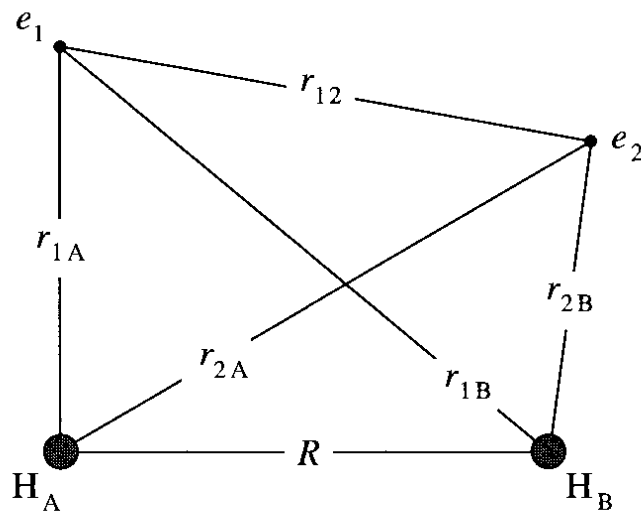


5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

O Hamiltoniano molecular (H₂)



$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2)}_{\text{E. Cinética (núcleos)}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2)}_{\text{E. Cinética (elétrons)}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}}}_{\text{Coulomb (e - N)}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\text{Coulomb (e - e)}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_{\text{Coulomb (N - N)}}$$

O Hamiltoniano molecular (H2)

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2)}_{\text{E. Cinética (núcleos)}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)}_{\text{E. Cinética (elétrons)}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}}}_{\text{Coulomb (e - N)}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\text{Coulomb (e - e)}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_{\text{Coulomb (N - N)}}$$

Não há como resolver exatamente a equação de Schrödinger com este Hamiltoniano. É possível separar as variáveis (aproximadamente)?

A aproximação de Born-Oppenheimer

Para moléculas poliatômicas, usamos uma separação de variáveis aproximada entre as variáveis eletrônicas e nucleares

Primeiramente, resolvemos a equação de Schrödinger eletrônica, em que os núcleos estão fixos.

Em seguida, resolvemos a equação de Schrödinger nuclear.

A aproximação de Born–Oppenheimer introduz conceitos químicos importantes como superfícies de energia potencial, geometrias de equilíbrio, energias de ligação, etc.

Hamiltoniano eletrônico

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Em unidades atômicas:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_h = \frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \\ a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \\ m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1 \end{array} \right.$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

H₂⁺: Modelo para Teoria do Orbital Molecular

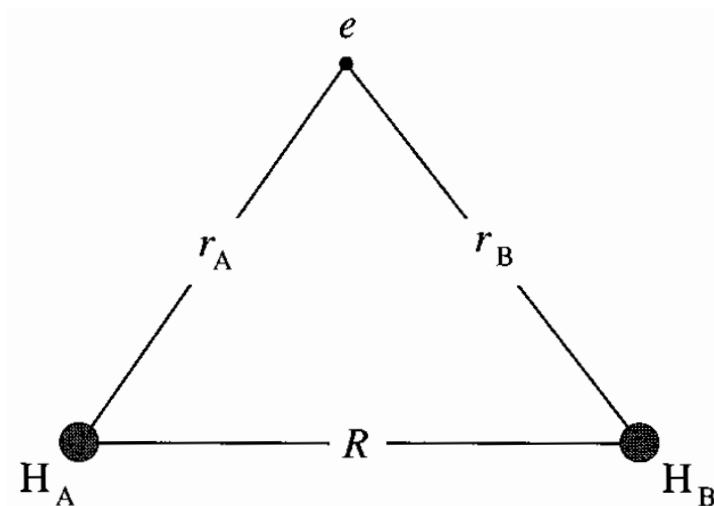
Molécula mais simples: um elétron.

Energia de ligação: 268 kJ mol⁻¹

Distância de ligação: 1,06 Å

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$$

Parâmetro



H₂⁺: Modelo para Teoria do Orbital Molecular

$$\hat{H}\psi_j(r_A, r_B; R) = E_j\psi_j(r_A, r_B; R)$$

Parâmetro

- **Parâmetros** são argumentos de uma função arguments com os quais nenhuma integração ou diferenciação são realizadas. Por exemplo, a massa do elétron é um parâmetro. **Parâmetros são mantidos fixos.**
- **Variáveis** are são argumentos de uma função com os quais se realiza integração ou diferenciação. Por exemplo, as coordenadas eletrônicas na eq. de Schrödinger para o átomo de hidrogênio são variáveis. **Variáveis variam.**

H₂⁺: Modelo para Teoria do Orbital Molecular

$$\hat{H}\psi_j(r_A, r_B; R) = E_j\psi_j(r_A, r_B; R)$$

Como resolver a equação?

Método variacional.

Qual função tentativa?

