



4300315

# Introdução à Física Atômica e Molecular

## Íon Molecular $H_2^{+*}$

\*Referência Principal:

Mark Tuckerman, Lecture 4

<http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/quant.mech/lectures.html>

(moodle, pasta “Textos”)

# Aproximação Born-Oppenheimer

$$H_{\text{mol}} = \underbrace{-\frac{1}{2\mu}\nabla_Q^2}_{T_N} + \underbrace{T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}}_{H_{\text{ele}}}$$

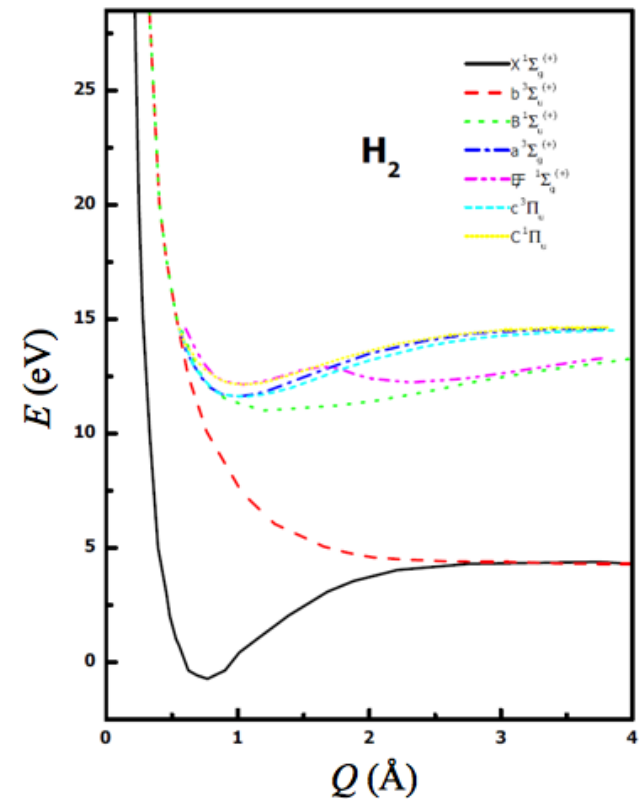
$$1) \quad H_{\text{ele}} \psi_k(\mathbf{r}_e | Q) = \varepsilon_k(Q) \psi_k(\mathbf{r}_e | Q)$$

$$2) \quad \Psi(\mathbf{r}_e, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \psi_k(\mathbf{r}_e | Q)$$

