

4300315 – Introdução à Física Atômica e Molecular

Segunda Lista de Exercícios – Moléculas: Estrutura Eletrônica

1) Em relação à *separação Born-Oppenheimer* (BO), ou *separação adiabática*, entre os movimentos eletrônico e nuclear: (a) Defina a *dependência paramétrica* dos auto-estados eletrônicos em relação às coordenadas nucleares. (b) Escreva a Hamiltoniana eletrônica e a expansão de Born-Huang. (c) Deduza o sistema de equações acopladas para as funções de onda nucleares, considerando apenas um grau de liberdade nuclear (vibracional), por simplicidade. Na dedução, explicita o cálculo do elemento de matriz

$$\langle \psi_l(\mathbf{r}_e|Q) | \nabla_Q^2 | \chi_k(Q) \psi_k(\mathbf{r}_e|Q) \rangle_{\mathbf{r}_e}$$

onde \mathbf{r}_e denota integração sobre as coordenadas eletrônicas. Na expressão acima, ψ_k é um auto-estado da Hamiltoniana eletrônica e a barra vertical indica a dependência paramétrica em relação à coordenada vibracional Q .

2) (a) Descreva a *aproximação Born-Oppenheimer (adiabática)* e (b) defina *superfície (curva) de energia potencial BO*. (c) A validade da aproximação BO se relaciona aos acoplamentos diferenciais $(\nabla_Q)_{lk}$ (não diagonais, $k \neq l$) entre estados eletrônicos. Demonstre que a validade da aproximação BO está relacionada à separação em energia dos estados eletrônicos, isto é,

$$(\nabla_Q)_{lk} = \frac{\langle \psi_l | \nabla_Q H_{\text{ele}} | \psi_k \rangle}{U_k(Q) - U_l(Q)}$$

onde U_k é uma superfície de energia potencial BO. Dica: Assuma que os estados eletrônicos são reais e ortonormais, e trabalhe as expressões abaixo (como de costume, as integrais são realizadas sobre as coordenadas eletrônicas):

$$\nabla_Q \langle \psi_k | \psi_l \rangle \quad \text{e} \quad \nabla_Q \langle \psi_k | H_{\text{ele}} | \psi_l \rangle$$

3) Em que consiste a aproximação LCAO (combinação linear de orbitais atômicos) para os orbitais moleculares?

4) (a) Descreva o papel dos efeitos de interferência na formação de uma ligação covalente. Utilizando a molécula de H_2^+ como protótipo: (b) justifique, a partir das expressões obtidas para os orbitais moleculares, a afirmação de que efeitos de interferência estabilizam o estado ligante e desestabilizam o anti-ligante. (c) Caracterize os orbitais ligante e anti-ligante quanto aos efeitos de interferência.

5) Revisite a aula sobre a molécula de H_2 . (a) Expresse a energia do estado fundamental ($1\sigma_g^2$) em termos das integrais j , k , J_{AA} , J_{AB} , K_{AB} e L , definidas nas notas de aula sobre as moléculas H_2^+ e H_2 . (b) Demonstre a igualdade entre as integrais de dois elétrons de cada tipo, $\langle AA | V_{12} | AA \rangle = \langle BB | V_{12} | BB \rangle$; $\langle AB | V_{12} | AB \rangle = \langle BA | V_{12} | BA \rangle$; $\langle AB | V_{12} | BA \rangle = \langle BA | V_{12} | AB \rangle = \dots$; $\langle AA | V_{12} | AB \rangle = \langle AA | V_{12} | BA \rangle = \dots$.

6) Sejam ψ_{\pm} os orbitais ligante (+) e anti-ligante (-) da molécula de hidrogênio. Calcule $\rho_{\pm} = \psi_{\pm}^2 - \frac{1}{2}(\chi_a^2 + \chi_b^2)$, onde $\chi_{a,b}$ são orbitais atômicos $1s$. Esboce o gráfico de ρ_{\pm} ao longo da linha que une os dois núcleos atômicos, assumindo que a distância entre eles é 130pm. Interprete, fisicamente, a diferença entre ρ_+ e ρ_- .

