

"Estrutura Eletrônica de Moléculas Diatômicas na Aproximação dos Orbitais Moleculares"

Antes de iniciarmos o conceito de Teoria do Orbital molecular (aqui abreviada para TOM) é interessante introduzirmos o último fundamento da mecânica quântica molecular, a Aproximação de Born-Oppenheimer.

Moléculas são estruturalmente muito mais complexas de se trabalhar, visto que, apenas para o átomo de hidrogênio há uma solução analítica para equação de Schrödinger, a introdução de mais núcleos e mais elétrons nos leva a necessidade da utilização de métodos aproximados, bem como soluções numéricas.

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, cerca de 1840 vezes, levando ao movimento do núcleo ter uma velocidade consideravelmente menor do que o elétron. Essa velocidade é tão mais alta que "é como os núcleos enxergarem uma nuvem eletrônica" devido ao movimento dos elétrons. Pode-se assumir, neste contexto, que o movimento dos elétrons pode ser tratado, de maneira aproximada, como se os núcleos não estivessem se movendo.

Matematicamente, temos que, a função de onda da molécula é um produto entre a função de onda nuclear e a função de onda eletrônica:

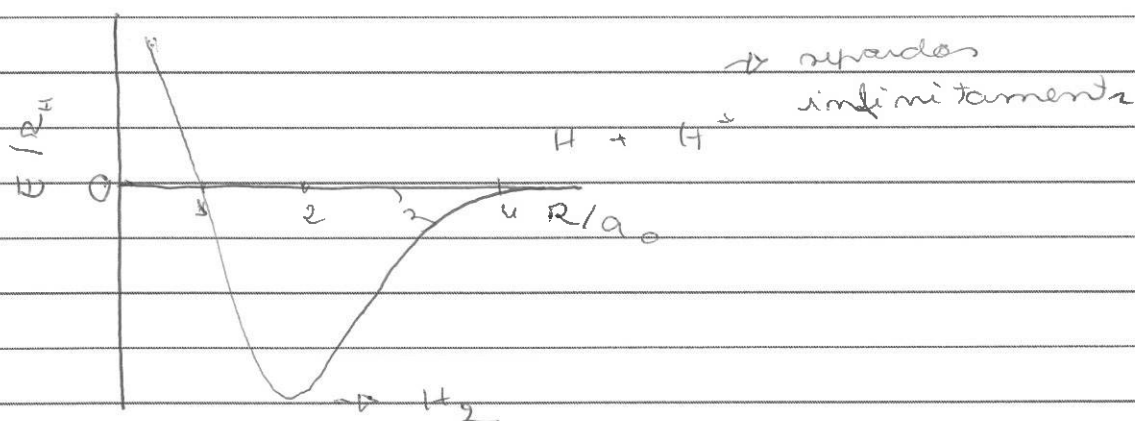
$$\Psi_{\text{molécula}} = \Psi_{\text{núcleo}} \times \Psi_{\text{elétron}} \quad (1)$$

A molécula mais simples que podemos trabalhar é a molécula de H_2^+ , cujo Hamiltoniano eletrônico é dado a seguir:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do elétron, o segundo termo é a energia potencial coulombiana de atração entre elétron e núcleo 1, o terceiro termo é a energia potencial coulombiana de atração entre elétron e núcleo 2, e o último termo é a energia potencial coulombiana de repulsão entre os dois núcleos.

Esse último termo, em específico, merece um pouco mais de atenção. A energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é uma constante, todavia calculada para minimizar a repulsão entre os elétrons. Em outras palavras, a distância R é variada, até que a menor energia eletrônica seja obtida. Após esse ponto de mínimo, a energia eletrônica passa a aumentar novamente devido ao aumento da repulsão núcleo-núcleo e maior proximidade destes. Graficamente, esse processo de minimização é:



Considerando essa minimização e determinando a energia eletrônica, o próximo passo é a resolução da Hamiltoniana nuclear aplicada à função de onda nuclear:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_p} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{r_2}^2 + E_{el}(R) \right) \Psi_{\text{nucleos}} = E_{\text{nucleos}} \Psi_{\text{nucleos}} \quad (3)$$

onde os dois primeiros termos são a energia cinética de núcleos 1 e 2 (prótons), respectivamente. O terceiro termo é a energia eletrônica obtida por meio da resolução da equação 2.

Entre as teorias já propostas para o estudo de moléculas está a Teoria do Orbital Molecular (TOM). De acordo com essa teoria, quando orbitais atômicos se combinam formam orbitais moleculares que pertencem à molécula inteira. Essa teoria se fundamenta na Teoria Variacional Linear, que pode ser enunciada como:

"Para um dado sistema que possui um operador Hamiltoniano independente do tempo e se existe uma função de onda ϕ bem comportada que satisfaz as condições de contorno, segundo o Teorema Variacional, podemos obter uma energia maior, na melhor das hipóteses igual, a energia do sistema real. Matematicamente:

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad 4$$

A função de ondas ϕ , é obtida por meio de uma combinação linear,

$$\phi = \sum c_i \phi_i \quad 5$$

cujos coeficientes c_i podem ser determinados via minimização.