$$3) \quad H_{\text{mol}} \Psi(\mathbf{r}_e, Q) = E \Psi(\mathbf{r}_e, Q)$$

$$\left[ -\frac{\nabla_Q^2}{2\mu} + V_l(Q) \right] \chi_l(Q) = E \chi_l(Q)$$

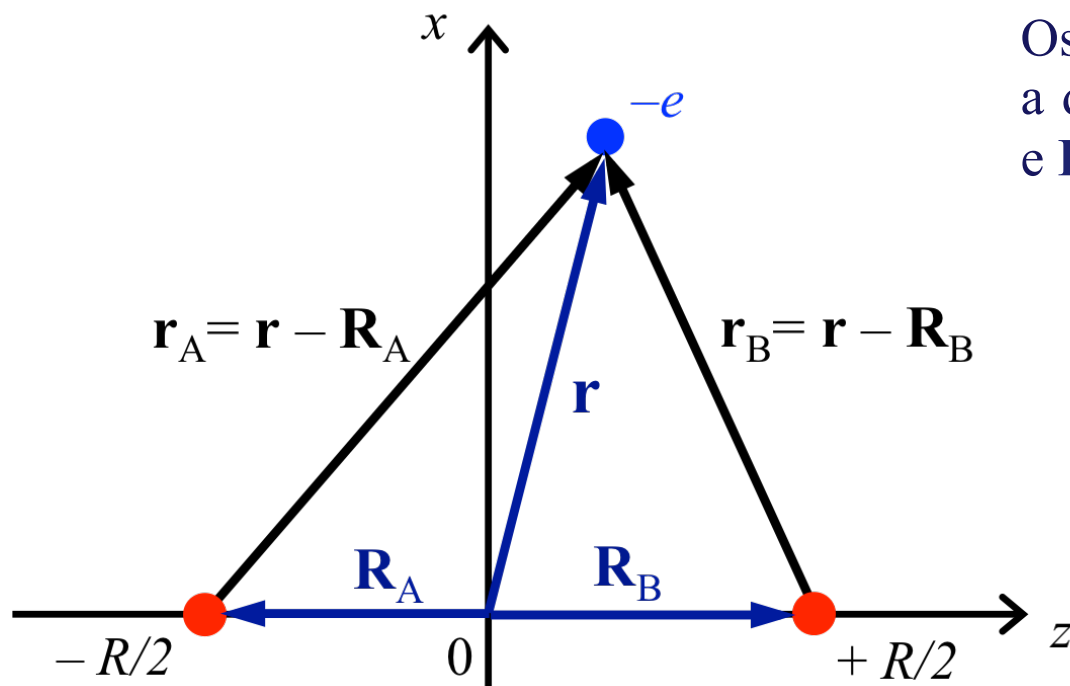
$$U_l^{\text{BO}}(Q) = (H_{\text{ele}})_{ll} \equiv V_l(Q)$$



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

# Hamiltoniana Eletrônica do Íon $\text{H}_2^+$

Vamos admitir que a molécula está disposta ao longo do eixo  $Oz$ , com os átomos simetricamente dispostos em relação a  $z = 0$ .



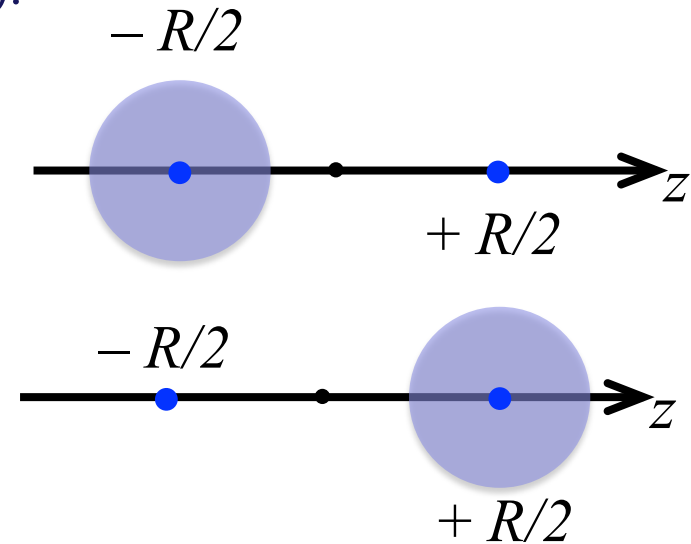
Os núcleos, denotados por  $A$  e  $B$ . Sendo  $R$  a distância internuclear:  $\mathbf{R}_A = (0, 0, -R/2)$  e  $\mathbf{R}_B = (0, 0, +R/2)$ .

$$\begin{aligned} H_{\text{ele}} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{R} \\ &= -\frac{\hbar^2}{m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \end{aligned}$$

# Hamiltoniana Eletrônica do Íon $\text{H}_2^+$

A proposta é obter o estado fundamental do íon utilizando o método variacional. A função tentativa será uma combinação linear de orbitais hidrogenoides  $1s$ , centrados sobre os núcleos atômicos ( $c_A$  e  $c_B$  são parâmetros variacionais):

$$|\psi\rangle = c_A|\phi_A\rangle + c_B|\phi_B\rangle$$



$$\langle \mathbf{r}_A | \phi_A \rangle = \phi_A(\mathbf{r}) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}{a_0} \right)$$

$$\langle \mathbf{r}_B | \phi_B \rangle = \phi_B(\mathbf{r}) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|}{a_0} \right)$$

1) Nessa aproximação, o *Orbital Molecular*,  $|\psi\rangle$ , é obtido como combinação linear dos *Orbitais Atômicos*,  $|\phi_1\rangle$  e  $|\phi_2\rangle$ . Essa expansão é usualmente denominada *Combinação Linear de Orbitais Atômicos* (*Linear combination of atomic orbitals*, LCAO).

