



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Moléculas Diatômicas Homonucleares (Teoria do Orbital Molecular)

*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.

Convenção:

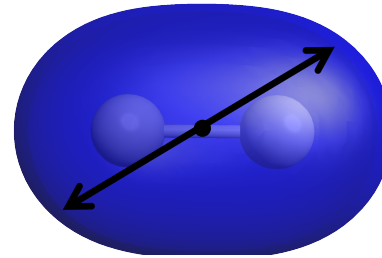
azul = amplitude positiva

vermelho = amplitude negativa

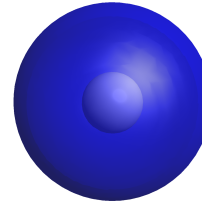
Orbital ligante:

- Interferência construtiva na região interatômica.
- Simetria cilíndrica
- Simétrico (preserva o sinal) frente à inversão $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$.
- Classificação: 1σ ou $1\sigma_g$

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



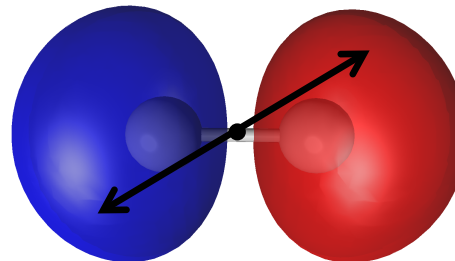
$$\psi_{1\sigma_g}(-\mathbf{r}) = \psi_{1\sigma_g}(\mathbf{r})$$



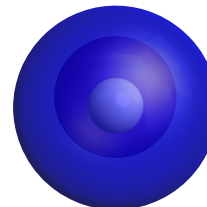
A seção transversal circular (disco) caracteriza simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação – orbital σ .

Orbital Antiligante:

- Interferência destrutiva na região interatômica.
- Simetria Cilíndrica
- Antissimétrico (muda o sinal) frente à inversão $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$.
- Classificação: 2σ ou $1\sigma_u$



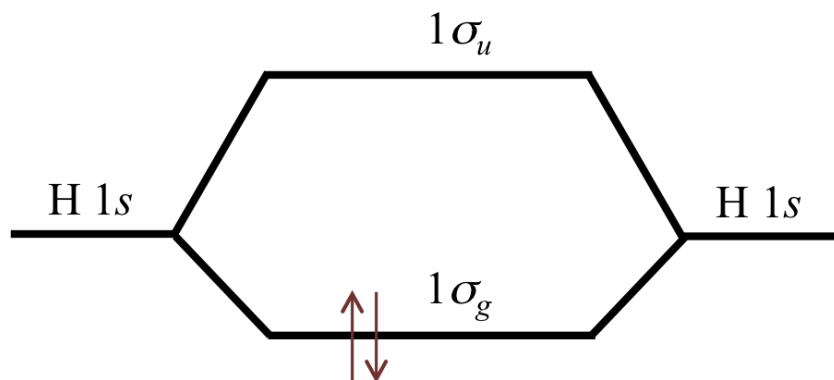
$$\psi_{1\sigma_u}(-\mathbf{r}) = -\psi_{1\sigma_u}(\mathbf{r})$$



A seção transversal circular (disco) caracteriza simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação – orbital σ .

Molécula de Hidrogênio – H₂

As configurações eletrônicas de moléculas podem ser representadas 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.



Teoria do Orbital Molecular

Para descrever moléculas homonucleares e multieletrônicas (N_2 , O_2 , F_2 , etc), iremos adotar uma versão simplificada da Teoria do Orbital Molecular (TOM). O procedimento é descrito abaixo:

(i) A TOM assume que os orbitais atômicos (OAs) de caroço não se envolvem na formação de ligações. Dessa forma, iremos construir orbitais moleculares (OMs) a partir de *combinações lineares dos orbitais atômicos de valência*. Tomando como exemplo o átomo de carbono, C: $1s^2 2s^2 2p^2 = [He] 2s^2 2p^2$, não levamos em consideração o orbital de caroço $1s$ na construção dos OMs, apenas os orbitais de valência $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

(iii) Iremos utilizar a aproximação de que apenas OAs do mesmo tipo são combinados para formar OMs. Isso, em geral, não é verdade, mas facilita a discussão qualitativa. Por exemplo, em moléculas diatômicas homonucleares, os orbitais $2s$, $2p_x$, e $2p_y$ não se combinam para formar OMs (isso se deve a propriedades de simetria que não serão discutidas aqui). Porém, os orbitais $2s$ e $2p_z$ podem se combinar para formar orbitais σ / σ^* . *Iremos considerar apenas combinações de orbitais do mesmo tipo: $(\chi_{2s} \pm \chi_{2s})$, $(\chi_{2p_x} \pm \chi_{2p_x})$, $(\chi_{2p_y} \pm \chi_{2p_y})$ e $(\chi_{2p_z} \pm \chi_{2p_z})$.*

