



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

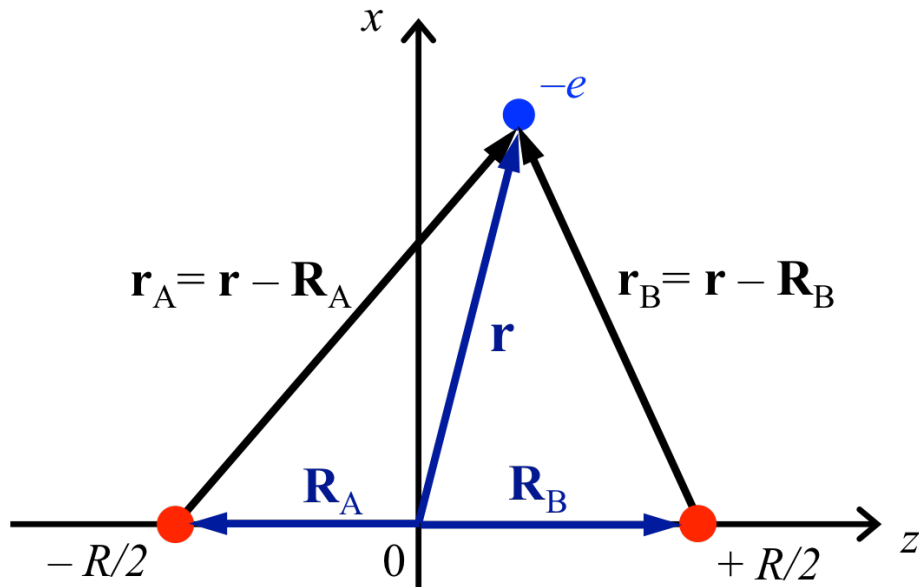
Molécula de Hidrogênio* – H₂

*Referências Principais

[1] P. W. Atkins & R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, cap. 8 (*An introduction to molecular structure*), terceira edição.

[2] P. W. Atkins & J. de Paula, *Physical Chemistry*, cap. 11 (*Molecular Structure*), oitava edição.

Íon H_2^+



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

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

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

$$H_{\text{ele}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{R}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R}$$

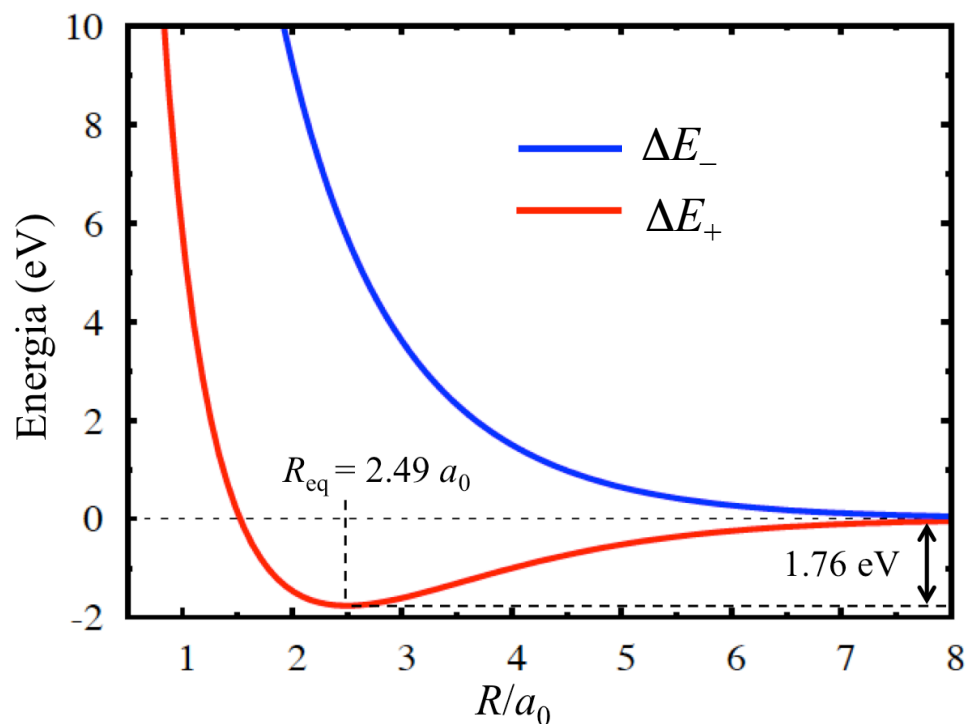
$$\mathbf{R}_A = \left(0, 0, -\frac{R}{2}\right) \quad \mathbf{R}_B = \left(0, 0, +\frac{R}{2}\right)$$