## Funcional da Energia

$$E(c_A, c_B) = \frac{\langle \psi | H_{\text{ele}} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

1) Sendo os orbitais atômicos normalizados mas não ortogonais (centros diferentes), será interessante introduzir a *Matriz de Recobrimento*, também denominada *Matriz de Sobreposição* ou *Matriz de Overlap*:

$$S_{AB} = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$$

$$S_{BA} = S_{AB}^* = S_{AB} \quad (\text{orbitais reais})$$

2) Norma do orbital molecular:

$$\langle \psi | \psi \rangle = |c_A|^2 + |c_B|^2 + c_A^* c_B S_{AB} + c_B^* c_A S_{BA}$$

3) Hamiltoniana:  $\langle \psi | H_{\text{ele}} | \psi \rangle = |c_A|^2 \langle \phi_A | H_{\text{ele}} | \phi_A \rangle +$

$$+ |c_B|^2 \langle \phi_B | H_{\text{ele}} | \phi_B \rangle + c_A^* c_B \langle \phi_A | H_{\text{ele}} | \phi_B \rangle + c_B^* c_A S_{BA} \langle \phi_B | H_{\text{ele}} | \phi_A \rangle$$

$$\equiv |c_A|^2 H_{AA} + |c_B|^2 H_{BB} + c_A c_B^* H_{AB} + c_A^* c_B H_{BA}$$

## Funcional da Energia

$$E(c_A, c_B) = \frac{|c_A|^2 H_{AA} + |c_B|^2 H_{BB} + c_A^* c_B H_{AB} + c_B^* c_A H_{BA}}{|c_A|^2 + |c_B|^2 + c_A^* c_B S_{AB} + c_B^* c_A S_{BA}}$$

4) Condição de extremo (equivalente a  $\langle \delta\psi | = 0$ ):

$$\frac{\partial E}{\partial c_A^*} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial E}{\partial c_B^*} = 0$$

$$(H_{AA} - E)c_A + (H_{AB} - ES_{AB})c_B = 0$$

$$(H_{BB} - E)c_B + (H_{BA} - ES_{BA})c_A = 0$$

5) Expressando o sistema em notação matricial:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{BA} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

$$HC = ESC$$

## Autovalores e Autofunções de Energia

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{BA} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

6) Condição de existência da solução não trivial:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{BA} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

7) Simplificando a notação,  $S = S_{AB} = S_{BA}$ ,  $H_{AB} = H_{BA}$  (orbitais atômicos reais), e  $H_{AA} = H_{BB}$  (ver adiante), obteremos os autovalores:

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

8) Substituindo os autovalores no sistema, e impondo a condição de normalização, obtemos ( $c_A = \pm c_B$ ). Assim:

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (|\phi_A\rangle \pm |\phi_B\rangle)$$

## Cálculo dos Elementos de Matriz

O cálculo das integrais envolvendo orbitais de Slater em dois centros atômicos é complicado, sendo usualmente realizado em coordenadas elípticas confocais:

$$\mu = \frac{1}{R} \left( \left| \mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}} \right| + \left| \mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}} \right| \right) , \quad 1 \leq \mu < \infty$$

$$\nu = \frac{1}{R} \left( \left| \mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}} \right| - \left| \mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}} \right| \right) , \quad -1 \leq \nu \leq 1$$

$$\varphi , \quad 0 \leq \phi < 2\pi$$

$$d^3 \mathbf{r} = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi$$

Os detalhes dos cálculos são discutidos por Tuckerman (endereço eletrônico no primeiro slide). Iremos apenas apresentar os resultados e discutí-los.