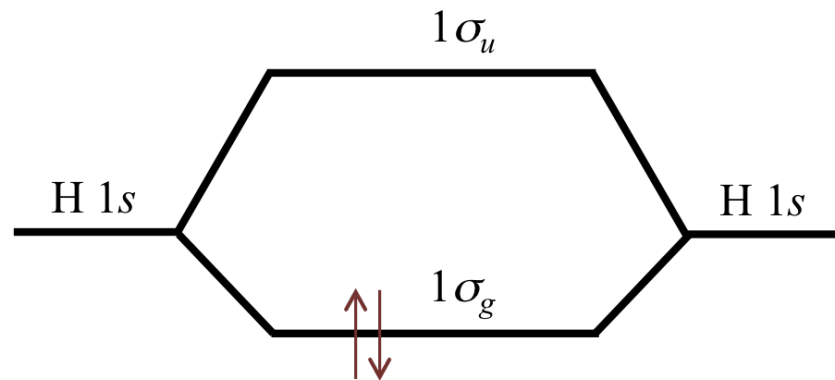
(iii) Uma vez obtidos os OMs, iremos construir a configuração eletrônica do estado fundamental utilizando o Princípio de Pauli e as Regras de Hund. Como apenas orbitais de valência são utilizados na construção dos OMs, *apenas os elétrons de valência devem ser considerados nas configurações eletrônicas*. Essas configurações serão representadas por meio de Diagramas de Energia dos Orbitais Moleculares.

Moléculas Diatômicas Homonucleares: H₂

O primeiro exemplo de aplicação da TOM foi a molécula de hidrogênio. Como não há elétrons de caroço [H: 1s¹], teremos 2 OAs de valência (χ_{1s} em cada átomo) e 2 elétrons de valência (1 proveniente de cada átomo). Já sabemos que as combinações lineares dos OAs ($\chi_{1s, A} \pm \chi_{1s, B}$) originam os orbitais ligante $1\sigma_g$ e antiligante $1\sigma_u$. Portanto, o Diagrama de Energia dos Orbitais Moleculares será:

$$\psi_{1\sigma_g}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\chi_A^{1s}(\mathbf{r}) + \chi_B^{1s}(\mathbf{r})]$$

$$\psi_{1\sigma_u}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [\chi_A^{1s}(\mathbf{r}) - \chi_B^{1s}(\mathbf{r})]$$



Hamiltoniana Efetiva

Na discussão sobre o método Hartree-Fock, mencionamos que a combinação da aproximação orbital (determinante de Slater) e do método variacional resulta em Hamiltonianas efetivas (operadores de Fock) de 1 elétron para os orbitais atômicos. O mesmo vale para os orbitais moleculares (molécula de camada fechada, i.e., todos os orbitais duplamente ocupados):

$$|\Psi(1, \dots, N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\psi_1(1)\rangle & |\bar{\psi}_1(1)\rangle & \cdots & |\psi_{N/2}(1)\rangle & |\bar{\psi}_{N/2}(1)\rangle \\ |\psi_1(2)\rangle & |\bar{\psi}_1(2)\rangle & \cdots & |\psi_{N/2}(2)\rangle & |\bar{\psi}_{N/2}(2)\rangle \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ |\psi_1(N)\rangle & |\bar{\psi}_1(N)\rangle & \cdots & |\psi_{N/2}(N)\rangle & |\bar{\psi}_{N/2}(N)\rangle \end{vmatrix}$$

$$[h_i + v_i(\mathbf{r})] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle$$

No caso de moléculas diatômicas, a TOM, restrita à combinação de orbitais atômicos do mesmo tipo, restringe as combinações lineares de orbitais atômicos (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO) a apenas dois orbitais:

$$|\psi_i\rangle = c_{A_i} |\chi_A^i\rangle + c_{B_i} |\chi_B^i\rangle$$

Por exemplo, $\chi_A^i = \chi_A^{2s}, \chi_A^{2px}$, etc., o mesmo valendo para χ_B^i .

A representação da Hamiltoniana efetiva na base dos orbitais atômicos resulta em (abaixo, o índice i do orbital molecular é omitido, por simplicidade notacional):

$$\begin{bmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \alpha - \epsilon \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= H_{AA} = H_{BB} \\ \beta &= H_{AB} = H_{BA} \\ S &= S_{AB} = S_{BA} \end{aligned}$$

Para moléculas diatômicas *homonucleares* (átomos do mesmo tipo, H₂, N₂, O₂, etc), os elétrons não podem “preferir” a vizinhança de um dos núcleos em relação ao outro. Sendo os orbitais atômicos reais, as únicas soluções fisicamente aceitáveis são $c_A = \pm c_B$. Portanto:

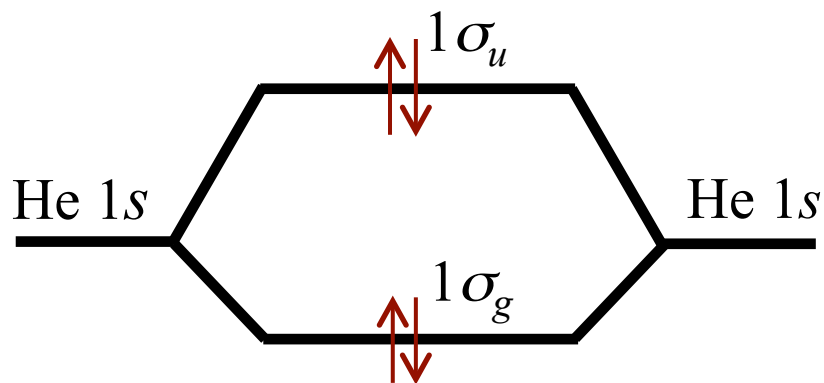
$$\epsilon_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \quad |\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (|\chi_A\rangle \pm |\chi_B\rangle)$$