Aplicando a TOM, a função de onda tentativa seria uma combinação linear dos orbitais atômicos oriundos do átomo de hidrogênio,

permitindo uma construção matemática dos orbitais moleculares:

$$\phi_{H_2} = c_1 \psi_{H(1)} + c_2 \psi_{H(2)} \quad (6)$$

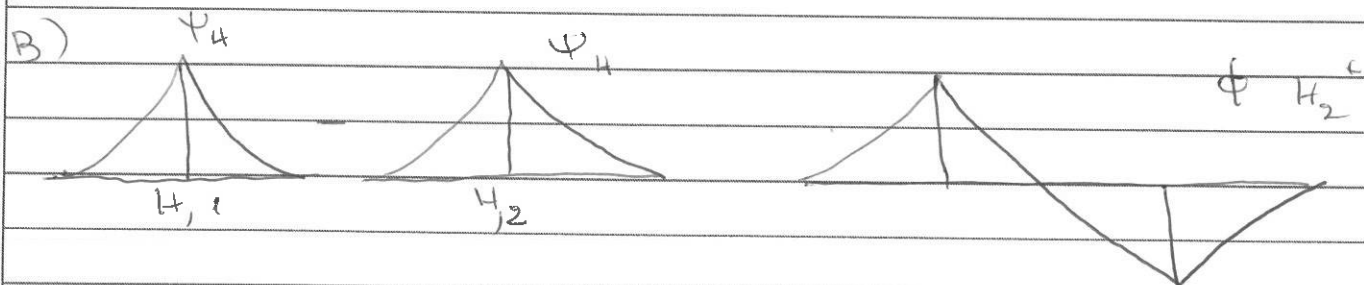
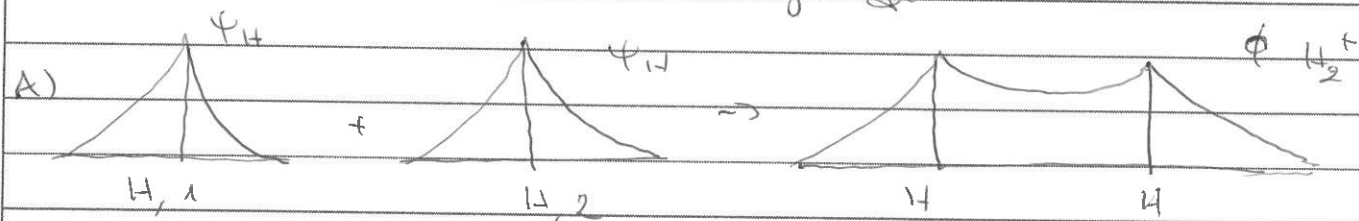
Os coeficientes c_1 e c_2 , aqui (equação 6) apresentam a mesma magnitude, que não é o mesmo caso para as equações a seguir. Há duas combinações lineares possíveis entre esses orbitais atômicos:

$$\phi_{H_2, 1} = c_1 (\psi_{H(1)} + \psi_{H(2)}) \quad (7)$$

$$\phi_{H_2, 2} = c_2 (\psi_{H(1)} - \psi_{H(2)}) \quad (8)$$

Nestas equações, assim como nas anteriores, $\psi_{H(1)}$ se refere ao orbital atômico do átomo 1 e $\psi_{H(2)}$, ao orbital atômico do átomo 2.

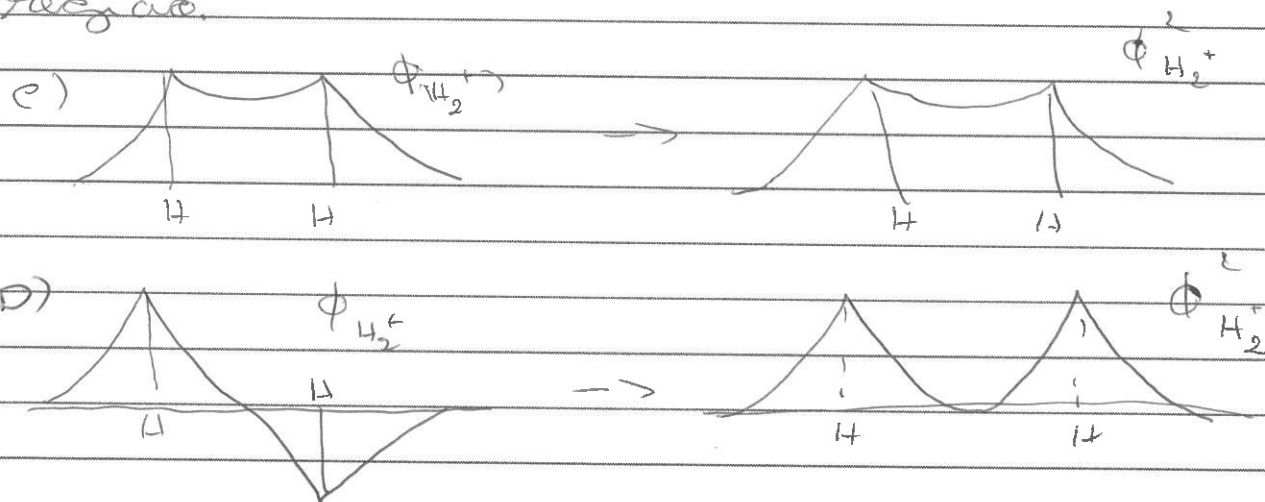
Podemos observar a combinação linear desses orbitais atômicos graficamente.



Na ilustração A podemos observar uma interação construtiva entre as funções de onda, com maior densidade eletrônica no eixo intermolecular, o que leva à uma maior estabilização desse orbital molecular em relação aos orbitais atômicos.

separados. Já na ilustração B) podemos observar uma interação entre ondas destrutivas, com a densidade eletrônica predominantemente fora do eixo internuclear, levando a valores de energia mais altos se comparado aos orbitais atômicos separados.

O quadrado dessas funções de onda são apresentadas a seguir. É importante lembrar que ϕ^2 fornece a probabilidade de um átomo ser encontrado em certa região.



Como pode ser observado, a combinação construtiva leva a uma maior densidade eletrônica entre os núcleos, o que minimiza a energia de repulsão (ilustração c); já a combinação destrutiva, ao determinar nos ϕ^2 , observamos uma região onde a probabilidade de encontrar o elétron é zero, um nó nuclear, levando à sua maior desestabilização em relação aos orbitais atômicos.