Íon H_2^+

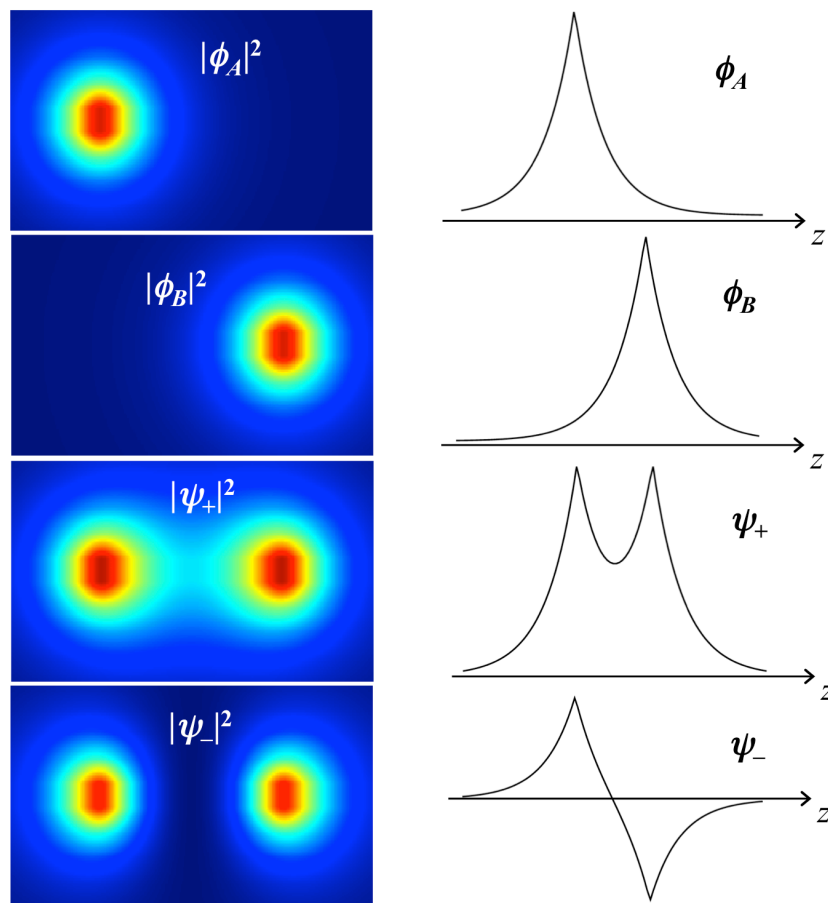
$$E_+ \equiv E_{\text{lig}} = \epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} - \frac{j+k}{1+S}$$

$$E_- \equiv E_{\text{ant}} = \epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} - \frac{j-k}{1-S}$$

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

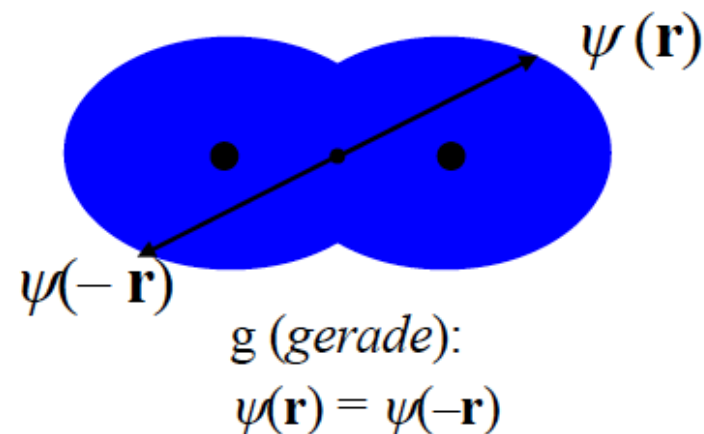
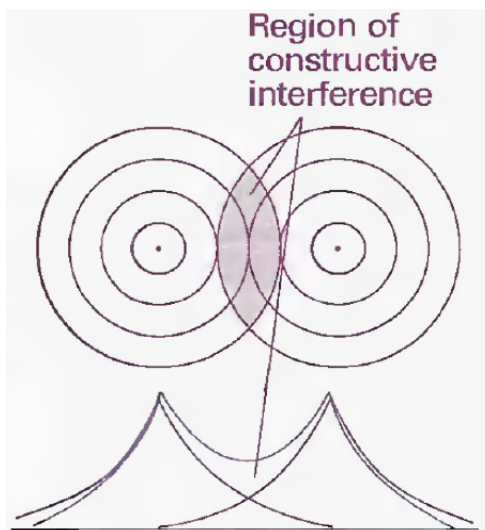


