalmente,

$$E = \alpha \pm \left[\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \right]^{1/2} \beta$$

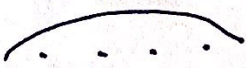
$$\downarrow \begin{array}{l} 0.618 \\ 1.618 \end{array}$$

Então temos ($\beta < 0$)

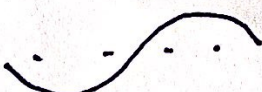
4	_____	$\alpha - 1.618\beta$	π^*	
3	_____	$\alpha - 0.618\beta$	π^*	
2	_____	$\alpha + 0.618\beta$	π	$\uparrow\downarrow$
1	_____	$\alpha + 1.618\beta$	π	$\uparrow\downarrow$

Resolvendo para os coeficientes temos

$$\psi_1 = 0.372\varphi_1 + 0.602\varphi_2 + 0.602\varphi_3 + 0.372\varphi_4$$


 sem nodos

$$\psi_2 = -0.602\varphi_1 - 0.372\varphi_2 + 0.372\varphi_3 + 0.602\varphi_4$$


 1 nodo

$$\psi_3 = -0.602\varphi_1 + 0.372\varphi_2 + 0.372\varphi_3 - 0.602\varphi_4$$


 2 nodos

$$\psi_4 = 0.372\varphi_1 - 0.602\varphi_2 + 0.602\varphi_3 - 0.372\varphi_4$$


 3 nodos

A energia total: $E_T = \sum_{\alpha} E_{\alpha}$

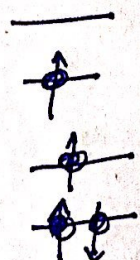
$$= 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta)$$

$$\boxed{E_T = 4\alpha + 4.472\beta}$$

Sabendo que a 1ª excitação vale 6,0 eV e a primeira ionização é 8,7 eV determinar

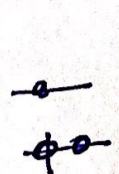
α e β

1ª excitação



$$\left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \downarrow \end{array} \right\} E_T^* = 4\alpha + 3,236\beta$$

1ª ionização



$$\left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \downarrow \end{array} \right\} E_T^+ = 3\alpha + 3,854\beta$$

Segue daí que

$$\left| \begin{array}{l} \alpha = -5,7 \text{ eV} \\ \beta = -4,85 \text{ eV} \end{array} \right.$$

Capítulo 6: O Método de Hückel

Neste capítulo veremos o método quântico mais simples para o tratamento de moléculas: o Método de Hückel. Desenvolvido na década de 30 do século passado, foi o primeiro método a obter uma explicação correta para o espectro da molécula de benzeno. Ele ainda se mostra muito útil, principalmente para os casos em que o tamanho do sistema esbarra com os limites computacionais atuais.

6.1 Idéias principais

O método de Hückel é possível graças à separabilidade σ - π , proposta por Pariser e Parr na década de 50. Para entendê-la, precisamos saber o que são orbitais moleculares e, em particular, os orbitais π e σ .

Quando ocorrem ligações químicas os orbitais atômicos não são preservados: eles se sobrepõem e formam novos orbitais, os orbitais moleculares. Se a sobreposição for construtiva, temos um orbital molecular ligante, se for destrutiva, o orbital formado é antiligante. Os orbitais ligantes são subdivididos em tipo σ e tipo π .

- Orbital σ : ocorre quando o orbital molecular formado está no eixo de ligação;
- Orbital π : ocorre quando o orbital molecular formado não está no eixo de ligação.

Se a molécula for planar, podemos dizer que orbitais moleculares σ são aqueles que estão no plano da molécula e que os orbitais π são aqueles que estão perpendiculares a esse plano. A separabilidade σ - π propõe que os dois tipos de orbitais não interagem de maneira significativa, de modo que podemos estudá-los separadamente.

De um modo geral, observa-se que em moléculas orgânicas, os orbitais menos energéticos, ou seja, mais externos, são do tipo π , logo as informações químicas envolverão elétrons deste tipo.

O que o método de Hückel faz é propor uma maneira sistemática de montar um Hamiltoniano para um sistema onde vale a separabilidade σ - π .

Seja então um Hamiltoniano representado por uma matriz quadrada de ordem n :

$$H = \begin{pmatrix} h_{11} & \cdots & h_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{n1} & \cdots & h_{nn} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

onde n é o número de átomos que possuem orbitais π . As regras de Hückel para determinação desse Hamiltoniano são:

- Para todos os termos na diagonal principal, $h_{\mu\mu}$, referentes às integrais de sobreposição (overlap), é atribuído o valor α ;
- Para os outros termos, $h_{\mu\nu}$, com $\mu \neq \nu$, consideramos:

$$h_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta, & \text{se } \mu \text{ e } \nu \text{ forem vizinhos adjacentes;} \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

sendo que α e β são *sempre* menores que zero.