Não perca de vista que, no método Hartree-Fock, os potenciais efetivos v_i resultam dos demais orbitais ocupados, dando origem a equações integro-diferenciais acopladas para os orbitais ψ_i . A TOM é uma aproximação muito simples, que na prática desacopla as equações, permitindo obter os orbitais moleculares de forma independente. Assim, os elementos de matriz α e β devem ser entendidos como parâmetros de um modelo (isto é, da TOM), não como solução das equações Hartree-Fock. A TOM é, portanto, uma metodologia qualitativa/fenomenológica.

Molécula de He₂ ?

Um dado interessante é o fato de que a estabilização do orbital ligante (interferência construtiva) é menor que a desestabilização do orbital antiligante (interferência destrutiva), com respeito à energia dos átomos isolados (ver curvas de energia potencial do íon H₂⁺, na distância internuclear de equilíbrio). Em particular, $|E_{1\sigma_g} - 2E_{1s}| < |E_{1\sigma_u} - 2E_{1s}|$. Assim, ao aplicar a TOM à molécula de He₂, iremos, corretamente, concluir que essa molécula não existe:

Mais uma vez, teremos apenas OAs 1s em cada átomo, porém com um total de 4 elétrons (todos de valência, sendo 2 provenientes de cada átomo). Assim, teremos 4 elétrons para preencher os OMs 1σ_g e 1σ_u:



O “ganho” de energia (estabilização) decorrente da dupla ocupação do orbital ligante é compensado, com sobras, pela “perda” (desestabilização) resultante da dupla ocupação do orbital antiligante. Assim, a TOM prediz, corretamente, que não há molécula de He₂.

Moléculas Diatômicas Homonucleares: N₂

Para o átomo de nitrogênio ($Z = 7$), a configuração eletrônica de valência é: [He] $2s^2 2p^3$. Uma vez que cada átomo contribui com 5 elétrons de valência ($2s^2 2p^3$) e 4 OAs de valência ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$), teremos 10 elétrons de valência para preencher os orbitais moleculares, e 8 orbitais atômicos de valência para combinar (LCAO), originando 8 orbitais moleculares.

Como discutido anteriormente, as expansões LCAO devem considerar apenas OAs do mesmo tipo, por exemplo:

$$\psi(\mathbf{r}) = N[c_A \chi_{2s,A}(\mathbf{r}) + c_B \chi_{1s,B}(\mathbf{r})]$$

Para moléculas diatômicas homonucleares, os orbitais atômicos de cada tipo sempre terão o mesmo peso na combinação (caso contrário, a densidade eletrônica seria desequilibrada em favor de algum dos átomos, sem qualquer razão física para tanto). Dessa forma, sempre teremos $c_A = \pm c_B$, sendo o resultado já conhecido para a combinação linear de orbitais atômicos do tipo s (análogo ao obtido para os orbitais s do H₂):

$$1\sigma(\mathbf{r}) \equiv 1\sigma_g(\mathbf{r}) = N[\chi_{2s,A}(\mathbf{r}) + \chi_{2s,B}(\mathbf{r})]$$

$$2\sigma^*(\mathbf{r}) \equiv 1\sigma_u(\mathbf{r}) = N[\chi_{2s,A}(\mathbf{r}) - \chi_{2s,B}(\mathbf{r})]$$

Orbitais p Cartesianos (Reais)

Antes de prosseguir, cabe rememorar que os orbitais atômicos do tipo p Cartesianos são reais e dados por combinações lineares dos orbitais p complexos ($m = -1, 0, +1$). As amplitudes de probabilidade têm forma de haltere, com simetria cilíndrica em torno dos eixos Cartesianos e fases positivas (negativas) nos semi-eixos positivos (negativos).

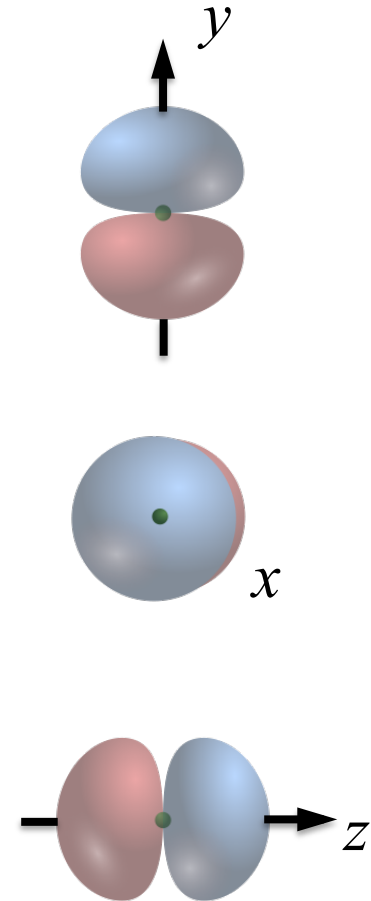
$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_- - p_+) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{x}{r}$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(p_- + p_+) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{y}{r}$$