A utilização da teoria variacional linear, nos permite determinar os coeficientes lineares. Substituindo a função de onda tentativa (7) na equação (4) obtemos que:

$$\int \phi_{H_2^+}^* \phi_{H_2^+} d\tau = 1$$

Resolvendo inicialmente a integral, com a função tentativa (7),

$$\int \phi_{H_2^+}^* \phi_{H_2^+} d\tau = 1$$

temos que

$$\int \phi_{H_2^+}^* \phi_{H_2^+} d\tau = 1 = c_1^2 \int (\psi_{H(1)}^* \psi_{H(1)} + 2\psi_{H(1)}^* \psi_{H(2)} + \psi_{H(2)}^* \psi_{H(2)}) d\tau$$

$$1 = c_1^2 (2 + 2 \int \psi_{H(1)}^* \psi_{H(2)} d\tau)$$

Aqui, usamos de fato de que, tratando-se de funções de onda de mesmo átomo e normalizadas, $\int \psi_{H(1)}^* \psi_{H(1)} d\tau = 1$. Por outro lado $\int \psi_{H(1)}^* \psi_{H(2)} d\tau$, são funções de onda centradas em átomos diferentes e apresentam valores diferentes de zero. Essa integral, centrada em com a função de onda respectiva centrada em diferentes átomos, é chamada de integral de sobreposição e é simbolizada por S_{ij} , aqui, S_{12} .

Logo, temos que

$$1 = c_1^2 (2 + 2S_{12}) \rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}} \quad (9)$$

Procedimento similar é conduzido para a função de onda tentativa (8), levando a obtenção do seguinte coeficiente linear

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2-S_{12}}} \quad (10)$$

As orbitais moleculares, podem então ser resumidas como:

$$\phi_{H_2^+}^{+,1} = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}} (\psi_{H(1)} + \psi_{H(2)}) \quad (11)$$

$$\phi_{H_2^+}^{+,2} = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}} (\psi_{H(1)} - \psi_{H(2)}) \quad (12)$$

O uso do Hamiltoniano eletrônico, permite que a energia média seja determinada:

$$E_1 = e^2 \int (\psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)}) d\tau$$

Definimos:

$$H_{11} = H_{22} = \int \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} d\tau = \int \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} d\tau \quad (13)$$

$$H_{12} = H_{21} = \int \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} d\tau = \int \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} d\tau \quad (14)$$

As integrais H_{12} , H_{21} são referentes a energia da mistura das funções de onda atômicas centradas em diferentes átomos, são chamadas de integrais de ressonância.

Procedimento semelhante também é conduzido com a função de onda tentativa (8), nesse contexto, as respectivas energias médias obtidas, são

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \quad (15) \quad \text{e} \quad E_2 = \frac{H_{22} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad (16)$$

As integrais de ressonância (H_{12}) e as integrais de recobrimento (S_{12}) podem ser resolvidas de forma analítica utilizando coordenadas polares elípticas; resultando em:

$$H_{12} = E_{11} S_{12} + 2E_{11} e^{-R/a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) \quad (17)$$

$$S_{12} = e^{-R/a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) \quad (18)$$

onde E_{11} é a energia do orbital atômico $1s$ do átomo de Hidrogênio, a_0 é o primeiro raio de Bohr, cujo valor é $0,529 \text{ \AA}$. A variação do raio (R) entre os núcleos e determinação da energia, o processo de minimização, permite a obtenção do raio R que fornece a menor energia eletrônica. Esse cálculo conduz a obtenção de um valor de $R = 1,32 \text{ \AA}$ e uma energia de $-2,82 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, enquanto esses dados determinados experimentalmente são $R = 1,06 \text{ \AA}$ e energia é $-4,76 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, mostrando-se ser uma aproximação razoável.

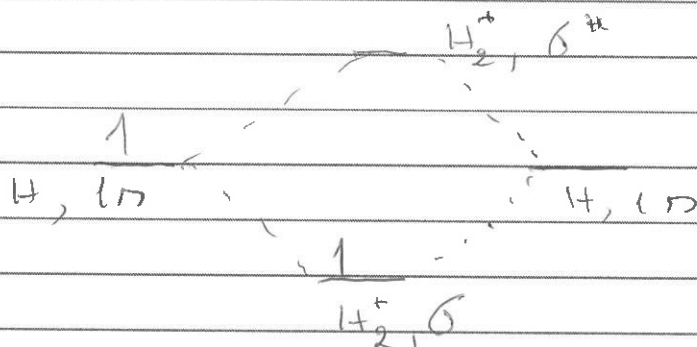
É importante destacar que, a combinação linear de dois orbitais atômicos permite a obtenção de 2 orbitais moleculares. Portanto, a combinação de n orbitais atômicos gera n orbitais moleculares.

A combinação linear entre orbitais atômicos que gera um orbital de menor energia que estes separadamente, é denominado orbital ligante. Por outro lado, se a combinação de dois orbitais moleculares gera um orbital atômico que gera um orbital molecular de maior energia, este é denominado orbital antiligante.

Outro ponto que se deve destacar é que, a combinação linear também está sujeita a requisitos de simetria. Os orbitais $1s$ do átomo de hidrogênio são

esfericamente simétricos, a combinação com outro orbital $1s$ permite a obtenção de um orbital molecular com comportamento cilíndrico em relação ao eixo de ligação, esse orbital é chamado de sigma σ .

Para molécula de H_2^+ , podemos desenhar o seguinte diagrama de orbitais moleculares



onde σ se refere ao orbital molecular ligante e σ^* , se refere ao orbital molecular antiligante.

O uso do TOM permite a definição de outro conceito importante, a ordem de ligação, matematicamente dada por:

$$\text{ordem de ligação } n = \frac{n_{\text{ligante}} - n_{\text{antiligante}}}{2} \quad (19)$$

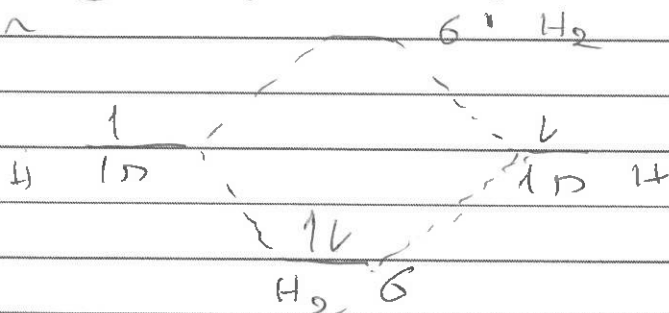
Para a molécula de H_2^+ , temos que

$$n = \frac{1 - 0}{2} = \frac{1}{2}$$

Essa molécula, pode de fato existir, em condições bem específicas. Mas qualquer fornecimento de energia suficiente faz com que o elétron seja promovido para o orbital σ^* . Por ser de maior energia, a tendência é cair para o nível de menor energia mais próximo, o que leva a decomposição da molécula em

seus componentes de partícula iniciais, H^+ e H .