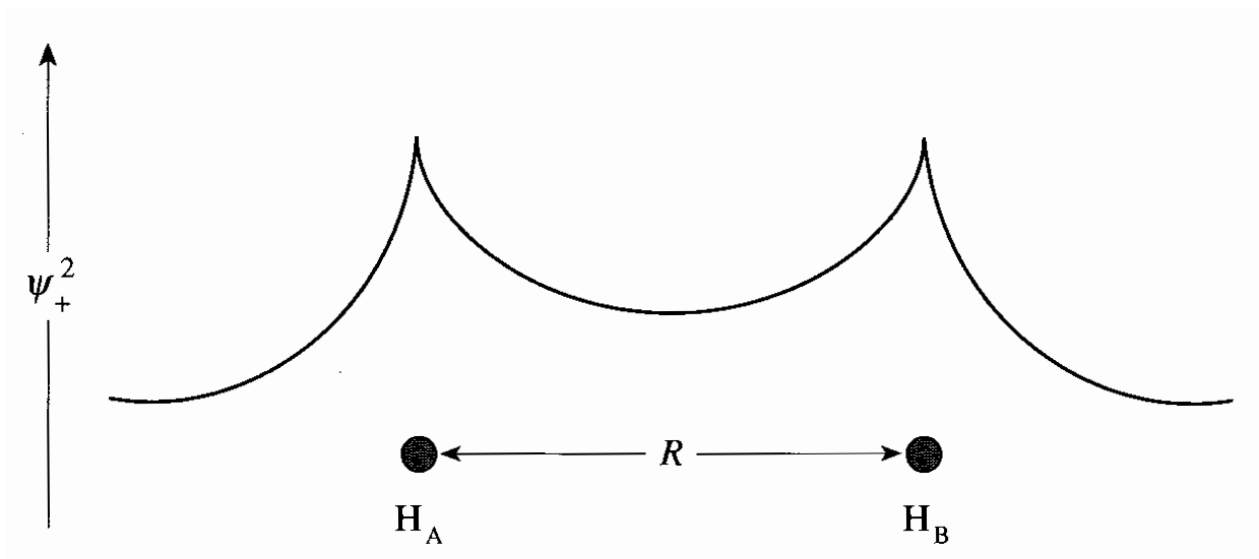
$$\psi_{\pm} = c_1 1s_A \pm c_2 1s_B$$

Combinação linear de orbitais atômicos

H₂⁺: Modelo para Teoria do Orbital Molecular

$$\psi_{\pm} = c_1 1s_A \pm c_2 1s_B \qquad \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

Combinação linear de orbitais atômicos



H₂⁺: Modelo para Teoria do Orbital Molecular

$$\hat{H}\psi_+(\mathbf{r}; R) = E_+\psi_+(\mathbf{r}; R)$$

Equação de Schrödinger

$$E_+ = \frac{\int d\mathbf{r}\psi_+^* \hat{H}\psi_+}{\int d\mathbf{r}\psi_+^* \psi_+}$$

$$\psi_{\pm} = c_1 1s_A \pm c_2 1s_B$$

$$E_+ = \frac{J + K}{1 + S} + E_{1s}$$

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$\Delta E_+ = E_+ - E_{1s} = \frac{J + K}{1 + S}$$

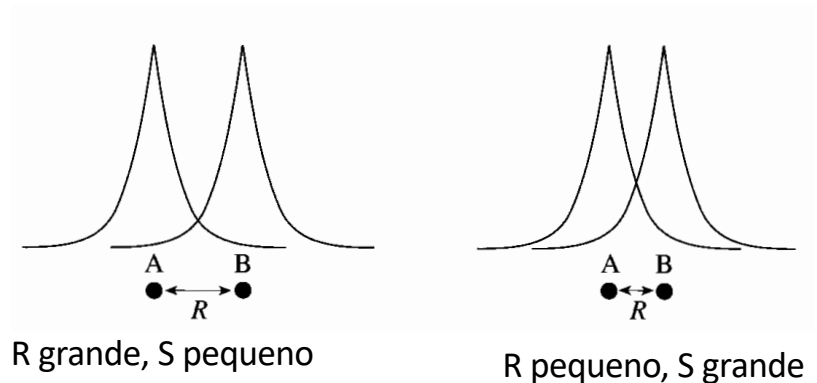
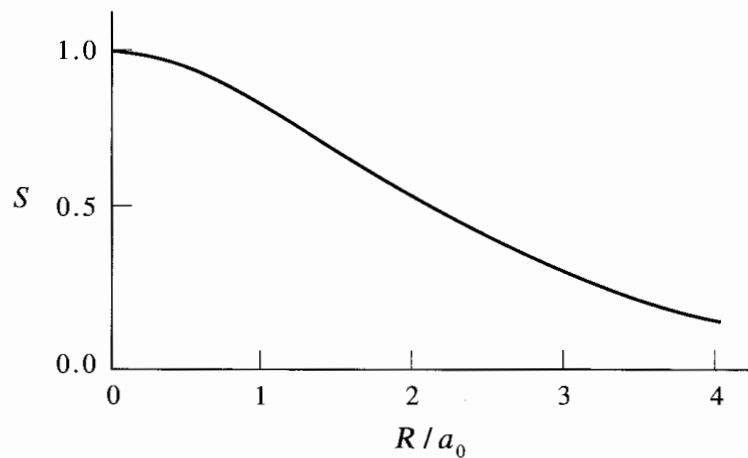
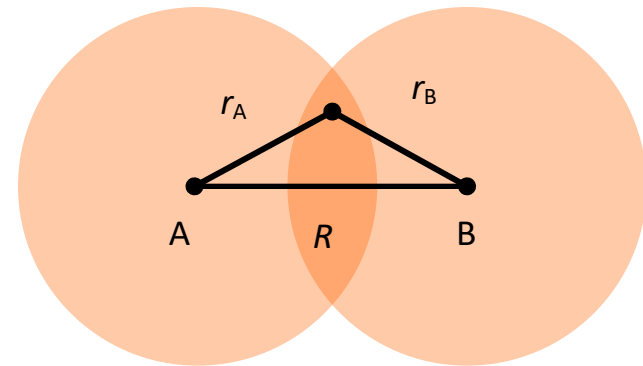
Diferença de energia entre H isolado e Molécula H₂⁺

S é a integral de superposição (*overlap*)

$$\Delta E_+ = E_+ - E_{1s} = \frac{J + K}{1 + S}$$

$$S = \int d\mathbf{r} 1s_A^* 1s_B = \int d\mathbf{r} 1s_B^* 1s_A = \int d\mathbf{r} 1s_A 1s_B$$