$$p_z = p_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{z}{r}$$

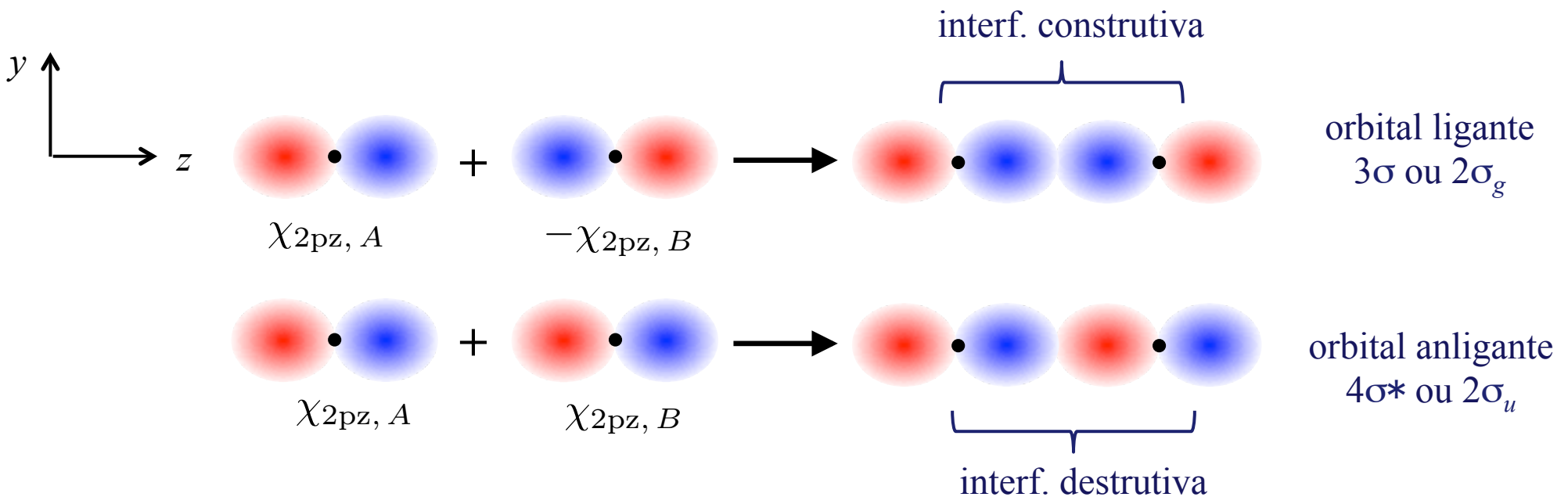
Acima, $R_{n1}(r)$ é a função de onda radial do orbital atômico np , onde n é o número quântico principal.

Iremos convencionar que o eixo da ligação é Oz , com núcleos simetricamente dispostos em relação à origem.



Moléculas Diatômicas Homonucleares: N_2

A combinação linear de OAs $2p_z$ também dá origem a OMs σ/σ^* . Isso pode ser entendido lembrando que os orbitais $2p_z$ têm simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação, de forma que as LCAOs também terão essa simetria. No entanto, em vista das fases dos orbitais $2p_z$ (forma de halteres com centros nos núcleos atômicos), teremos um orbital ligante 3σ (ou $2\sigma_g$) resultante da combinação negativa dos OAs, e um orbital antiligante $4\sigma^*$ (ou $2\sigma_u$) resultante da combinação positiva. Abaixo as cores azul/vermelha indicam amplitudes positivas/negativas.

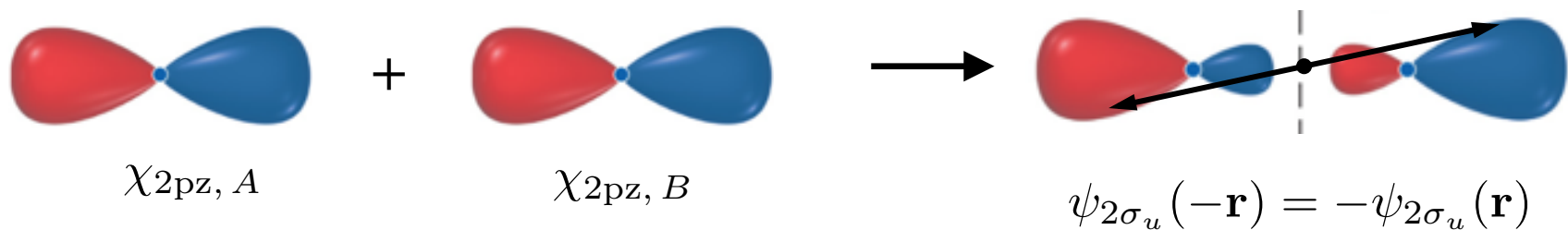
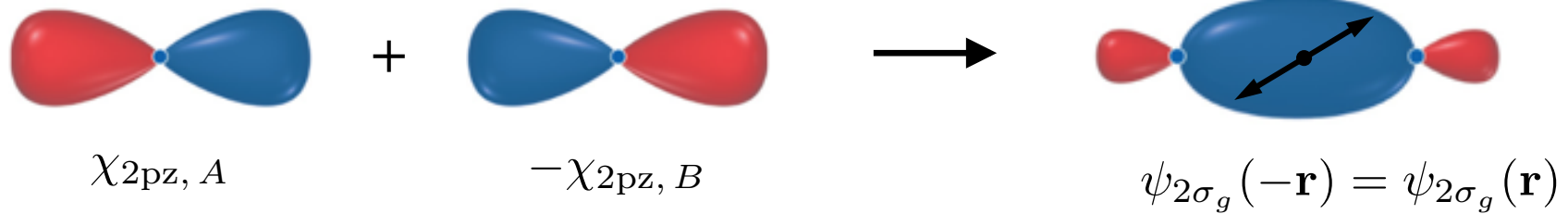