Uma vez construído o Hamiltoniano, utiliza-se a equação secular

$$\det(H - \varepsilon I) = 0 \quad (6.2)$$

para determinar os autovalores e autovetores: os autovalores correspondem à energia dos orbitais e os autovetores correspondem a função de onda desses orbitais. Somando a energia dos orbitais ocupados, obtemos a energia total.

Os exemplos a seguir ilustram o método.

6.2 Alguns exemplos

Exemplo 1: Etileno – Vamos começar com o etileno, C_2H_4 (figura 6.1).

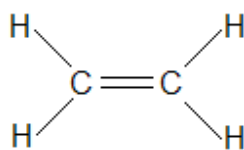


Figura 6.1: A molécula de etileno.

Como as ligações entre os carbonos e os hidrogênios são do tipo σ , resta-nos apenas os carbonos como detentores de orbitais π e, nosso problema se reduz a determinação dos autovalores e autovetores de uma matriz 2×2 . Temos então:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \varepsilon_{\pm} = \alpha \pm \beta \quad (6.3)$$

Para os autovetores fazemos:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \varepsilon_{\pm} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \alpha a + \beta b = a(\alpha \pm \beta) \\ \beta a + \alpha b = b(\alpha \pm \beta) \end{cases} \Rightarrow b = \pm a \quad (6.4)$$

logo

$$\varphi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \varphi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 \pm \chi_2) \quad (6.5)$$

com χ_1 e χ_2 os vetores da base, que nesse caso, representam orbitais p_z , com o mesmo tamanho pois estão todos sendo multiplicados pelo mesmo fator. Assim:

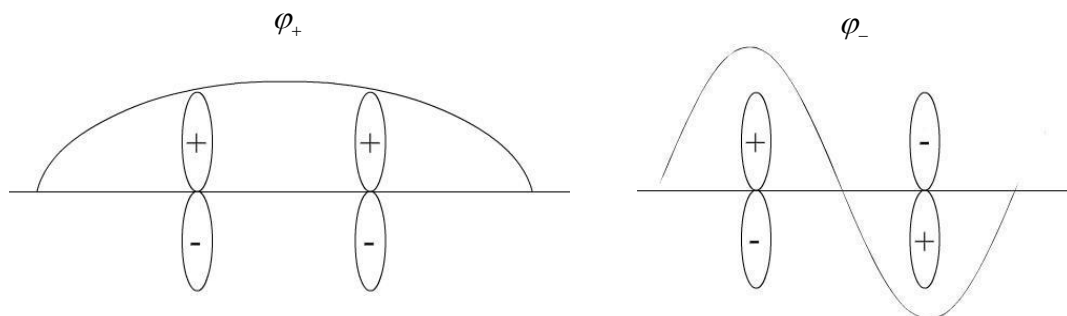


Figura 6.2: Funções de onda para os orbitais moleculares do etileno, obtidas com o método de Hückel.

Os orbitais são:

$$\begin{aligned}\varepsilon_2 & \longrightarrow = \alpha - \beta \rightarrow \varphi_- \\ \varepsilon_1 & \xrightarrow{\uparrow\downarrow} = \alpha + \beta \rightarrow \varphi_+\end{aligned}$$

e a energia total é $2(\alpha + \beta)$.

Podemos nos perguntar agora: mas como determinamos os valores de α e β ? Para isso são necessárias informações adicionais como a energia de excitação e a energia de ionização, como mostrado no exemplo abaixo.

Exemplo 2: Butadieno – Análogo ao etileno, no butadieno, C_4H_6 (figura 6.3) também só precisamos nos preocupar com os carbonos, pois só as ligações entre eles darão origem a orbitais π .

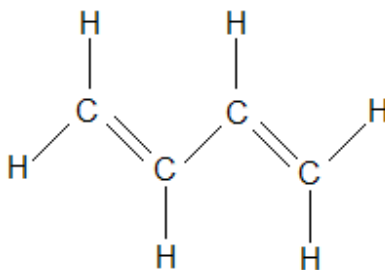


Figura 6.3: A molécula de butadieno.