$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (|\phi_A\rangle \pm |\phi_B\rangle)$$



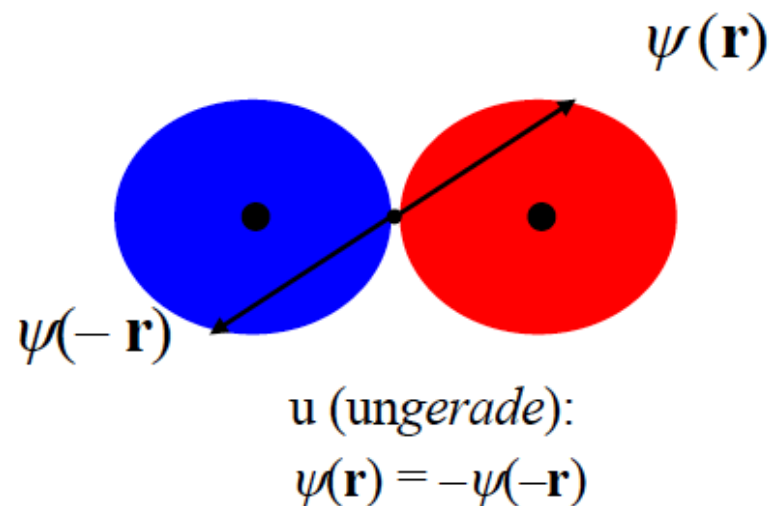
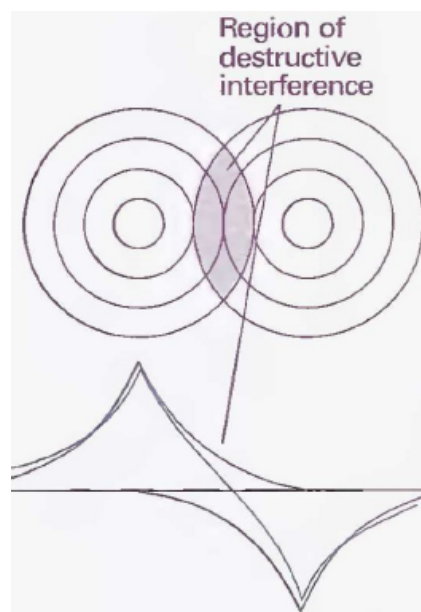
Orbital ligante:

- Interferência construtiva na região interatômica.
- Projeção do momento angular sobre o eixo molecular:
 $M = m_1 + m_2 = 0$
- Simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação.
- Simétrico (preserva o sinal) frente à inversão $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$.
- Classificação: 1σ ou $1\sigma_g$



Orbital Antiligante:

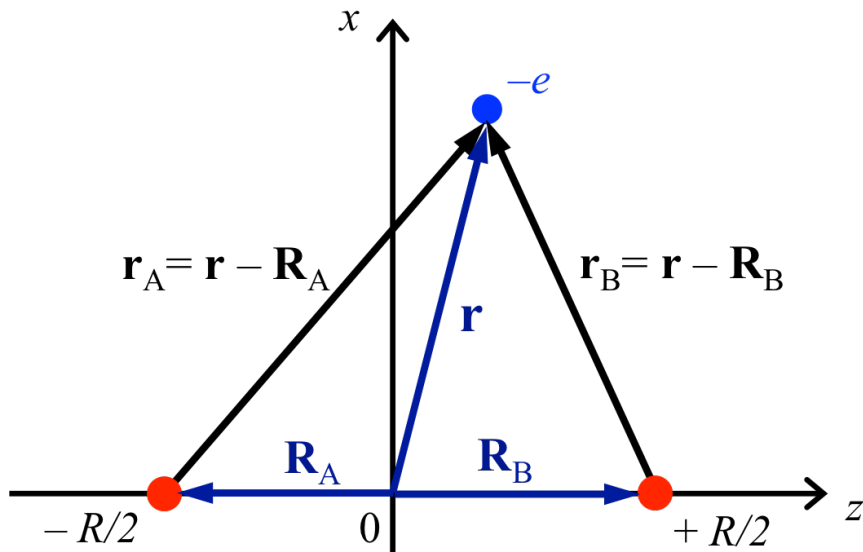
- Interferência destrutiva na região interatômica.
- Projeção do momento angular sobre o eixo molecular:
 $M = m_1 + m_2 = 0$
- Simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação.
- Antissimétrico (muda o sinal) frente à inversão $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$.
- Classificação: 2σ ou $1\sigma_u$