A TOM não se aplica somente a molécula de H_2^+ . Ela pode ser estendida também para outras moléculas diatômicas, como o H_2 , cujo diagrama é apresentado a seguir



O uso da fórmula para ordem de ligação leva à obtenção do valor de 1, uma ligação simples, condizente com o resultado da teoria de Lewis $H:H$.

Assim, portanto, para H_2 e outras moléculas, a presença de mais de 2 elétrons, leva a necessidade de considerar o momento angular de spin de cada átomo. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, como os elétrons são indistinguíveis, a função de onda deve ser antissimétrica quanto à troca de elétrons de posição, ou seja:

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

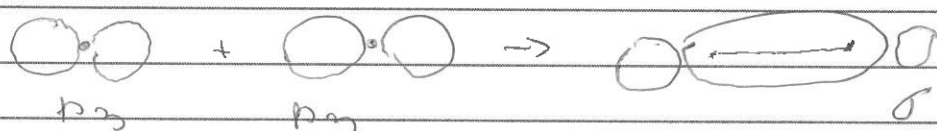
em outras palavras,

esse requisito é alcançado adicionando mais um componente à função de onda, para H_2 , temos

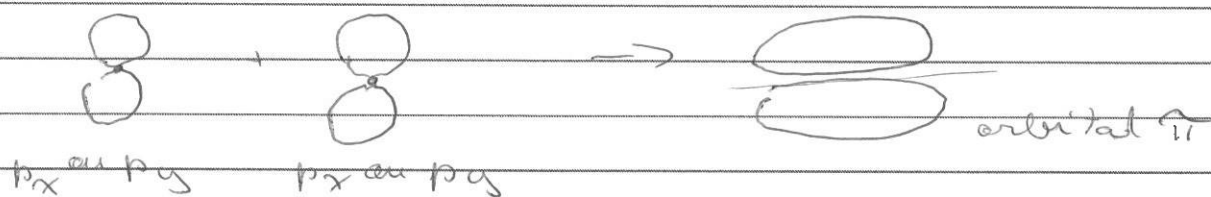
$$\Phi_{H_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2+S_{12}} [\psi_{H(1)}(u_1) + \psi_{H(2)}(u_1)] [\psi_{H(1)}(u_2) \psi_{H(2)}(u_1)] \\ \times [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

onde geralmente se adota a convenção de que $\alpha = 1/2$ e $\beta = -1/2$.

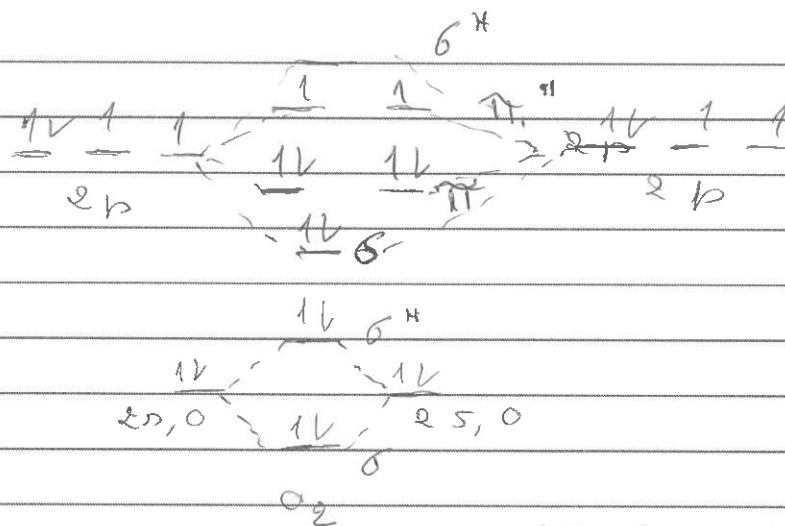
Além de H_2^+ e H_2 , outras moléculas diatômicas podem também ser explicadas com a utilização da teoria dos orbitais moleculares. Éo entanto, a medida que aumenta-se o número atômico, diferentes orbitais atômicos da camada de valência ~~estão~~ estarão sujeitos a combinação linear, respeitando a condição de simetria. Por exemplo, orbitais atômicos p_z podem se combinar de forma axial, levando a formação também (assim como orbitais atômicos s) de orbitais moleculares σ .



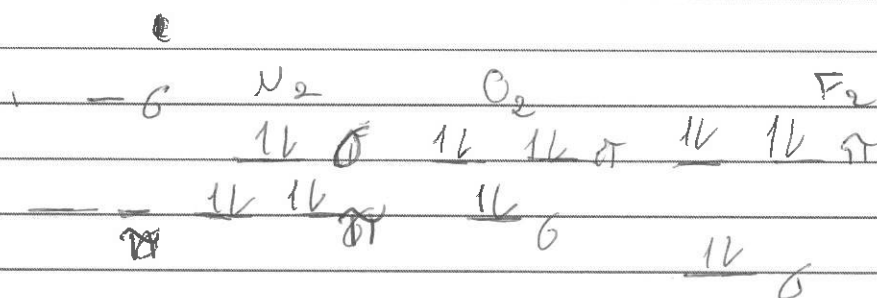
Por outro lado, orbitais p_x e p_y se combinam lateralmente, formando orbitais π , onde observa-se que a densidade eletrônica está fora do eixo internuclear.



Como pode ser observado acima, em orbitais π a região internuclear tem uma probabilidade zero de se encontrar o elétron. Isso nos leva a uma observação interessante quanto ao comportamento de algumas moléculas diatômicas homonucleares da tabela periódica. Vejamos a ilustração a seguir.