# Cálculo dos Elementos de Matriz

1) Matriz de Overlap ( $S_{AB} = S_{BA} = S$ ):

$$\begin{aligned} S &= \langle \phi_A | \phi_B \rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} e^{-|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} = \\ &= \left[ 1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 \right] e^{-\rho}, \quad \text{com } \rho = \frac{R}{a_0} \end{aligned}$$

É interessante notar que:  $\lim_{R \rightarrow 0} S = 1$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} S = 0$$

Interprete fisicamente os limites acima.

2) Elementos diagonais da Hamiltoniana ( $H_{AA}$  e  $H_{BB}$ ):

$$H_{AA} = \langle \phi_A | H_{\text{ele}} | \phi_A \rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} H_{\text{ele}} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0}$$

Átomo hidrogenoide: 
$$\left[ -\frac{1}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{r_A} \right] |\phi_A\rangle = \epsilon_{1s} |\phi_A\rangle$$

Atração elétron-núcleo (análogo à Integral de Comlomb):

$$H_{AA} = \epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} - j$$

$$j = \langle \phi_A | \frac{e^2}{r_B} | \phi_A \rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|} e^{-|\mathbf{r} + \frac{R}{2} \hat{\mathbf{z}}|/a_0}$$

$$H_{AA} = \left( \epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) - \frac{e^2}{a_0 \rho} [1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}]$$

Interprete o limite: 
$$\lim_{R \rightarrow \infty} H_{AA} = \epsilon_{1s} = -\frac{e^2}{2a_0}$$

## Cálculo dos Elementos de Matriz

3) Elementos não diagonais da Hamiltoniana ( $H_{AB} = H_{BA}$ ):

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \langle \phi_A | H_{\text{ele}} | \phi_B \rangle = \langle \phi_A | -\frac{\hbar^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} | \phi_B \rangle \\ &= \left( \epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) S - \langle \phi_A | \frac{e^2}{r_A} | \phi_B \rangle \end{aligned}$$

Integral de Interferência (análoga à Integral de Troca):

$$k = \langle \phi_A | \frac{e^2}{r_A} | \phi_B \rangle = \frac{e^2}{2a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}$$

$$H_{AB} = \left( \epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) S - k$$