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



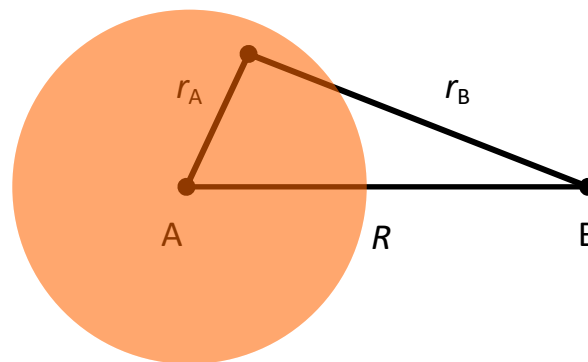
J é a integral de Coulomb

$$\Delta E_+ = E_+ - E_{1s} = \frac{J + K}{1 + S}$$

$$J = \int d\mathbf{r} 1s_A^* \left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) 1s_A$$

$$= - \int \frac{d\mathbf{r} 1s_A^* 1s_A}{r_B} + \frac{1}{R}$$

$$J = e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right)$$



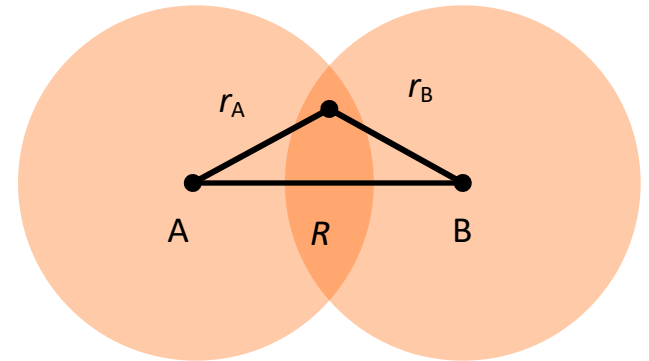
K é a integral de troca

$$\Delta E_+ = E_+ - E_{1s} = \frac{J + K}{1 + S}$$

$$K = \int d\mathbf{r} 1s_B^* \left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) 1s_A$$

$$= - \int \frac{d\mathbf{r} 1s_B^* 1s_A}{r_B} + \frac{S}{R}$$

$$K = \frac{S}{R} - e^{-R}(1 + R)$$



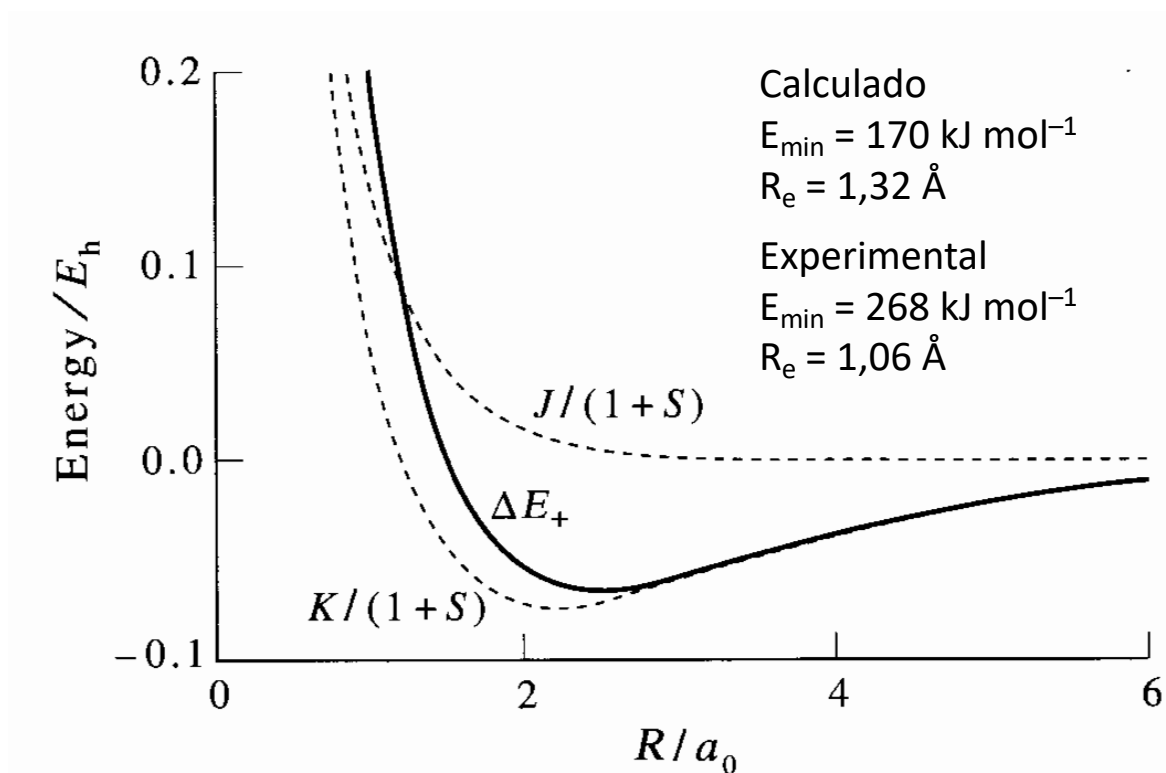
ΔE_+ é função de R

$$\Delta E_+ = E_+ - E_{1s} = \frac{J + K}{1 + S} = \frac{J}{1 + S} + \frac{K}{1 + S}$$