OBS: As cores indicam a fase das amplitudes de probabilidade. Como os orbitais são reais, a fase torna-se simplesmente um sinal positivo (azul) ou negativo (vermelho).

Molécula de Hidrogênio – H₂

Introduzindo as mesmas convenções utilizadas no estudo do íon, poderemos obter a Hamiltoniana da molécula de hidrogênio:



$$H_{\text{ele}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{R}$$

O termo constante (e^2/R) será deixado de lado e somado ao resultado final. Assim, introduziremos a notação simplificada:

$$H_{\text{ele}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}}}_{h_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}}}_{h_2} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{V_{12}}$$

$$H_{\text{ele}} = h_1 + h_2 + V_{12}$$

Molécula de Hidrogênio – H₂

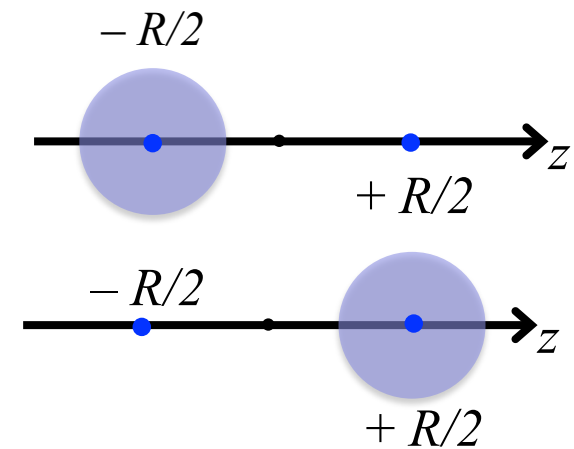
Seguindo os mesmos passos da última aula, vamos utilizar o método variacional para obter soluções aproximadas dessa Hamiltoniana. Adiantando alguns conceitos da *Teoria do Orbital Molecular*, vamos assumir que:

(i) Os orbitais moleculares podem ser obtidos como combinações lineares (LCAO) dos *orbitais atômicos de valência*. No caso da molécula de hidrogênio, o estado fundamental tem configuração eletrônica 1s², teremos apenas orbitais de valência 1s:

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

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

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



(ii) A configuração do estado fundamental, seguindo o Princípio de Pauli, será:

$$\begin{aligned} |^1\Psi(1, 2)\rangle &= |\psi(1)\rangle|\psi(2)\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle - |\beta(1)\rangle|\alpha(2)\rangle) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi(1)\rangle|\bar{\psi}(2)\rangle - |\bar{\psi}(1)\rangle|\psi(2)\rangle) \end{aligned}$$

Molécula de Hidrogênio – H₂

(iii) Funcional da energia:

$$E = \langle {}^1\Psi(1, 2) | H_{\text{ele}} | {}^1\Psi(1, 2) \rangle = \langle \psi\psi | H_{\text{ele}} | \psi\psi \rangle$$

(iv) Nesse ponto, deveríamos, em princípio, proceder da forma usual: obter a energia em termos dos coeficientes variacionais, impor a condição de extremo e resolver a equação secular, exatamente como no caso do íon H₂⁺. Como o procedimento é trabalhoso, vamos nos basear nas expressões

$$|\psi\rangle = c_A|\phi_A\rangle + c_B|\phi_B\rangle \quad \langle\psi|\psi\rangle = 1$$

e observar que não existe nenhuma razão para que os elétrons prefiram a vizinhança de um dos núcleos de hidrogênio em relação ao outro, pois são atraídos com a mesma intensidade. Portanto, sendo os coeficientes reais, deveremos encontrar $c_A^2 = c_B^2$, ou $c_A = \pm c_B$. Obtemos assim os mesmos orbitais moleculares do íon H₂⁺:

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

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

Molécula de Hidrogênio – H₂

(iv) Para obter a energia do estado fundamental $1\sigma_g^2$, iremos substituir o orbital molecular $\psi = 1\sigma_g$ no funcional da energia, expressar o resultado em termos de elementos de matriz na base dos orbitais atômicos, e somar o termo constante de repulsão nuclear. O resultado é:

$$E_{1\sigma_g^2} = 2E_{1s} + \frac{e^2}{R} - 2\frac{(j+k)}{(1+S)} + \frac{1}{2(1+S)^2} (J_{AA} + J_{AB} + 2K_{AB} + 4L)$$

onde:

$$J_{AA} = \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_A(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_A(\mathbf{r}_2)|^2 \equiv \langle AA|V_{12}|AA\rangle$$

$$\langle AA|V_{12}|AA\rangle = \langle BB|V_{12}|BB\rangle = J_{BB}$$

$$J_{AB} = \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_A(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_B(\mathbf{r}_2)|^2 \equiv \langle AB|V_{12}|AB\rangle$$

$$\langle AB|V_{12}|AB\rangle = \langle BA|V_{12}|BA\rangle = J_{BA}$$

Molécula de Hidrogênio – H₂

Ainda:

$$K_{AB} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_A(\mathbf{r}_1) \psi_B(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_B(\mathbf{r}_1) \psi_A(\mathbf{r}_2) \equiv \langle AB|V_{12}|BA \rangle$$

$$\langle AB|V_{12}|BA \rangle = \langle BA|V_{12}|AB \rangle = \langle AA|V_{12}|BB \rangle = \langle BB|V_{12}|AA \rangle$$

e, finalmente,

$$L = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_A(\mathbf{r}_1) \psi_A(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_A(\mathbf{r}_1) \psi_B(\mathbf{r}_2) \equiv \langle AA|V_{12}|AB \rangle$$

$$\langle AA|V_{12}|AB \rangle = \langle AA|V_{12}|BA \rangle = \langle AB|V_{12}|AA \rangle = \langle BA|V_{12}|AA \rangle =$$

$$= \langle BB|V_{12}|BA \rangle = \langle BB|V_{12}|AB \rangle = \langle AB|V_{12}|BB \rangle = \langle BA|V_{12}|BB \rangle$$

Molécula de Hidrogênio – H₂

(v) Além do estado fundamental, $^1(1\sigma_g^2)$, poderíamos considerar as energias dos seguintes estados excitados da molécula, utilizando a mesma base de orbitais atômicos: $^1(1\sigma_g^1 1\sigma_u^1)$, $^3(1\sigma_g^1 1\sigma_u^1)$ e $^1(1\sigma_u^2)$. Isso não será realizado aqui, fica como exercício.

(vi) Se tivéssemos obtido as energias dos orbitais moleculares $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ para a molécula de H₂ por meio do método variacional (equação secular), como fizemos para o íon H₂⁺, teríamos obtido:

$$\epsilon_{1\sigma_g} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{(1 + S)} \quad \epsilon_{1\sigma_u} = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{(1 - S)}$$