Mais uma vez, interprete o limite  $\lim_{R \rightarrow \infty} H_{AB} = 0$

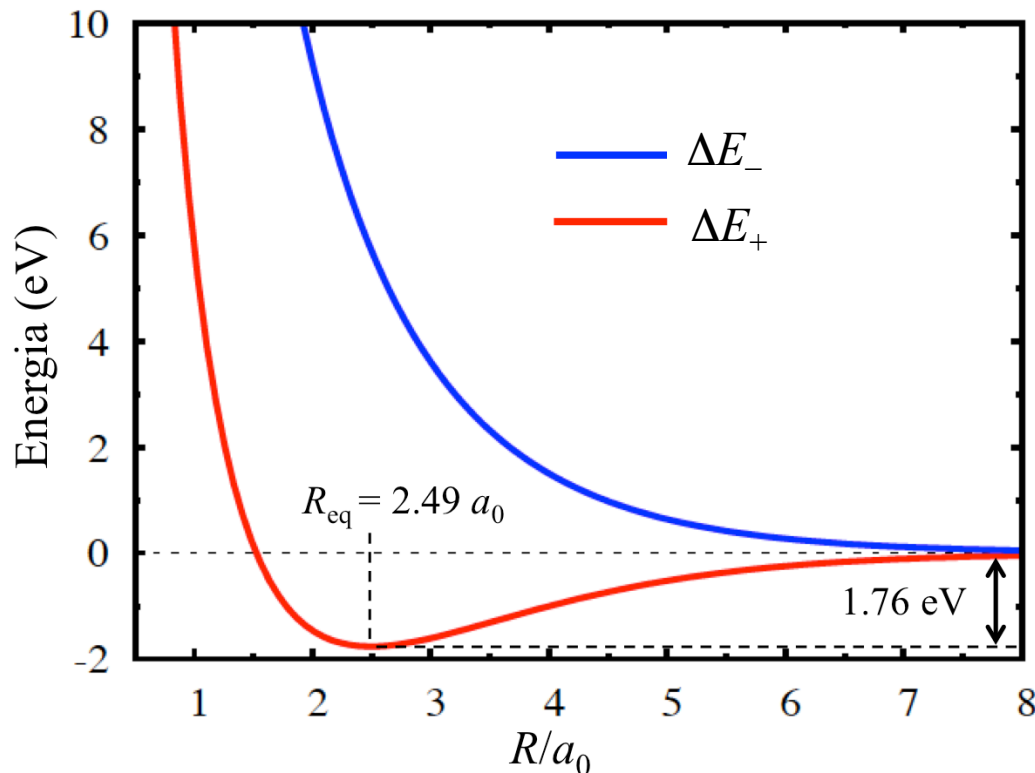
## Autovalores: Curvas de Potencial

$$E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}$$

Substituindo os resultados das integrais, e representando os resultados em relação à energia do átomo de hidrogênio:

$$E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$$

$$\Delta E_{\pm} = E_{\pm} - \epsilon_{1s} = \frac{e^2}{a_0 \rho} - \frac{j(\rho) \pm k(\rho)}{1 \pm S(\rho)}$$



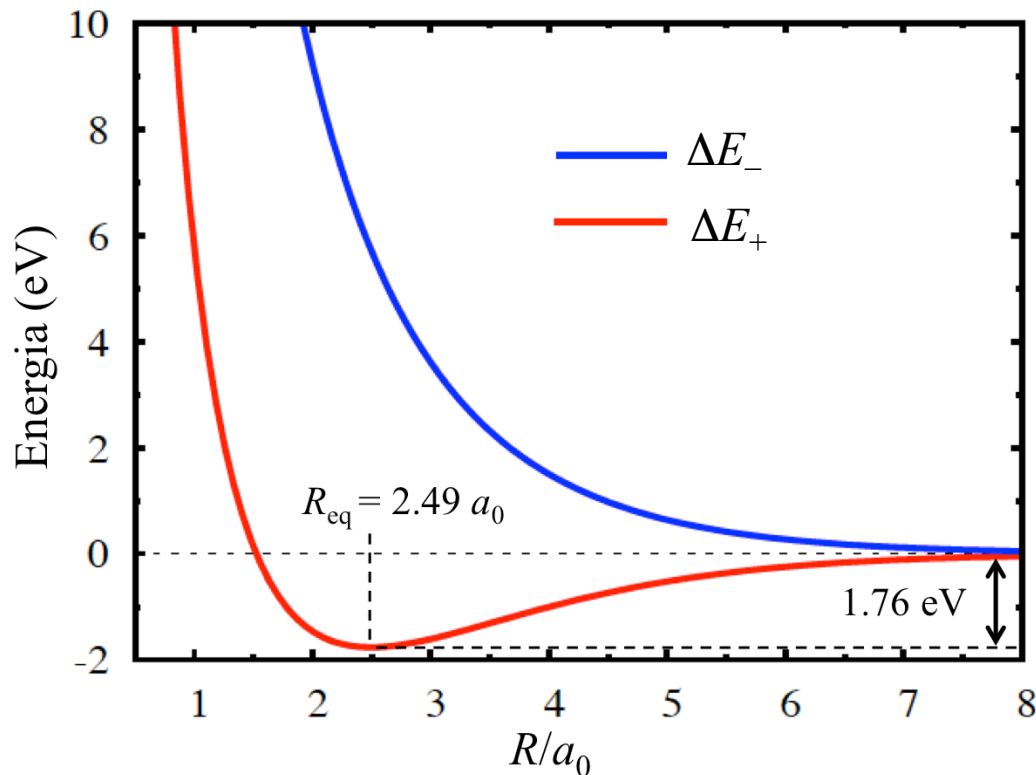
O gráfico mostra a dependência paramétrica dos autovalores em relação à distância interatômica  $\rho = R/a_0$ .  $E_+$  é o estado fundamental do sistema (menor energia), mas os autovalores tendem à degenerescência no limite de grandes separações. Isso ocorre porque os elementos não diagonais  $H_{AB}$  tendem a zero, fazendo com que os autovalores correspondam a dois átomos de hidrogênio isolados.