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

$$J = e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right)$$

$$K = \frac{S}{R} - e^{-R}(1 + R)$$

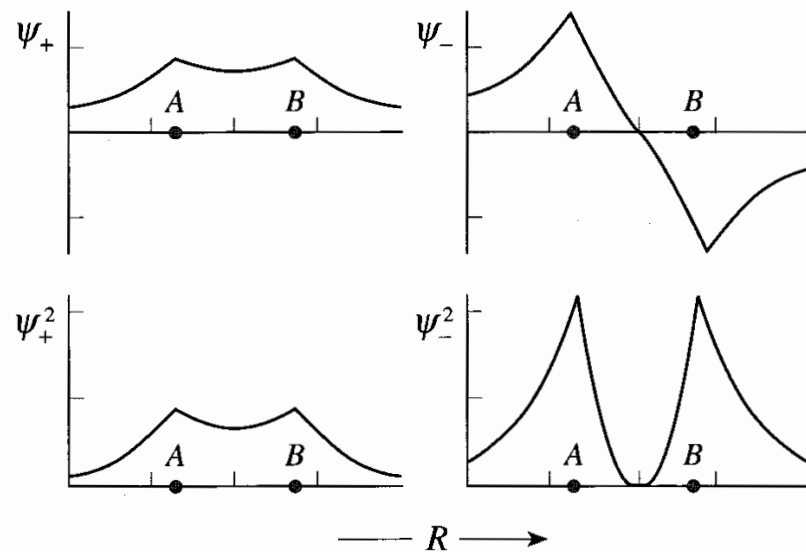
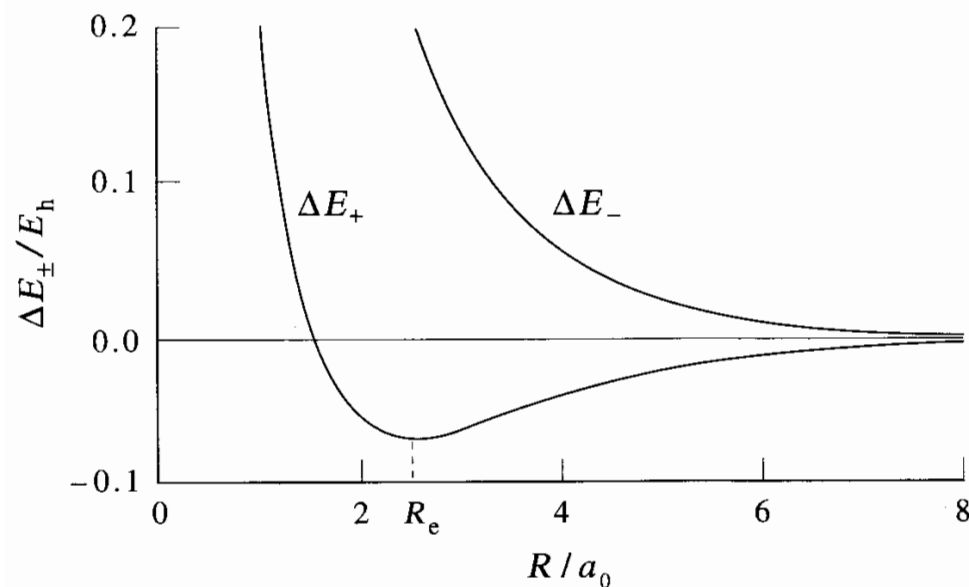


H₂⁺: Modelo para Teoria do Orbital Molecular

Outra função de onda possível:

$$\psi_- = c_1 1s_A - c_2 1s_B$$

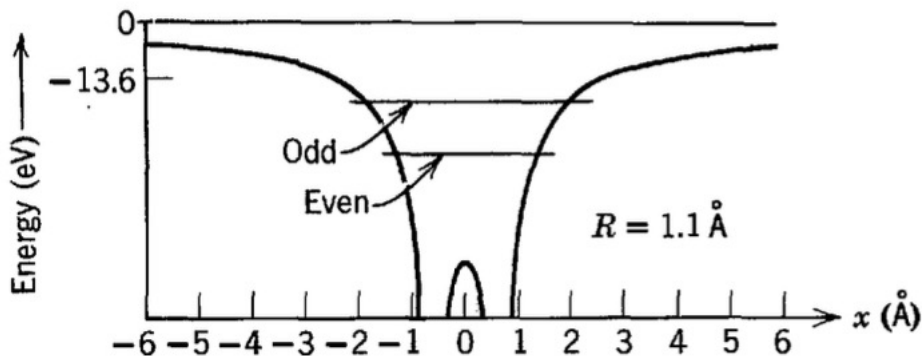
$$\Delta E_- = E_- - E_{1s} = \frac{J - K}{1 - S}$$



$$\psi_b = \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} (1s_A + 1s_B)$$

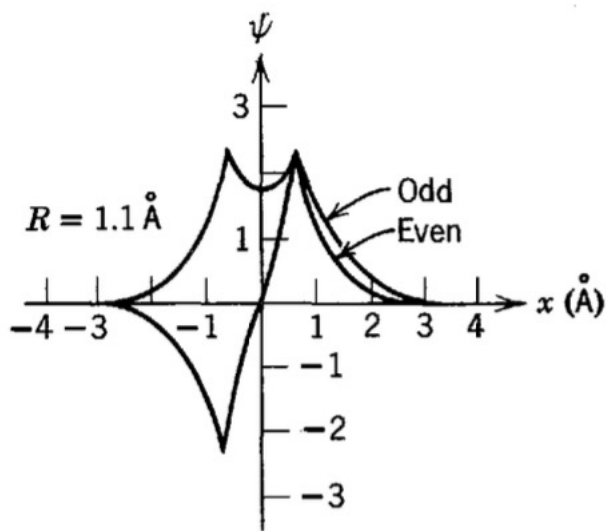
$$\psi_a = \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (1s_A - 1s_B)$$

H₂⁺: Modelo para Teoria do Orbital Molecular



$$\Delta E_+ = E_+ - E_{1s} = \frac{J + K}{1 + S}$$

$$\Delta E_- = E_- - E_{1s} = \frac{J - K}{1 - S}$$



$$\psi_b = \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} (1s_A + 1s_B)$$