Montando o Hamiltoniano e resolvendo a equação secular temos:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (6.6)$$

dividindo ambos os lados por β e fazendo $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x[x^3 - 2x] - [x^2 - 1] = 0 \Rightarrow x^4 - 3x^2 - 1 = 0 \quad (6.7)$$

$$\text{seja } y = x^2 \Rightarrow y^2 - 3y + 1 = 0 \Rightarrow y = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \Rightarrow \varepsilon = \alpha \pm \beta \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}} \quad (6.8)$$

logo os orbitais são:

$$\begin{aligned} \varepsilon_4 & \text{————} = \alpha - 1,618\beta \\ \varepsilon_3 & \text{————} = \alpha - 0,618\beta \\ \varepsilon_2 & \text{—}\uparrow\downarrow\text{—} = \alpha + 0,618\beta \\ \varepsilon_1 & \text{—}\uparrow\downarrow\text{—} = \alpha + 1,618\beta \end{aligned}$$

e a energia total é $4\alpha + 4,472\beta$.

Agora, sabendo que a primeira excitação dessa molécula é obtida em 6,0 eV e a primeira ionização é obtida em 8,7 eV, podemos determinar os parâmetros α e β , basta fazer:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_4 & \text{————} = \alpha - 1,618\beta \\ \varepsilon_3 & \text{—}\uparrow\text{—} = \alpha - 0,618\beta \\ \varepsilon_2 & \text{—}\uparrow\text{—} = \alpha + 0,618\beta \\ \varepsilon_1 & \text{—}\uparrow\downarrow\text{—} = \alpha + 1,618\beta \end{aligned} \right\} E_{\text{excitada}} = 4\alpha + 3,236\beta = 6\text{eV}$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_4 & \text{————} = \alpha - 1,618\beta \\ \varepsilon_3 & \text{————} = \alpha - 0,618\beta \\ \varepsilon_2 & \text{—}\uparrow\text{—} = \alpha + 0,618\beta \\ \varepsilon_1 & \text{—}\uparrow\downarrow\text{—} = \alpha + 1,618\beta \end{aligned} \right\} E_{\text{ionizada}} = 3\alpha + 3,854\beta = 8\text{eV}$$

$$\text{primeira excitação: } \Delta E = E_{\text{total}} - E_{\text{excitada}} = -6,0\text{eV} \Rightarrow \Delta E = 1,236\beta = -6\text{eV} \Rightarrow \beta = -4,85\text{eV}$$

$$\text{primeira ionização: } \Delta E = E_{\text{total}} - E_{\text{ionizada}} = -8,7\text{eV} \Rightarrow \alpha + 0,618\beta = -8,7\text{eV} \Rightarrow \alpha = -5,7\text{eV}$$

Se calcularmos as funções de onda, encontramos:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,372\chi_1 + 0,602\chi_2 + 0,602\chi_3 + 0,372\chi_4 \\ \varphi_2 &= 0,602\chi_1 + 0,372\chi_2 - 0,372\chi_3 - 0,602\chi_4 \\ \varphi_3 &= 0,602\chi_1 - 0,372\chi_2 - 0,372\chi_3 + 0,602\chi_4 \\ \varphi_4 &= 0,372\chi_1 - 0,602\chi_2 + 0,602\chi_3 - 0,372\chi_4 \end{aligned} \quad (6.9)$$