## Autovalores: Curvas de Potencial

$$E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \quad \Delta E_{\pm} = E_{\pm} - \epsilon_{1s} = \frac{e^2}{a_0 \rho} - \frac{j(\rho) \pm k(\rho)}{1 \pm S(\rho)}$$

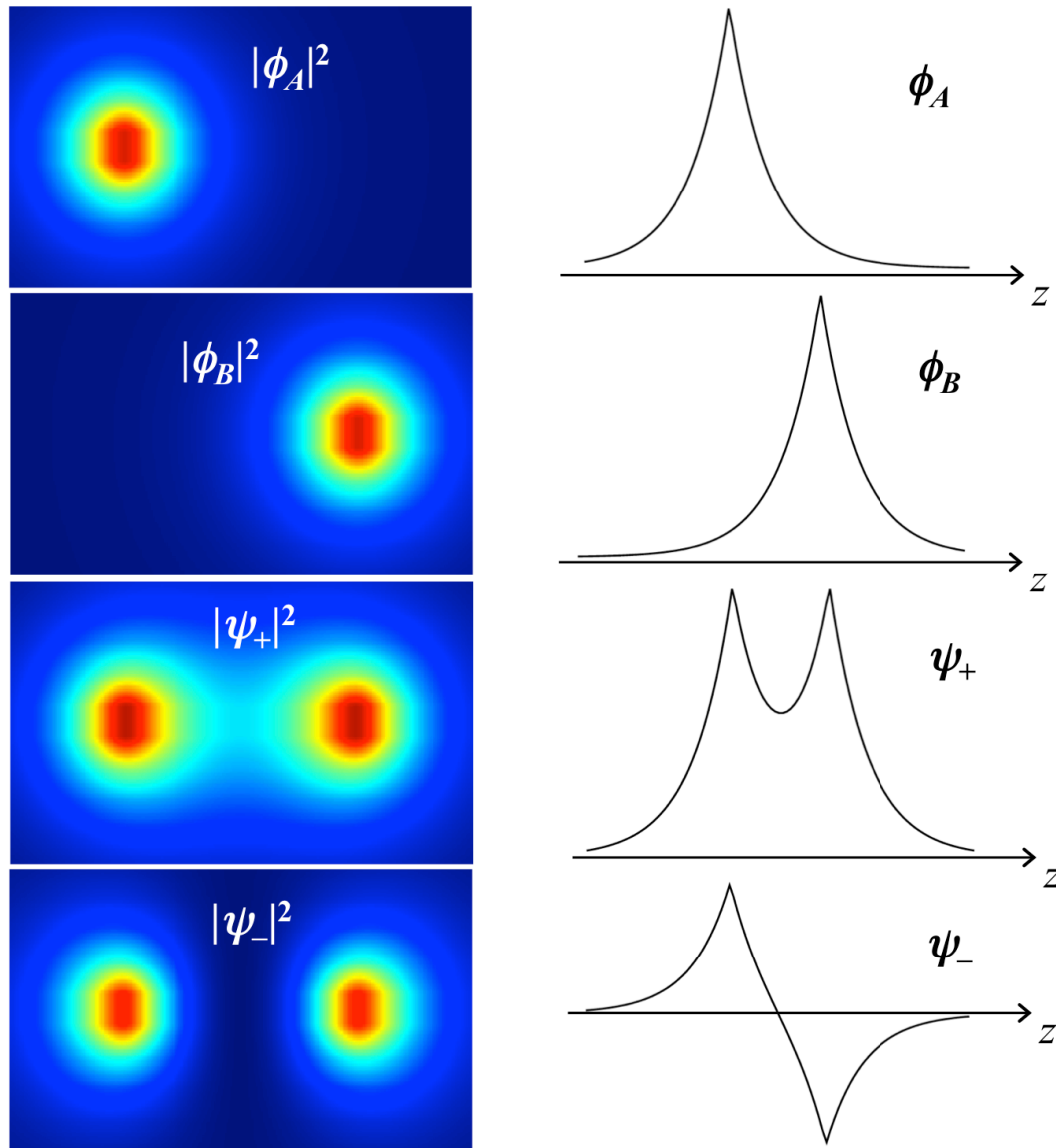
$$E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} \quad H_{AB} = \left( \epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) S - \underbrace{\frac{e^2}{2a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}}_k$$