$$\psi_a = \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (1s_A - 1s_B)$$

Teoria do Orbital Molecular para H₂

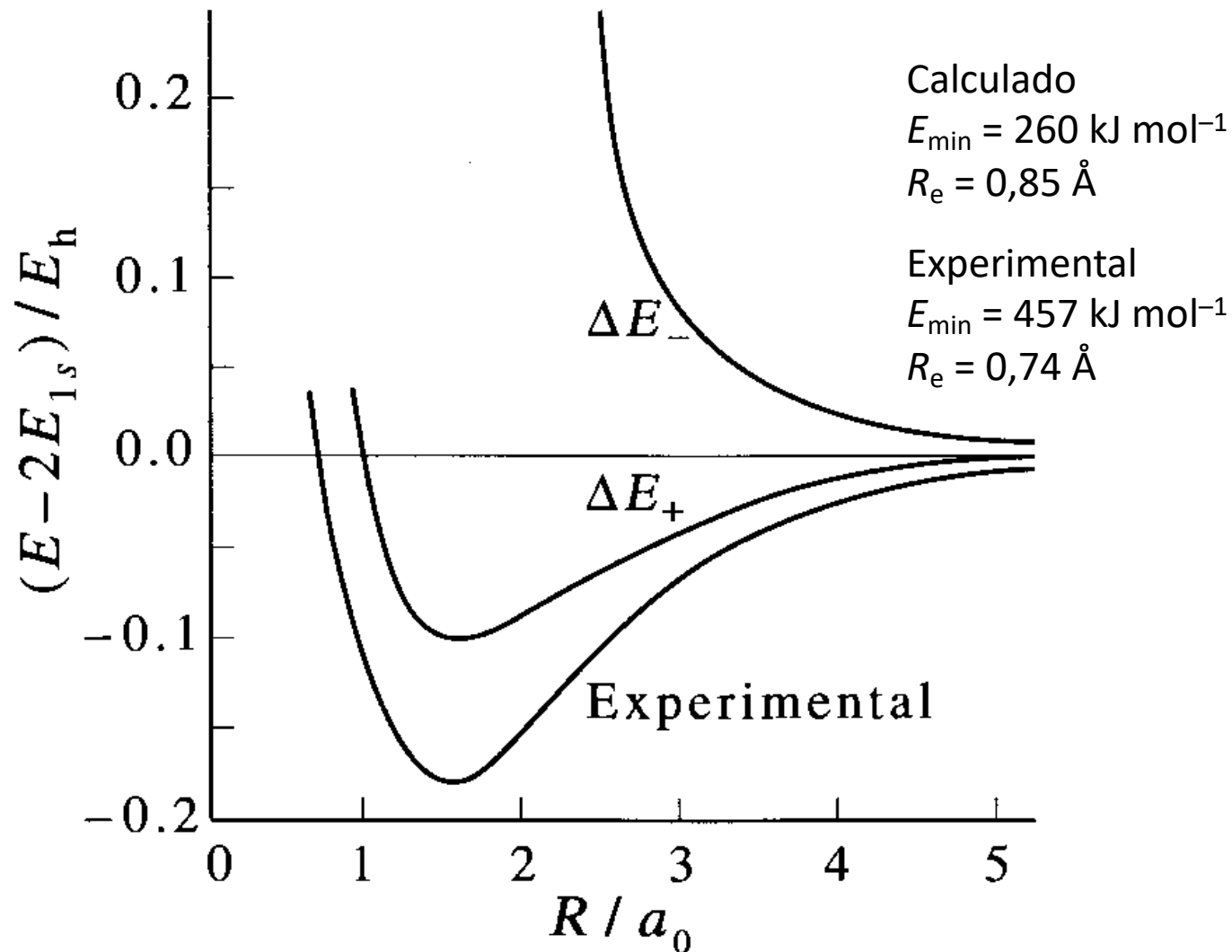
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_b \alpha(1) & \psi_b \beta(1) \\ \psi_b \alpha(2) & \psi_b \beta(2) \end{vmatrix} = \psi_b(1)\psi_b(2) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \right\}$$

$$\psi_b = \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (1s_A + 1s_B)$$

$$\psi_{\text{MO}} = \frac{1}{2(1+S)} [1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)]$$

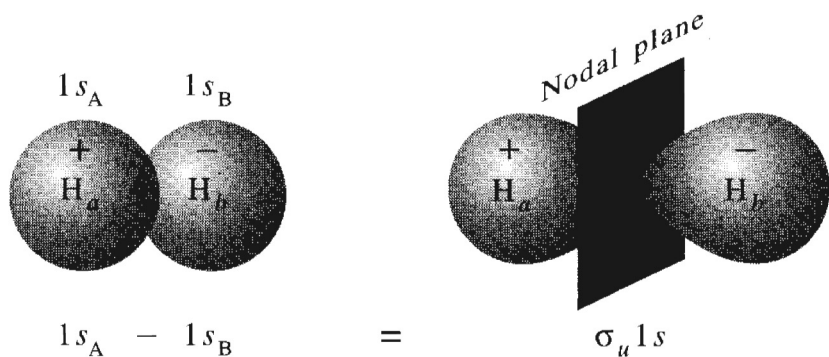
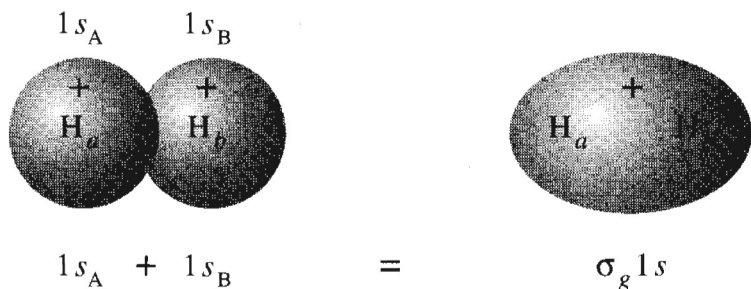
$$E_{\text{MO}} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_{\text{MO}}^*(1, 2) \hat{H} \psi_{\text{MO}}(1, 2)$$

Teoria do Orbital Molecular para H₂



Orbitais moleculares são identificados por simetria

$$\psi_b = \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(1s_A + 1s_B) \quad \psi_a = \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(1s_A - 1s_B)$$



σ - simetria cilíndrica

g – gerade – par (centro de inversão)

u – ungerade – ímpar (centro de inversão)

* - antiligante

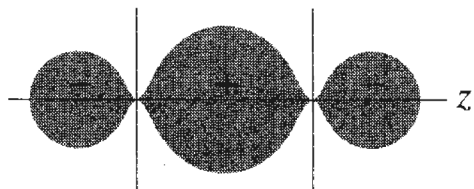
Orbital ligante: $\sigma 1s$ ou $\sigma_g 1s$