$$3\sigma(\mathbf{r}) \equiv 2\sigma_g(\mathbf{r}) = N[\chi_{2pz, A}(\mathbf{r}) - \chi_{2pz, B}(\mathbf{r})]$$

$$4\sigma^*(\mathbf{r}) \equiv 2\sigma_u(\mathbf{r}) = N[\chi_{2pz, A}(\mathbf{r}) + \chi_{2pz, B}(\mathbf{r})]$$

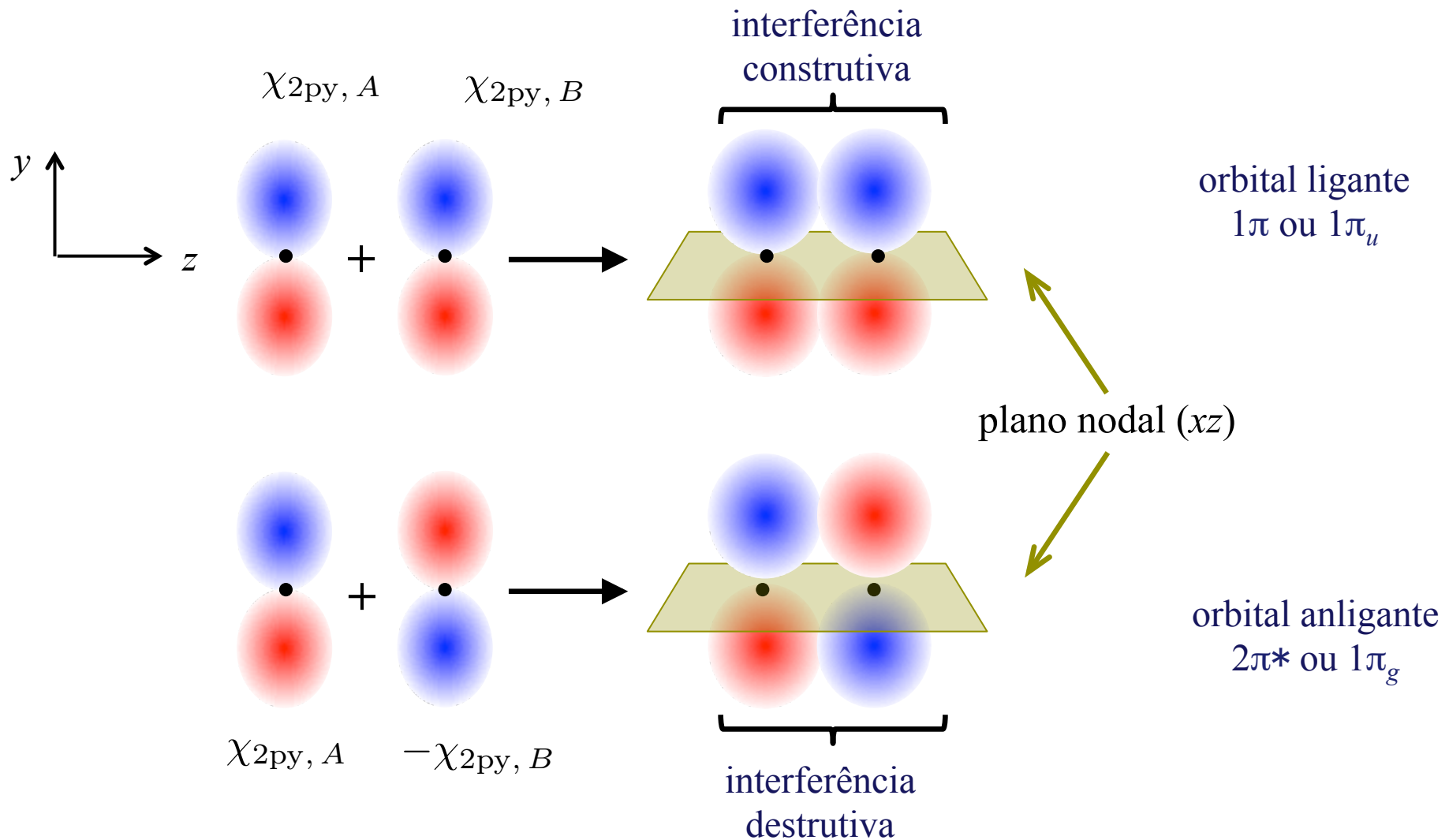
Moléculas Diatômicas Homonucleares: N_2

A simetria de inversão dos orbitais moleculares σ obtidos de combinações lineares de orbitais atômicos $2p_z$ é semelhante à simetria dos orbitais σ obtidos dos orbitais atômicos $1s$ ou $2s$: o orbital ligante é par (g) e o antiligante é ímpar (u).