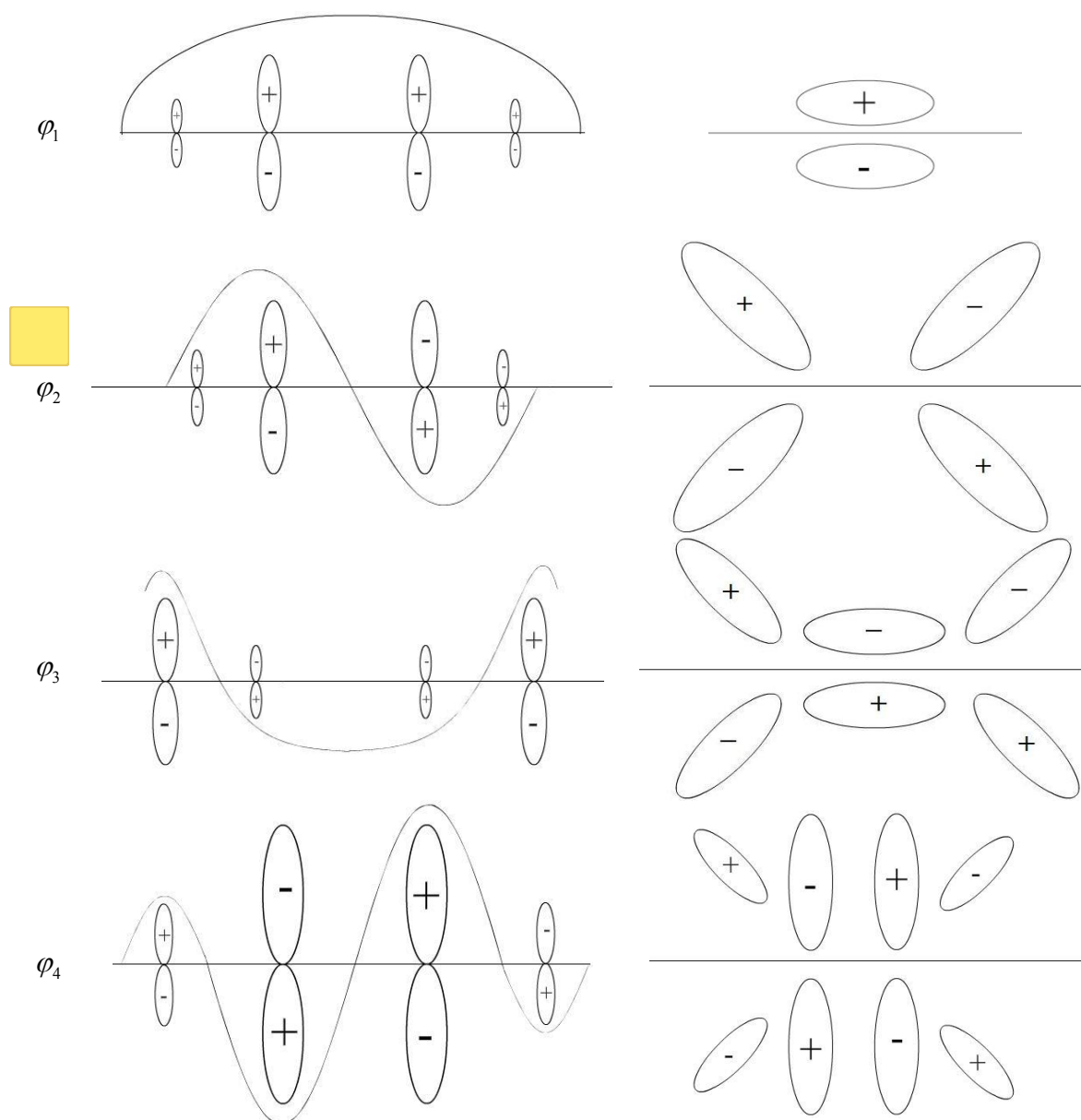


Figura 6.4: Funções de onda e respectivos orbitais moleculares do benzeno, obtidos com o método de Hückel.

Exemplo 3: Benzeno – Hückel foi o primeiro método bem sucedido a explicar o espectro da molécula de benzeno (C_6H_6).

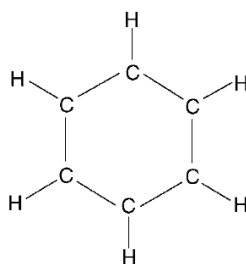


Figura 6.5: A molécula de benzeno.

Agora temos um Hamiltoniano 6 x 6:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (6.10)$$

fazendo $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x = \pm 1 (\text{raízes duplas}), \pm 2 \quad (6.11)$$

Assim:

$$\begin{array}{c} \text{---} \quad \alpha - 2\beta \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \alpha - \beta \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \alpha + \beta \\ \quad \uparrow\downarrow \quad \alpha + 2\beta \end{array}$$

e a energia total é $6\alpha + 8\beta$.

As funções de onda são:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6) \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6) \\ \varphi_3 &= \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6) \\ \varphi_4 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6) \\ \varphi_5 &= \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6) \\ \varphi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6) \end{aligned} \quad (6.12)$$