Orbital antiligante: $\sigma^* 1s$ ou $\sigma_u 1s$

Orbitais moleculares são identificados por simetria



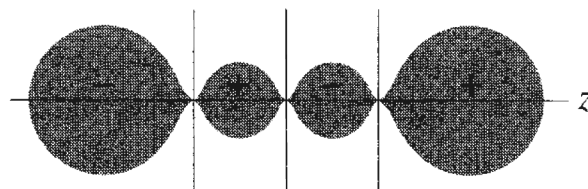
$\sigma_g 2p_z$



$2p_{zA} - 2p_{zB}$



$\sigma_u 2p_z$



$2p_{zA} + 2p_{zB}$

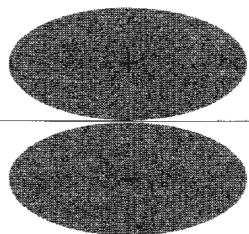
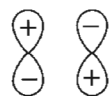
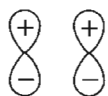
σ - simetria cilíndrica

π - um plano nodal que contém o eixo internuclear

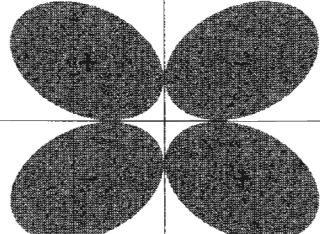
g - gerade - par (centro de inversão)

u - ungerade - ímpar (centro de inversão)

* - antiligante



$\pi_u 2p_x$



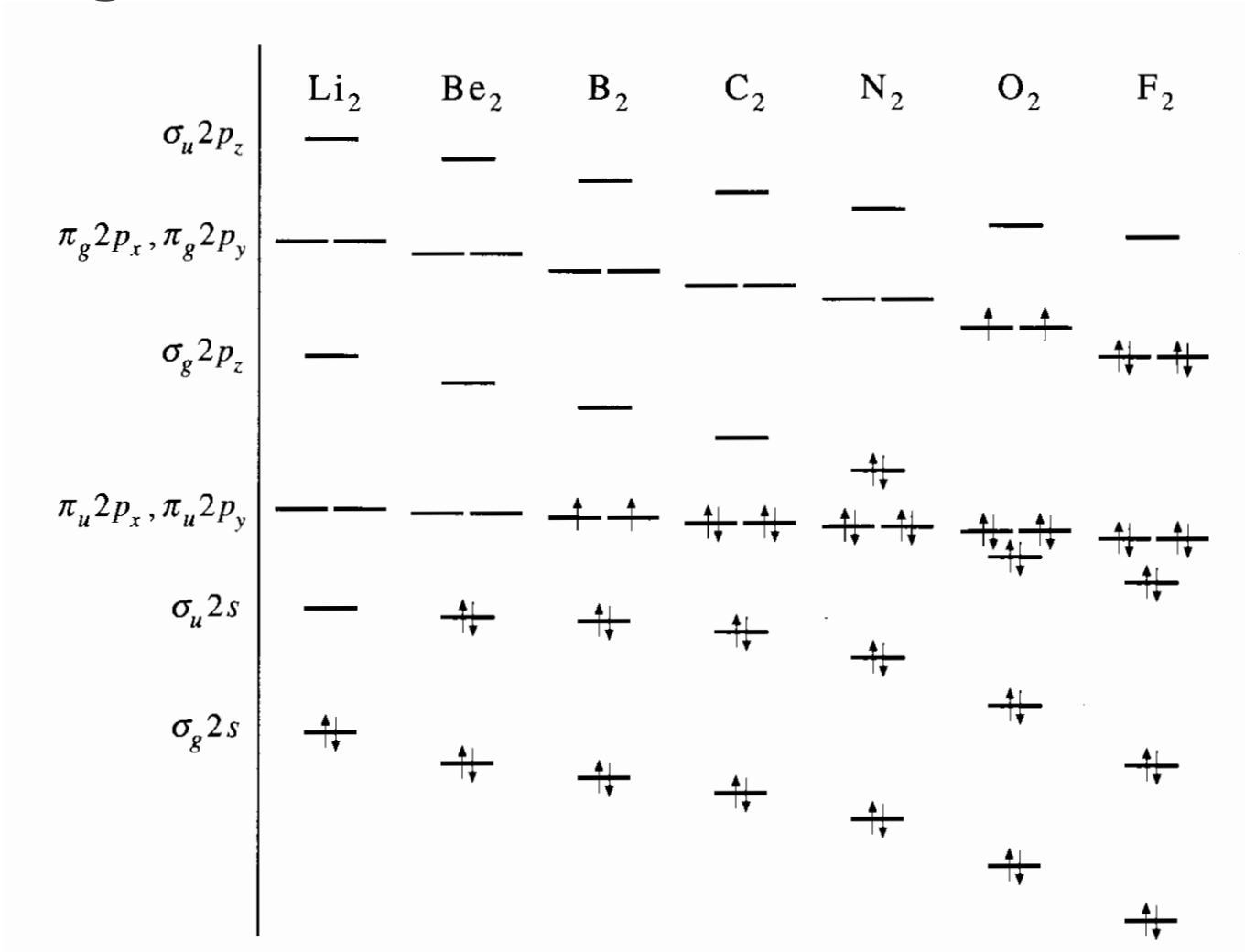
$\pi_g 2p_x$

Orbitais ligantes: $\sigma 2p_z$ e $\pi 2p_x$ ou $\sigma_g 2p_z$ e $\pi_u 2p_x$

Orbitais antiligantes: $\sigma^* 2p_z$ e $\pi^* 2p_x$ ou $\sigma_u 2p_z$ e

$\pi_g 2p_x$

Orbitais moleculares são ordenados por energia



Ordem de Ligação

Ordem de ligação = $1/2 [(n^\circ \text{ de } e^- \text{ em orbitais ligantes}) - (n^\circ \text{ de } e^- \text{ em orbitais antiligantes})]$