7) Aplique a Teoria do orbital molecular para as moléculas de B_2 e F_2 , cumprindo os seguintes passos: (a) Identifique as configurações eletrônicas dos átomos e os elétrons de valência. (b) Construa orbitais moleculares utilizando combinações lineares de orbitais atômicos do mesmo tipo. (c) Esboce as amplitudes de probabilidade de cada orbital molecular, classificando-os como ligante/antiligante, σ/π , e g/u. Explique/defina o que caracteriza cada uma dessas classificações. (d) Esboce os diagramas dos níveis de energia dos orbitais moleculares (não se esqueça de consultar a tabela, discutida em classe, para ordenar corretamente os níveis de energia). (e) Indique a ocupação dos níveis, aplicando o Princípio de Pauli e as Regras de Hund, se necessário. Indique também as configurações eletrônicas de valência das moléculas.

8) (a) Indique a configuração eletrônica do estado fundamental e a ordem de ligação das seguintes moléculas: CO, NO e CN^- . (b) Faça o mesmo para C_2 , C_2^+ , C_2^- , F_2 , F_2^+ e F_2^- . Quais dos compostos de carbono e flúor deve ser mais estável, com base nas ordens de ligação?

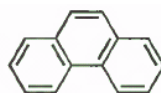
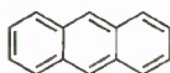
9) Aplique a Teoria do Orbital Molecular para estimar (a) o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do monóxido de carbono (CO), e (b) a configuração eletrônica de valência. Considere combinações de orbitais atômicos do mesmo tipo e indique, qualitativamente no diagrama, as energias dos orbitais moleculares em relação às energias dos orbitais atômicos em cada combinação. O ordenamento em energia dos orbitais moleculares é 1σ , $2\sigma^*$, 1π , 3σ , $2\pi^*$, $4\sigma^*$.

10) A menor energia de ionização do átomo de cloro é 13.1 eV. Estime as energias dos orbitais σ da molécula de HCl, utilizando o modelo de interferência fraca discutido para HF.

11) Explique a aproximação de Hückel, discutindo a decomposição Σ - Π , e as demais simplificações.

12) Determine as configurações eletrônicas dos elétrons π (a) do ânion de benzeno (carga -1) e (b) do cátion de benzeno (carga $+1$). Em ambos os casos, estime as energias dos elétrons π . (c) Obtenha a energia de deslocalização em cada caso, e compare com a molécula neutra.

13) Obtenha os determinantes seculares para o antraceno (abaixo, à esquerda) e para o fenantreno (abaixo, à direita) na aproximação de Hückel.



14) Considere um aprimoramento da aproximação de Hückel no qual o overlap entre orbitais atômicos p de átomos vizinhos não é desprezado, $\langle \chi_i | \chi_{i+1} \rangle = S$. Obtenha o deslocamento dos níveis de energia do ciclo-butadieno em relação ao resultado da aproximação de Hückel usual, sabendo que $S \approx 0.25$. Dica: note que a expressão obtida do determinante secular pode ser expressa em termos do parâmetro $w = (\alpha - E)/(\beta - ES)$.

15) A molécula de butadieno, $H_2C=CH-CH=CH_2$, pode ser entendida como formada pela dimerização de duas moléculas de etileno, $H_2C=CH_2$. É possível estimar a energia do butadieno por meio de uma aproximação de Hückel modificada, considerando que cada unidade $C=C$ contribui com a mesma energia (α') na diagonal da Hamiltoniana, e que o termo de interferência entre as unidades é dado por β' . (a) Assumindo que $\alpha' = E_\pi$, onde E_π é a energia dos elétrons π obtida para uma molécula de acetileno isolada (aproximação de Hückel usual), e $\beta' \approx \beta$ (a integral de

interferência da molécula isolada), estime a energia do butadieno. (b) Compare com o resultado obtido pela aproximação de Hückel usual.

16) O mesmo argumento utilizado acima, pode ser aplicado a uma cadeia de polietileno, composta por N repetições de um sítio C=C, $(-\text{CH}=\text{CH}-)_N$. Utilizando a aproximação *Tight-Binding* e as energias α' e β' descritas acima, obtenha a banda p da cadeia.

17) Defina (a) banda de energia, (b) banda de valência, (c) banda de condução e (d) gap de energia.

18) (a) Explique as principais diferenças entre a estrutura eletrônica de sólidos metálicos e semicondutores intrínsecos. (b) Faça o mesmo para semicondutores intrínsecos e isolantes. Em ambos os itens, utilize os conceitos de banda de valência, banda de condução, gap e excitação térmica (isto é, a maior probabilidade de ocupar níveis de energia mais altos, de acordo com a distribuição de Fermi-Dirac).