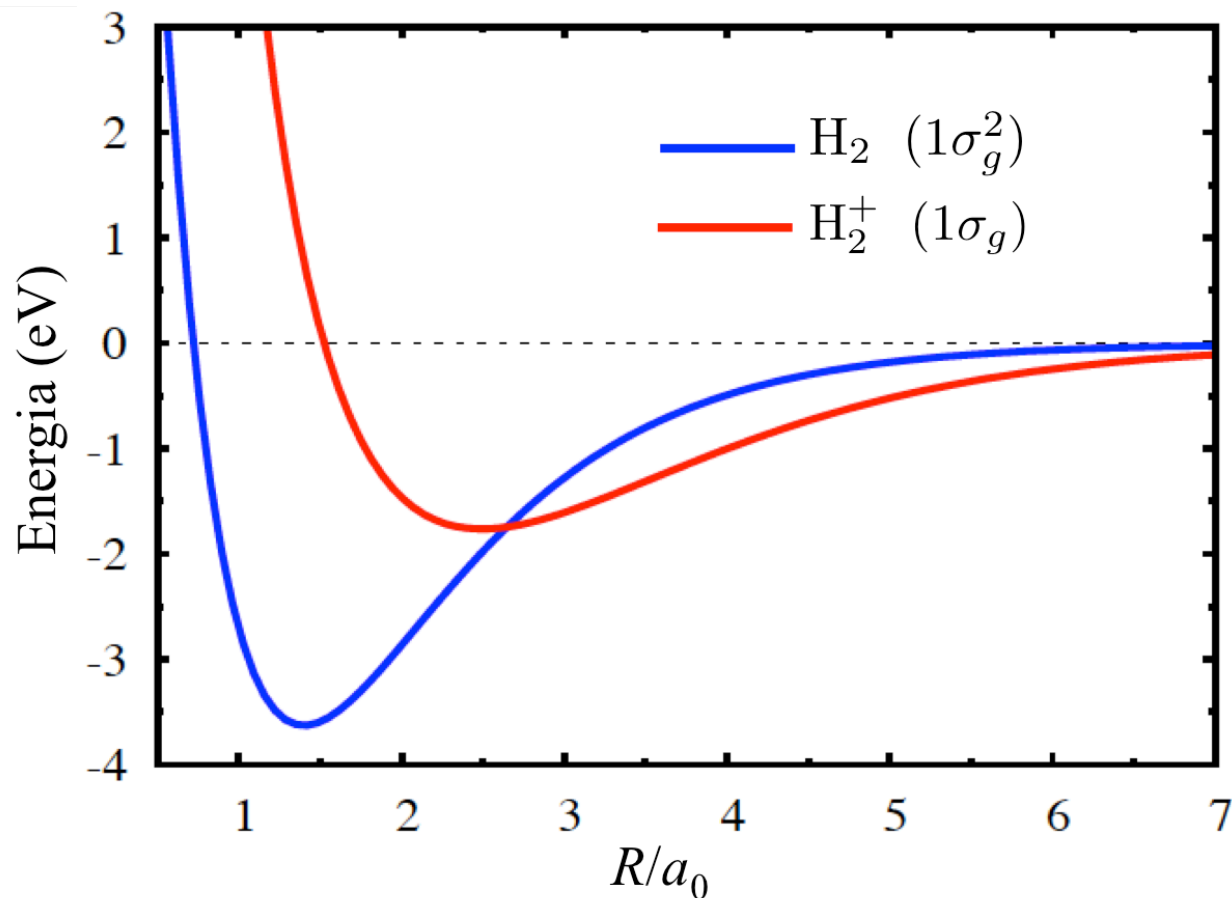
Porém, os elementos de matriz da Hamiltoniana são mais complicados no sistema H₂, em relação a H₂⁺, por causa da repulsão eletrônica (aqui omitimos a repulsão nuclear constante):

$$H_{AA} = E_{1s} - j + \frac{1}{(1 + S)} \left[\frac{1}{2}J_{AA} + J_{AB} + L - \frac{1}{2}K_{AB} \right]$$
$$H_{AB} = E_{1s}S - k + \frac{1}{(1 + S)} \left[-\frac{1}{2}J_{AA} + J_{AB} + L + \frac{3}{2}K_{AB} \right]$$

OBS: A notação E indica energias de estados da molécula (para H₂, estados de 2 elétrons, como $E_{1\sigma_g^2}$). Ao resolver a equação secular para os coeficientes C_A e C_B (método variacional), obtemos auto-estados de 1 elétron (orbitais moleculares) e seus respectivos autovalores, que denotamos por ϵ (energias dos orbitais moleculares).

Molécula de Hidrogênio – H₂

(vii) A curva de energia potencial obtida para o estado fundamental $1\sigma_g^2$ tem mínimo na separação internuclear $R = 1.4 a_0$, e prevê uma energia de dissociação (quebra da ligação H–H) $E_{\text{dis}} = 3.7$ eV. Os resultados experimentais são $R = 1.4 a_0$ e $E_{\text{dis}} = 4.5$ eV. A estabilização do estado ligado é mais significativa na molécula de H₂ (orbital $1\sigma_g$ duplamente ocupado) do que no íon H₂⁺ (ocupação simples do orbital $1\sigma_g$).



Molécula de Hidrogênio – H₂

(viii) A partir da próxima aula, iremos representar as configurações eletrônicas de moléculas por meio de **Diagramas dos Níveis de Energia dos Orbitais Moleculares**. O diagrama abaixo, para a molécula de hidrogênio, indica que a superposição de 2 orbitais atômicos 1s (átomos H) origina dois orbitais moleculares: o orbital ligante $1\sigma_g$ (ou 1σ) de menor energia, e o orbital antiligante $1\sigma_u$ (ou $2\sigma^*$) de maior energia. Também é indicada a configuração eletrônica do estado fundamental da molécula, $1\sigma_g^2$, com dois elétrons com estados de spin diferentes (setas) ocupando o orbital ligante.