Species	Number of electrons	Ground-state electron configuration	Bond order	Bond length/pm	Binding energy/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H_2^+	1	$(\sigma_g 1s)^1$	1/2	106	268
H_2	2	$(\sigma_g 1s)^2$	1	74	457
He_2^+	3	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^1$	1/2	108	241
He_2	4	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2$	0	≈ 6000	$\ll 1$

Previsões importantes

Forças de ligação, distâncias de ligação e paramagnetismo do oxigênio

Species	Ground-state electron configuration	Bond order	Bond length/pm	Bond energy/ kJ·mol ⁻¹
Li ₂	$KK(\sigma_g 2s)^2$	1	267	105
Be ₂	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2$	0	245	≈ 9
B ₂	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^1(\pi_u 2p_y)^1$	1	159	289
C ₂	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2$	2	124	599
N ₂	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\sigma_g 2p_z)^2$	3	110	942
O ₂	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^1(\pi_g 2p_y)^1$	2	121	494
F ₂	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^2(\pi_g 2p_y)^2$	1	141	154
Ne ₂	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^2(\pi_g 2p_y)^2(\sigma_u 2p_z)^2$	0	310	< 1

Estados Eletrônicos e Termos Espectroscópicos

$$2S+1 |M_L|$$

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} + \dots$$

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} + \dots$$

$$m_l = 0 \text{ p/ } \sigma, m_l = \pm 1 \text{ p/ } \pi, m_l = \pm 2 \text{ p/ } \delta, \dots$$

$$m_s = \pm 1/2$$

$ M_L $	Letra
0	Σ
1	Π
2	Δ
3	Φ

Estados Eletrônicos e Termos Espectroscópicos

Exemplo: H₂

Configuração eletrônica: (1σ_g)²

$$m_{l1} = m_{l2} = 0$$

$$\rightarrow M_L = 0 + 0 = 0$$

$$\rightarrow \Sigma$$

$$m_{s1} = +1/2 \quad m_{s2} = -1/2$$

$$\rightarrow M_S = 0$$

$$\rightarrow 2S+1 = 1$$

Estado ¹Σ

Estados Eletrônicos e Termos Espectroscópicos

Exemplo: B₂




Configuração eletrônica: (1σ_g)²(1σ_u)²(2σ_g)²(2σ_u)² (1π_u)¹ (1π_u)¹

$$m_l = \pm 1$$

$$\rightarrow M_L = 2, 0, -2$$

$$m_s = \pm 1/2$$

$$\rightarrow M_S = 1, 0, -1$$

-  Linha do meio: $M_L = 0; M_S = 1, 0, -1 \rightarrow ^3\Sigma$
-  Coluna do meio: $M_L = \pm 2; M_S = 0 \rightarrow ^1\Delta$
-  Célula do meio: $M_L = 0; M_S = 0 \rightarrow ^1\Sigma$

M_L	M_S		
	1	0	-1
2	1, 1⁺	1 ⁺ , 1 ⁻	1, 1⁻
0	1, 1 ⁺	1, 1 ⁻ ; 1, 1 ⁺	1, 1 ⁻
-2	-1, -1⁺	-1, -1 ⁺	-1, -1⁻

Estados ³Σ, ¹Δ, ¹Σ

Estado fundamental?
Regras de Hund

Termos Espectroscópicos e Simetria

Exemplo: B₂

Configuração eletrônica: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$

Assim como os orbitais, os termos espectroscópicos recebem os subscritos g e u (simetria sob inversão)

Regra:

$$3\Sigma \rightarrow 3\Sigma_g$$

$$g \cdot g = g$$

$$g \cdot u = u$$

$$u \cdot u = g$$

$$1\Delta \rightarrow 1\Delta_g$$

$$1\Sigma \rightarrow 1\Sigma_g$$

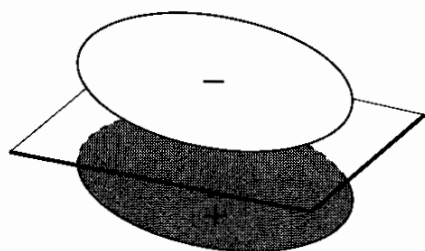
Estados $3\Sigma_g, 1\Delta_g, 1\Sigma_g$

Termos Espectroscópicos e Simetria

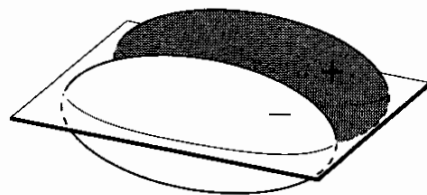
Exemplo: B_2

Configuração eletrônica: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$

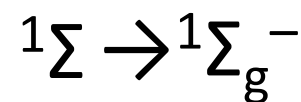
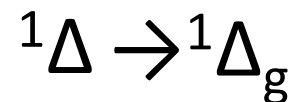
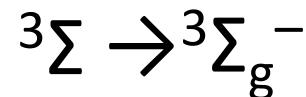
Os termos espectroscópicos recebem os sobrescritos + e - (simetria sob reflexão em um plano que contém o eixo internuclear z)