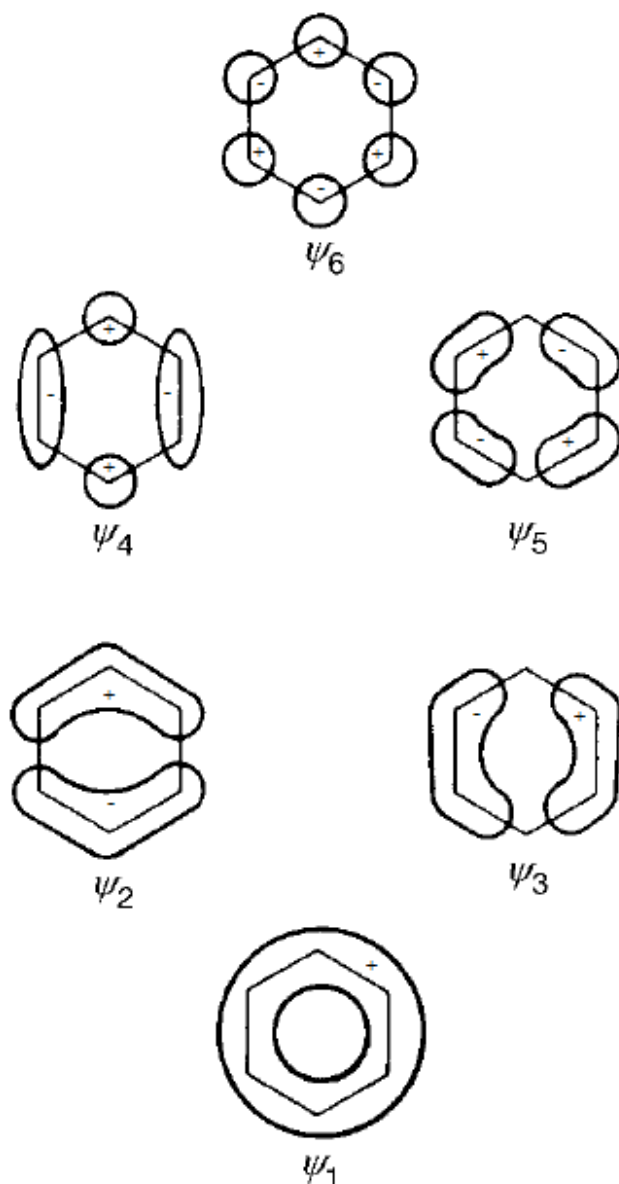


Figura 6.6: Orbitais moleculares do benzeno, obtidos com o método de Hückel, que foi o primeiro método a explicar corretamente o espectro dessa molécula (adaptado de [5]).

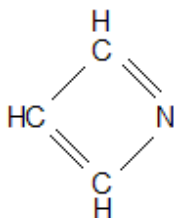
6.3 Extensões para Hückel

Apesar dos exemplos que vimos até agora mostrarem que o método de Hückel funciona bem, ele muitas vezes deixa a desejar na precisão. Algumas tentativas foram feitas para melhorá-lo. A principal delas diz respeito às interações entre vizinhos: nós trabalhamos aqui com a chamada *aproximação de primeiros vizinhos*: além das integrais de sobreposição, estamos considerando apenas os vizinhos adjacentes de cada átomo, o que nem sempre pode ser uma boa aproximação. Pode-se então definir outros termos de interação γ , δ etc para segundos vizinhos, terceiros vizinhos e assim por diante. Note também que as integrais de sobreposição são assumidas como tendo o mesmo valor, independente do átomo que seja, o mesmo vale para os vizinhos: independente dos átomos envolvidos, a interação tem o mesmo valor. Para um melhor

resultado, poderíamos diferenciá-los, usando diferentes parâmetros. Estas modificações que tentam tornar o método de Hückel mais preciso nos levam ao método de *Hückel extendido*. Note, entretanto, que se temos mais parâmetros, mais dados experimentais são necessários, o que pode inviabilizar o processo. O grande número de parâmetros também pode tornar os cálculos excessivamente custosos.

6.4 Exercícios

1. Considere a molécula ciclobutadieno (C_4H_4).
 - a) Utilize o método de Hückel para obter as energias dos orbitais moleculares;
 - b) Utilize um diagrama para mostrar as ocupações referentes ao estado fundamental. Qual é a energia total?
 - c) Respeitando as regras de Hund, qual o valor do spin total (valor de S) do estado fundamental?
2. Repita o exercício anterior para o ânion do ciclobutano ($C_4H_8^-$). Qual a energia necessária para remover o elétron extra?
3. No exemplo 2 vimos o método de Hückel aplicado ao butadieno (figura 6.3). Suponha agora que o carbono mais a esquerda seja substituído por um nitrogênio e obtenha os novos orbitais moleculares assumindo que $\beta_{CC} = \beta$, $\beta_{CN} = 2\beta$ e $\alpha_N = \alpha_C$.
4. Utilize o método de Hückel para obter as energias dos orbitais moleculares da molécula C_3H_3N , assumindo $\beta_{CC} = \beta$, $\beta_{CN} = 2\beta$ e $\alpha_N = \alpha_C = \alpha$. Qual o spin total do estado fundamental? Justifique.



A molécula C_3H_3N .