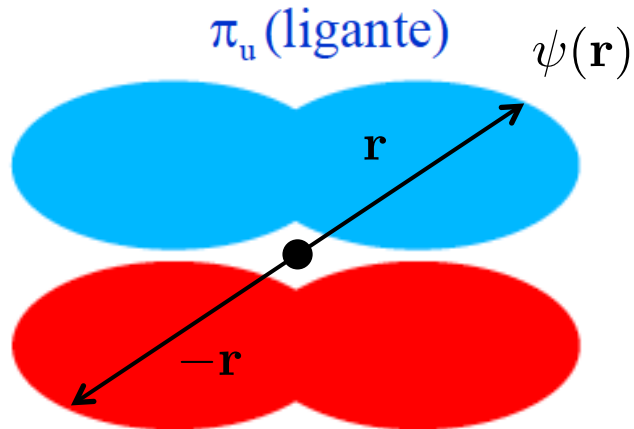
Moléculas Diatômicas Homonucleares: N_2

Resta ainda combinar os OAs $2p_x$ e $2p_y$. Como esses orbitais não têm simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação (Oz), os OMs resultantes não serão σ . Os OAs $2p_{x,y}$ têm formas de halteres com eixos perpendiculares ao eixo da ligação (isto é, paralelos aos eixos Ox , Oy). Dessa forma, suas combinações lineares darão origem a OMs *com planos nodais contendo o eixo da ligação*. Essa característica define os orbitais π . Tomando, inicialmente, os OAs $2p_y$:

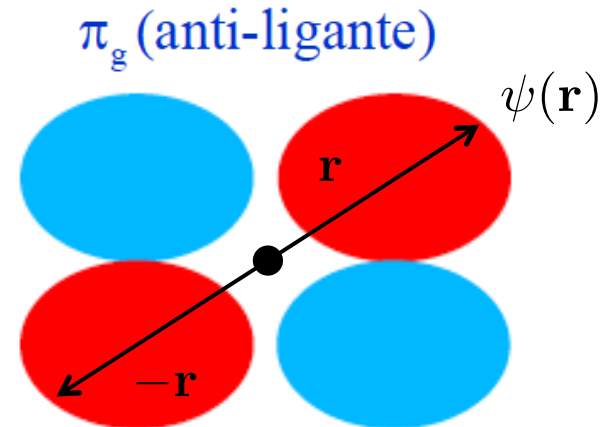


Moléculas Diatômicas Homonucleares: N₂

No caso dos OMs π/π^* , percebemos que os orbitais ligantes têm simetria u (ímpar frente à inversão), enquanto os orbitais antiligantes têm simetria g . Isso pode ser entendido graficamente:



$$\psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r})$$



$$\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$$

$$1\pi(\mathbf{r}) \equiv 1\pi_u(\mathbf{r}) = N[\chi_{2py,A}(\mathbf{r}) + \chi_{2py,B}(\mathbf{r})]$$

$$2\pi^*(\mathbf{r}) \equiv 1\pi_g(\mathbf{r}) = N[\chi_{2py,A}(\mathbf{r}) - \chi_{2py,B}(\mathbf{r})]$$

Exercício: demonstre que as combinações positiva e negativa de OAs $2p_y$ dão origem a orbitais com simetria de inversão u e g , respectivamente. Dica:

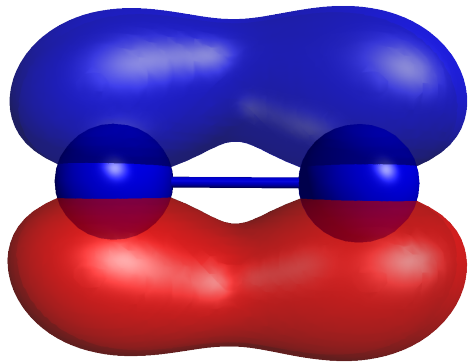
$$\psi_{2py,A}(\mathbf{r}) = N(y - y_A) \exp(-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) = N y \exp\left(-\alpha\left|\mathbf{r} + \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}\right|\right)$$

$$\psi_{2py,B}(\mathbf{r}) = N(y - y_B) \exp(-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|) = N y \exp\left(-\alpha\left|\mathbf{r} - \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}\right|\right)$$

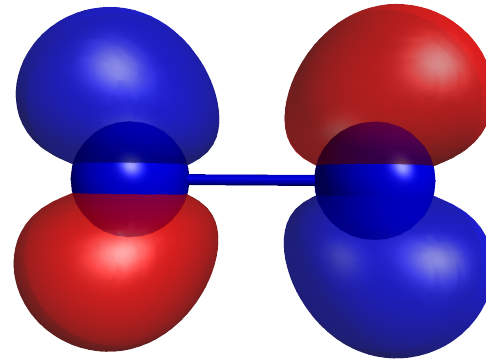
Moléculas Diatômicas Homonucleares: N_2

Não é necessário discutir a combinação dos orbitais $2p_x$, basta notar que são girados de $\pi/2$ em relação aos orbitais $2p_y$ (em torno do eixo da ligação). Assim todos os argumentos se repetem, sendo possível construir OMs ligante (antiligante) com simetria $1\pi_u$ ($1\pi_g$). Finalmente, vale mencionar que os orbitais $1\pi_{u,x}$ e $1\pi_{u,y}$ são degenerados, assim como os orbitais $1\pi_{g,x}$ e $1\pi_{g,y}$, por isso utilizamos a mesma numeração.