$\pi_u 2p_x$

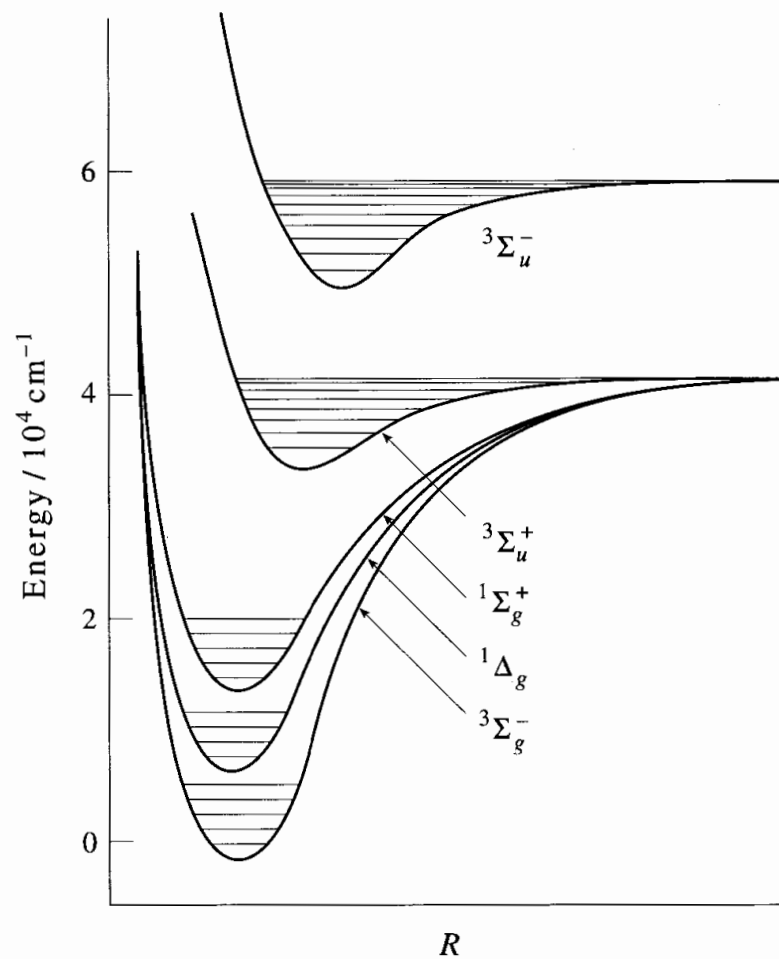
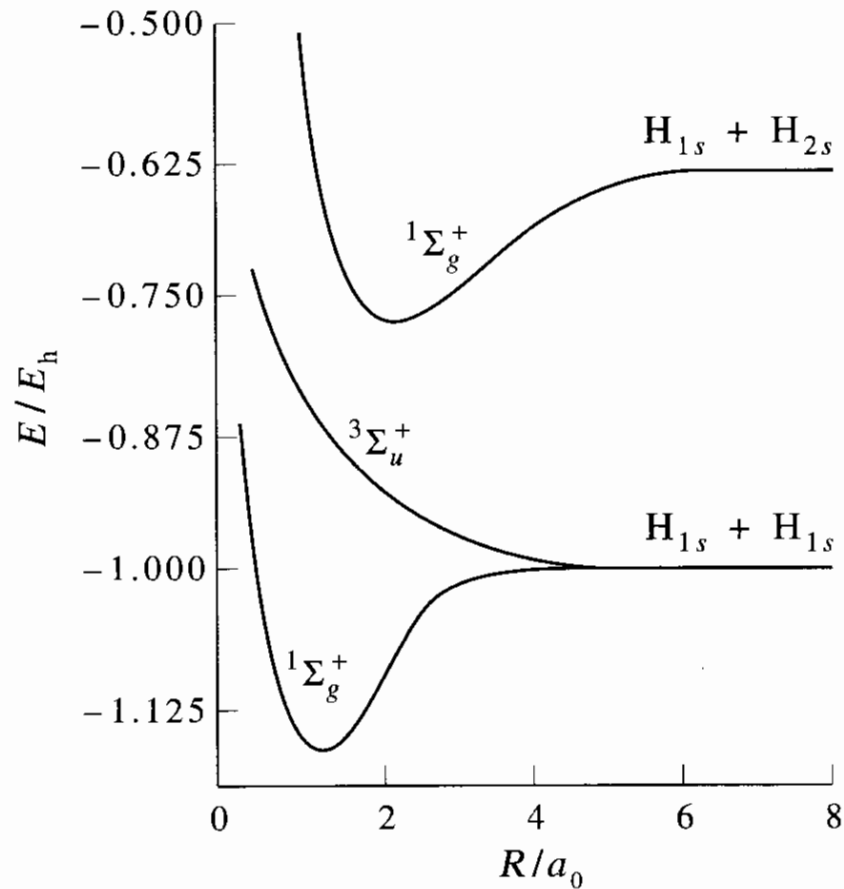


$\pi_u 2p_y$



Estados $3\Sigma_g^-$, $1\Delta_g$, $1\Sigma_g^-$

Estados Eletrônicos Excitados



A aproximação Born–Oppenheimer

Na **equação de Schrödinger eletrônica**, as coordenadas são **parâmetros** e o operador energia cinética não age nelas; os **núcleos estão fixos**. Isto se justifica porque **um núcleo é pelo menos 1800 vezes mais pesado que um elétron**.

$$\hat{H}_e = \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

A aproximação Born–Oppenheimer

A equação de Schrödinger eletrônica deve ser resolvida em várias posições nucleares, gerando a **curva de energia potencial**

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \psi_e = \psi_e(\mathbf{r}; R) \quad E_e = E_e(R)$$

A superfície de energia potencial é o potencial efetivo ao qual os núcleos estão submetidos e faz parte do Hamiltoniano para a **equação de Schrödinger nuclear**.

$$\left(\hat{K}_N + E_e \right) \psi_N = \hat{H}_N \psi_N = E \psi_N$$

Sumário

A aproximação de Born–Oppenheimer é uma separação de variáveis aproximada.

É uma das aproximações mais precisas em Química.

Resolvemos a equação da estrutura eletrônica que determina um potencial usado na dinâmica nuclear.

Justificativa: massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons.

É a base de muitos conceitos químicos.

Sumário

A Teoria do Orbital Molecular é uma aproximação orbital que usa combinações lineares de orbitais atômicos.

A Teoria do Orbital Molecular explica a ligação em termos de orbitais ligantes e antiligantes.

Cada orbital molecular pode ser preenchido com dois elétrons de spin opostos.

A ligação do H_2^+ apresenta duas curvas de energia potencial uma ligada e outra repulsiva, associadas a orbitais ligantes e antiligantes, respectivamente.