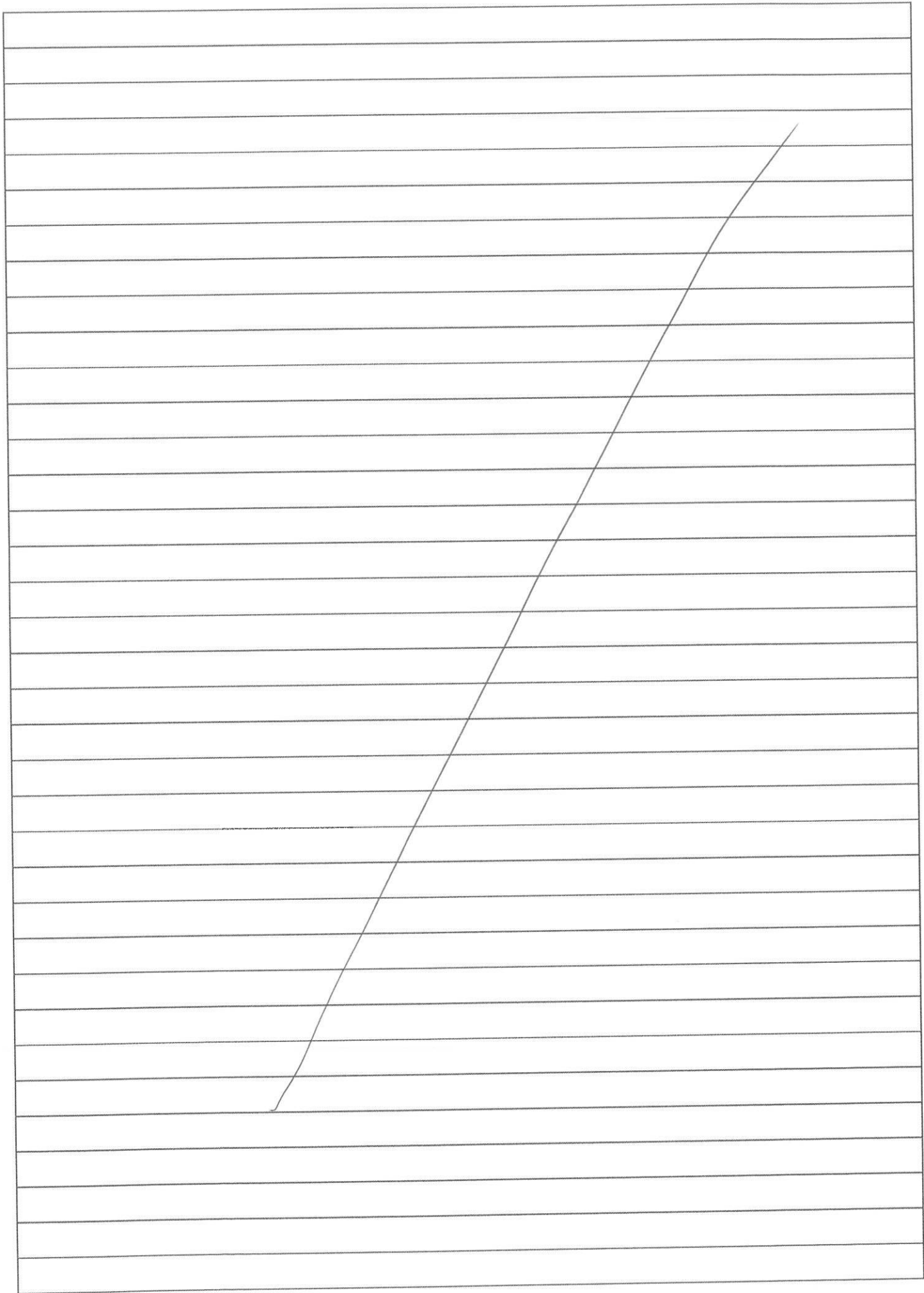


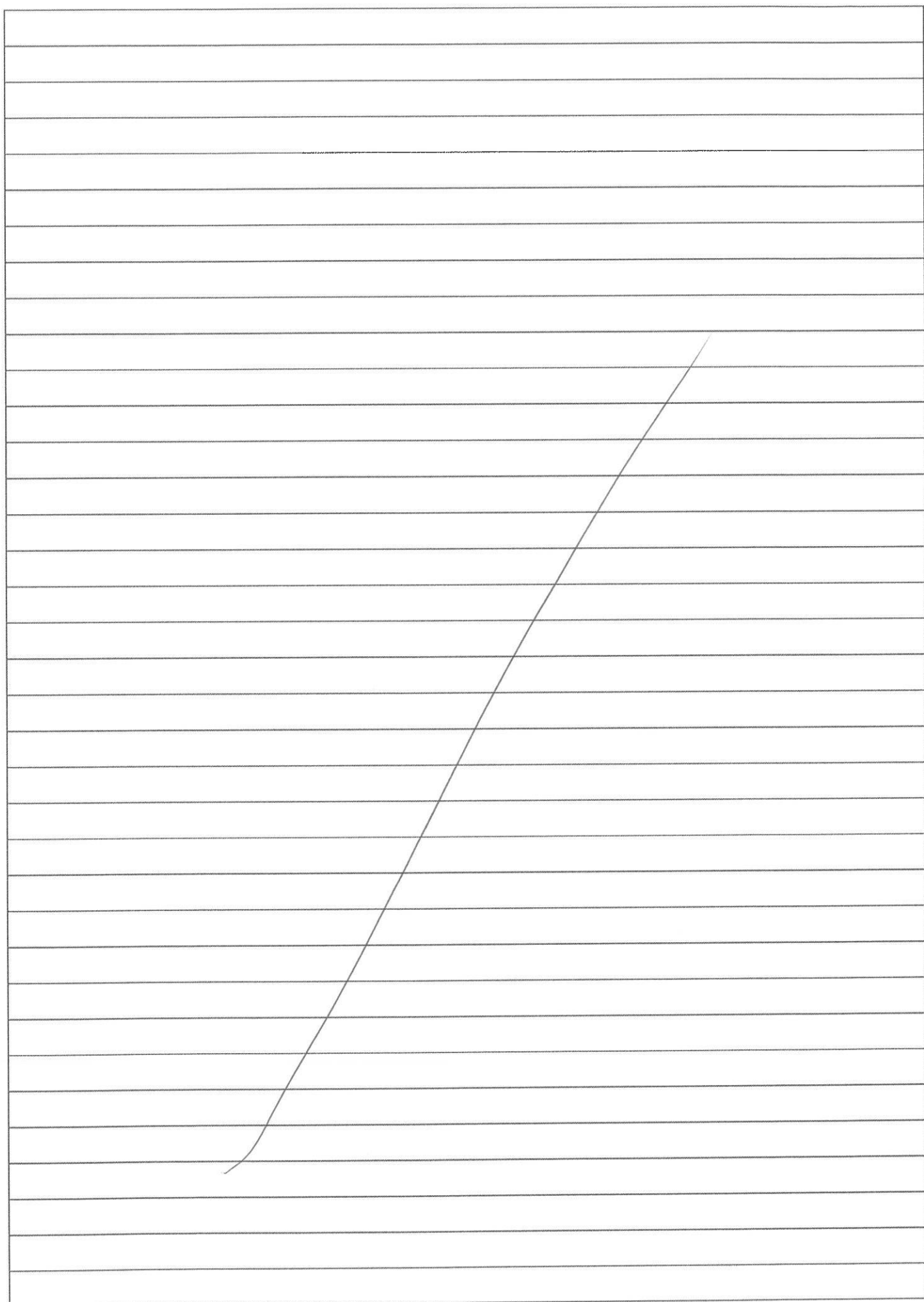
molécula de O_2

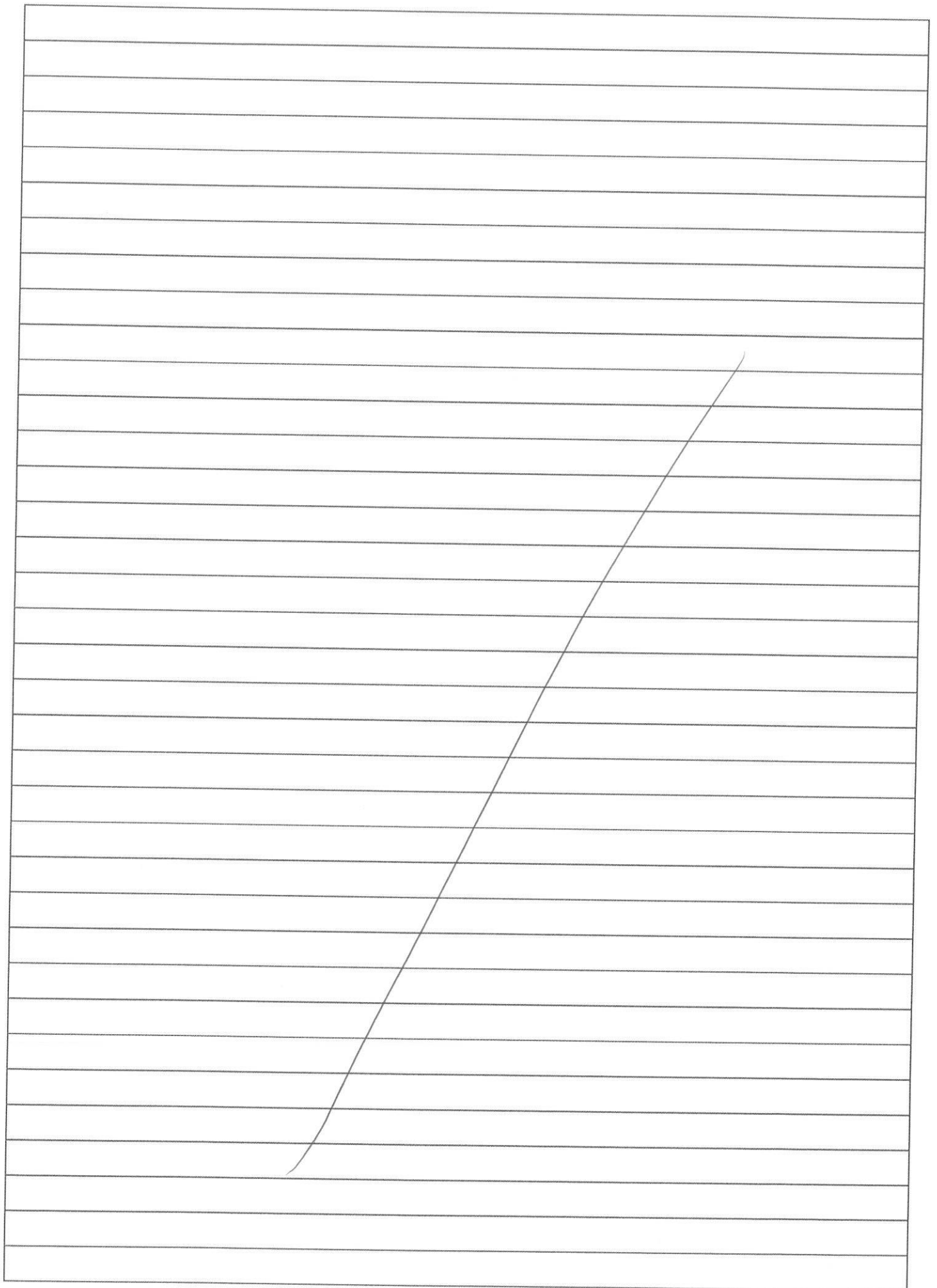


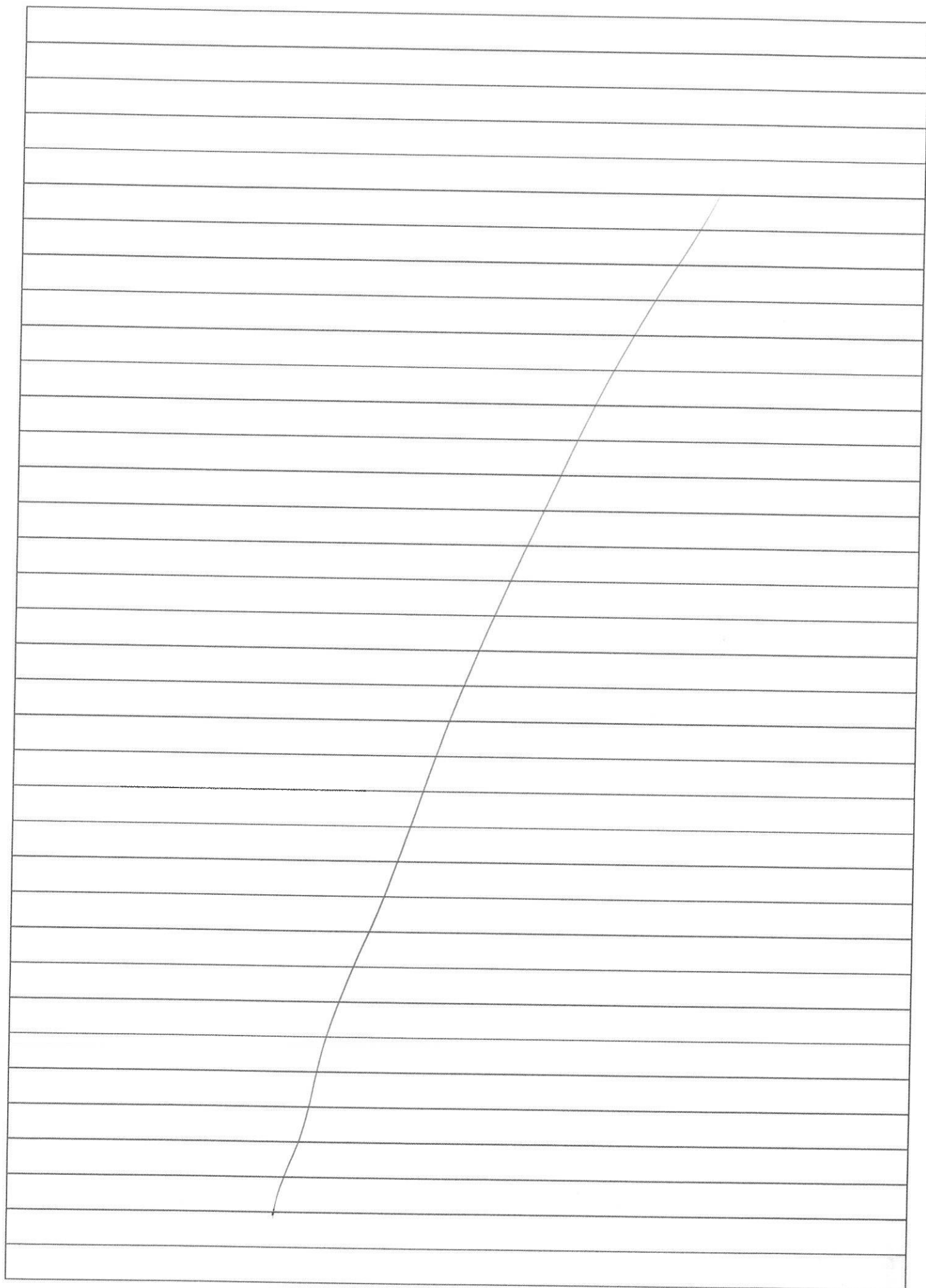
Como pode ser observado, a medida que aumenta o número atômico da tabela periódica, há uma tendência de orbitais π serem menos ligantes que orbitais σ , pois a superposição máxima ocorre fora de eixo. Isso, por exemplo, explica o comportamento paramagnético da molécula de O_2 quando na presença de um campo magnético.