As iso-superfícies mostradas abaixo ilustram as amplitudes de probabilidade de orbitais π/π^* . Foram obtidas numa aproximação semelhante à discutida aqui (Hartree-Fock), porém utilizando orbitais atômicos Gaussianos.



Orbital ligante 1π ou $1\pi_u$ da molécula de N_2 .

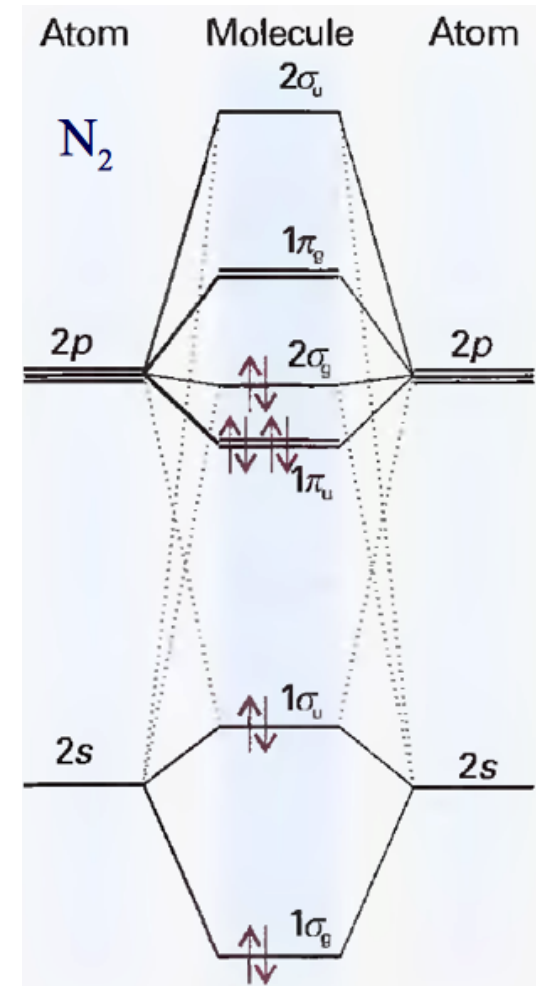
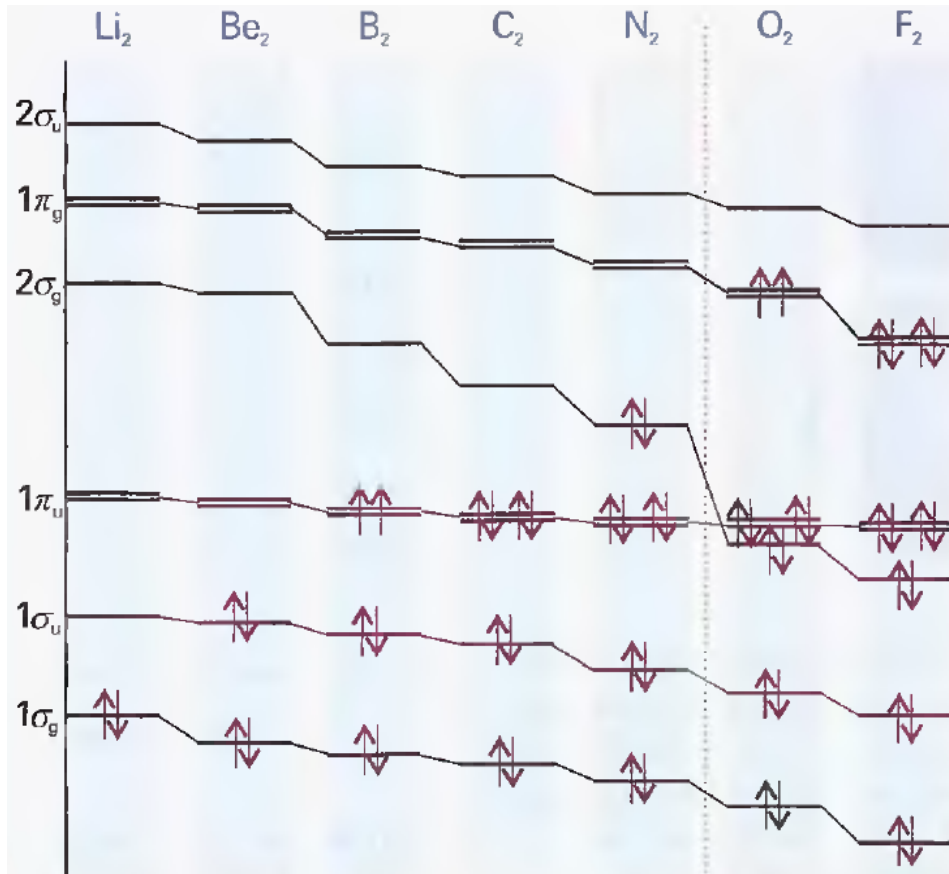


Orbital antiligante $1\pi^*$ ou $1\pi_g$ da molécula de N_2 .