O autovalor do estado fundamental tem um mínimo em  $R_{\min} = 2.49a_0$ , que corresponde à geometria mais estável do íon. Esse mínimo está, em grande parte, relacionado ao termo não diagonal:



O termo entre parênteses tem uma contribuição atrativa constante ( $-e^2/2a_0$ ) e outra repulsiva,  $e^2/R$ . O termo puramente quântico (interferência) é sempre negativo (isto é, sempre estabiliza o sistema), e tende a zero quando  $R \rightarrow \infty$ . Em pequenas separações interatômicas ( $R \rightarrow 0$ ), os termos  $e^2/R$  presentes em  $H_{AA}$  e  $H_{AB}$  ficam muito grandes, fazendo com que as forças repulsivas prevaleçam. Em  $R \rightarrow \infty$ , a estabilização decorrente da integral de interferência tende a zero.

# Autovetores: Orbitais Ligantes e Anti-Ligantes



Em  $|\psi_+\rangle$  a combinação positiva faz com que as funções de onda centradas em  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{R}_B$  tenham interferência construtiva na região interatômica; em  $|\psi_-\rangle$  observa-se interferência destrutiva. A alta densidade eletrônica na região interatômica favorece a estabilização do sistema, e descreve a formação de uma **ligação covalente** (elétron compartilhado). A baixa densidade eletrônica de  $|\psi_-\rangle$  nessa região não favorece o compartilhamento do elétron (combinação de estados “atômicos”, localizados em  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{R}_B$ ), o que explica a instabilidade de  $|\psi_-\rangle$ . A combinação positiva dos orbitais atômicos origina um **orbital molecular ligante**, que descreve a formação da ligação química, enquanto a combinação negativa forma um **orbital anti-ligante** (dissociativo).

# Autovalores: Curvas de Potencial

**Energia de ligação:**  $E_-(R \rightarrow \infty) - E_-(R_{\min}) = 1.76 \text{ eV}$

Os valores exatos para a geometria de equilíbrio e energia de ligação são  $R_{\min}=2,0a_0$  e  $\Delta E = 2.76 \text{ eV}$ , indicando que o resultado obtido variacionalmente é apenas qualitativo. Para aprimorá-lo, precisaríamos sofisticar a função tentativa, escolhendo outra forma funcional ou aumentando o número de orbitais atômicos. Por exemplo, poderíamos utilizar quatro desses orbitais, correspondendo aos níveis  $1s$  e  $2s$  de átomos de hidrogênio centrados em  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{R}_B$ :

$$|\psi\rangle = c_{1A}|\phi_{1s}^A\rangle + c_{1B}|\phi_{1s}^B\rangle + c_{2A}|\phi_{2s}^A\rangle + c_{2B}|\phi_{2s}^B\rangle$$

Nesse caso, teríamos mais integrais para calcular, além de um problema de autovalor de maior dimensionalidade (matrizes  $4 \times 4$ ). Porém, haveria duas vantagens: (i) Como o elétron na vizinhança de  $\mathbf{R}_A$  sente o campo do próton  $\mathbf{R}_B$ , a função de onda  $|\psi_A\rangle$  é necessariamente diferente do orbital  $1s$  do átomo isolado. Uma mistura de dois orbitais ( $1s$  e  $2s$ ) centrados em  $\mathbf{R}_A$ , tem maior flexibilidade variacional para descrever essa perturbação. (ii) Sendo o orbital  $2s$  mais difuso que o  $1s$  (isto é, mais “espalhado”) haverá uma importante contribuição à integral de interferência, e, portanto, para a estabilização do íon. Outra contribuição importante viria dos orbitais atômicos  $2p_z$ .