Moléculas Diatômicas Homonucleares: N₂

Diagramas de Energia dos Orbitais Moleculares: Deveremos ordenar os orbitais moleculares e ocupá-los, seguindo o Princípio de Pauli e as Regras de Hund.

Não há, com base nos argumentos apresentados, meios para determinar as energias relativas dos orbitais moleculares. Cálculos precisos (e resultados experimentais) indicam o resultado abaixo:

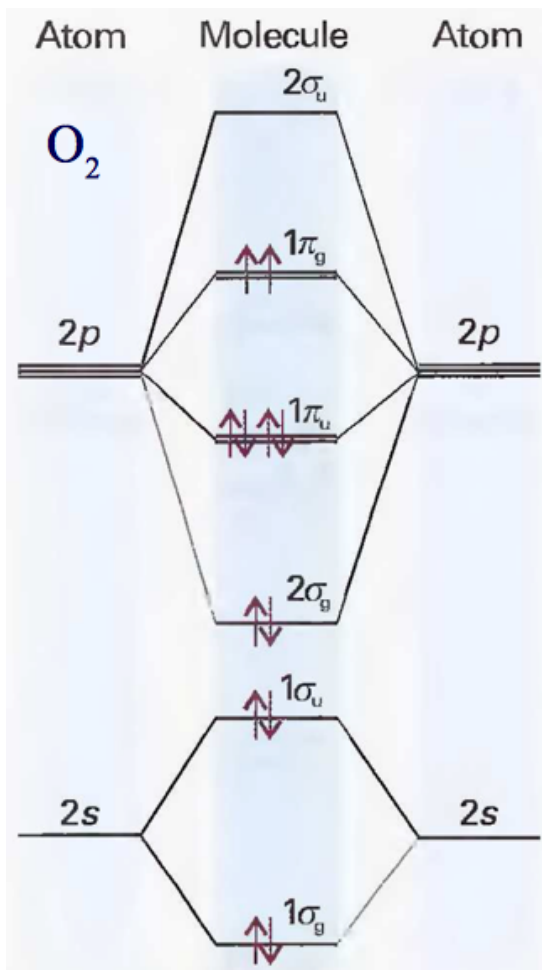


Configuração eletrônica de valência do estado fundamental:

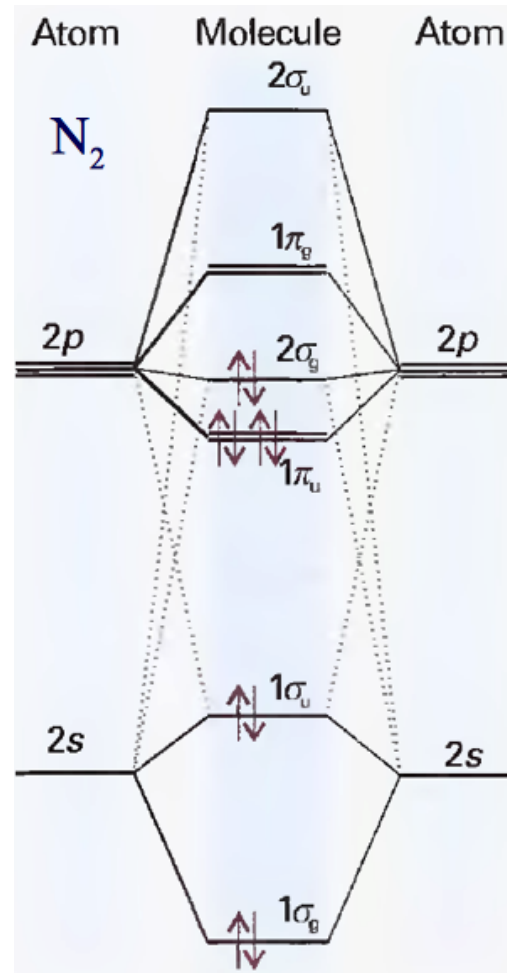


Moléculas Diatômicas Homonucleares: N₂

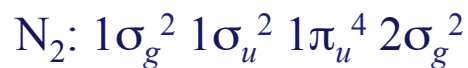
Exemplo: O₂ (oxigênio). Configuração atômica de valência (Z = 8): [He] 2s² 2p⁴. Teremos, portanto, 12 elétrons de valência para preencher os orbitais moleculares. Qualitativamente, as combinações serão idênticas às discutidas para o nitrogênio.



Configuração eletrônica de valência do estado fundamental:



Configuração eletrônica de valência do estado fundamental:



Pergunta: qual o spin das moléculas N₂ e O₂? Com base nessa conclusão, a TOM prevê gases diamagnéticos, paramagnéticos ou ferromagnéticos?