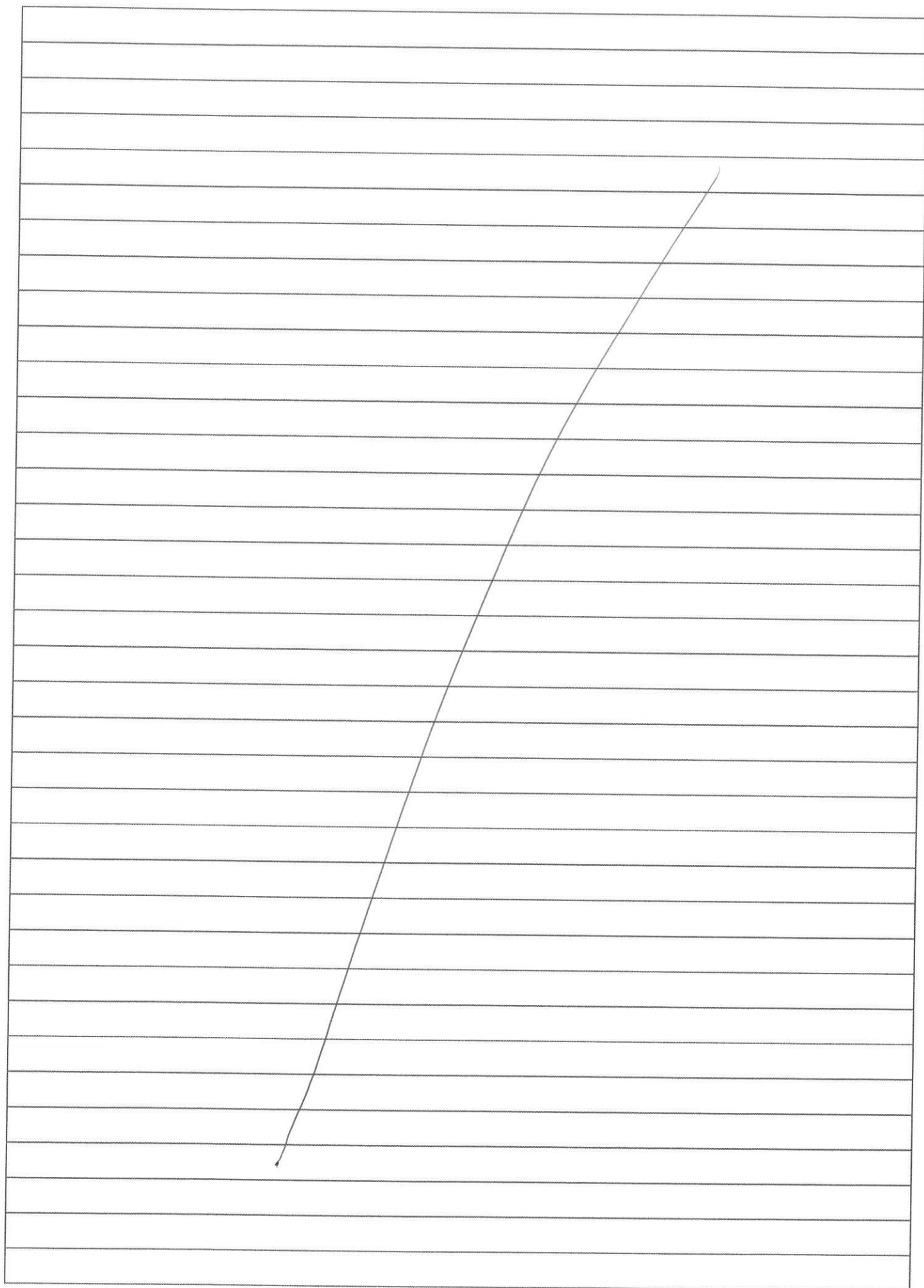
Por fim, uma a validade de uma teoria se dá pelo quanto bem ela consegue descrever resultados experimentais. No caso da TOM, ela traz uma boa correlação com resultados experimentais e pode ser aplicada a sistemas ainda maiores do que moléculas diatômicas.

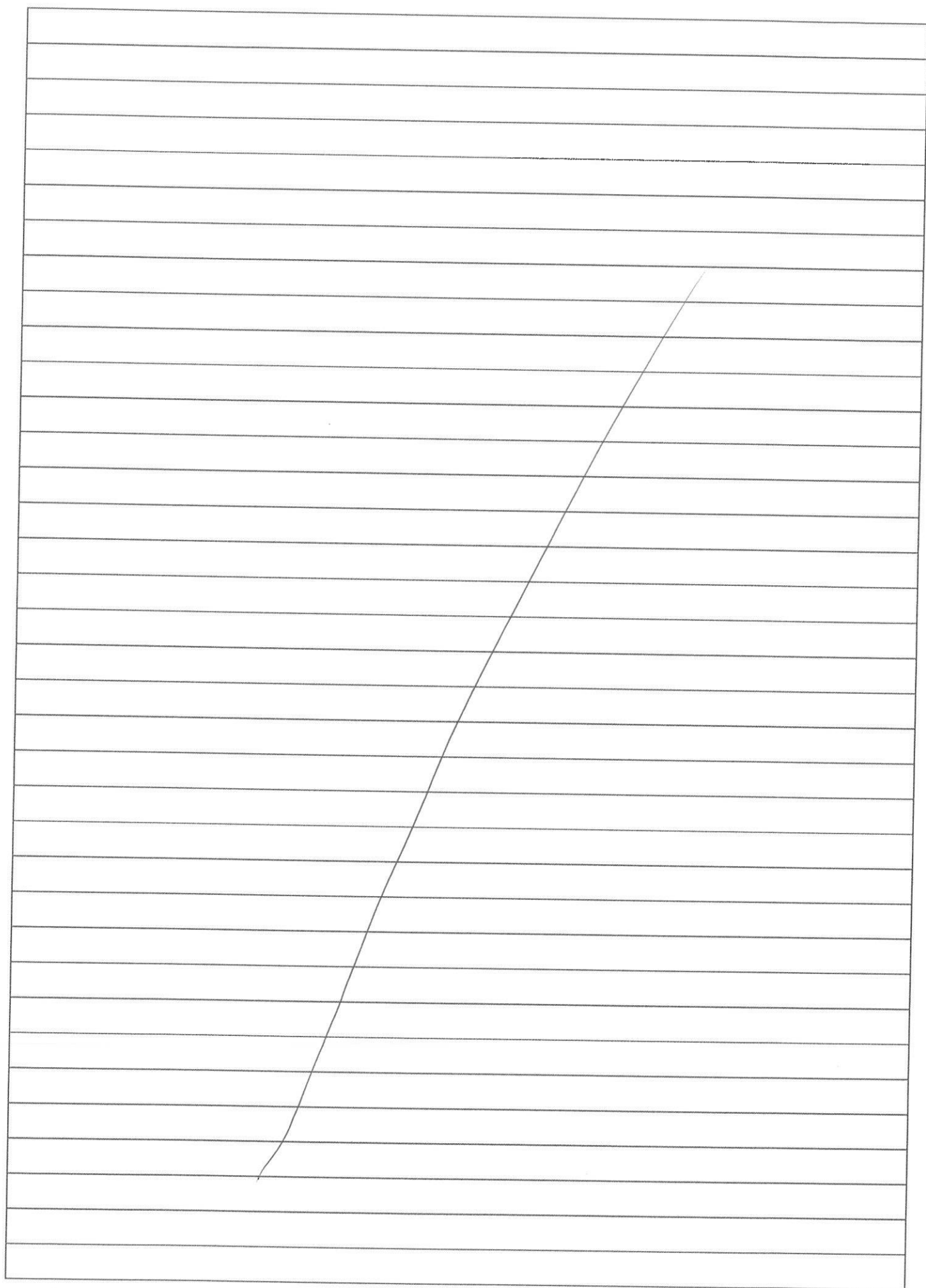


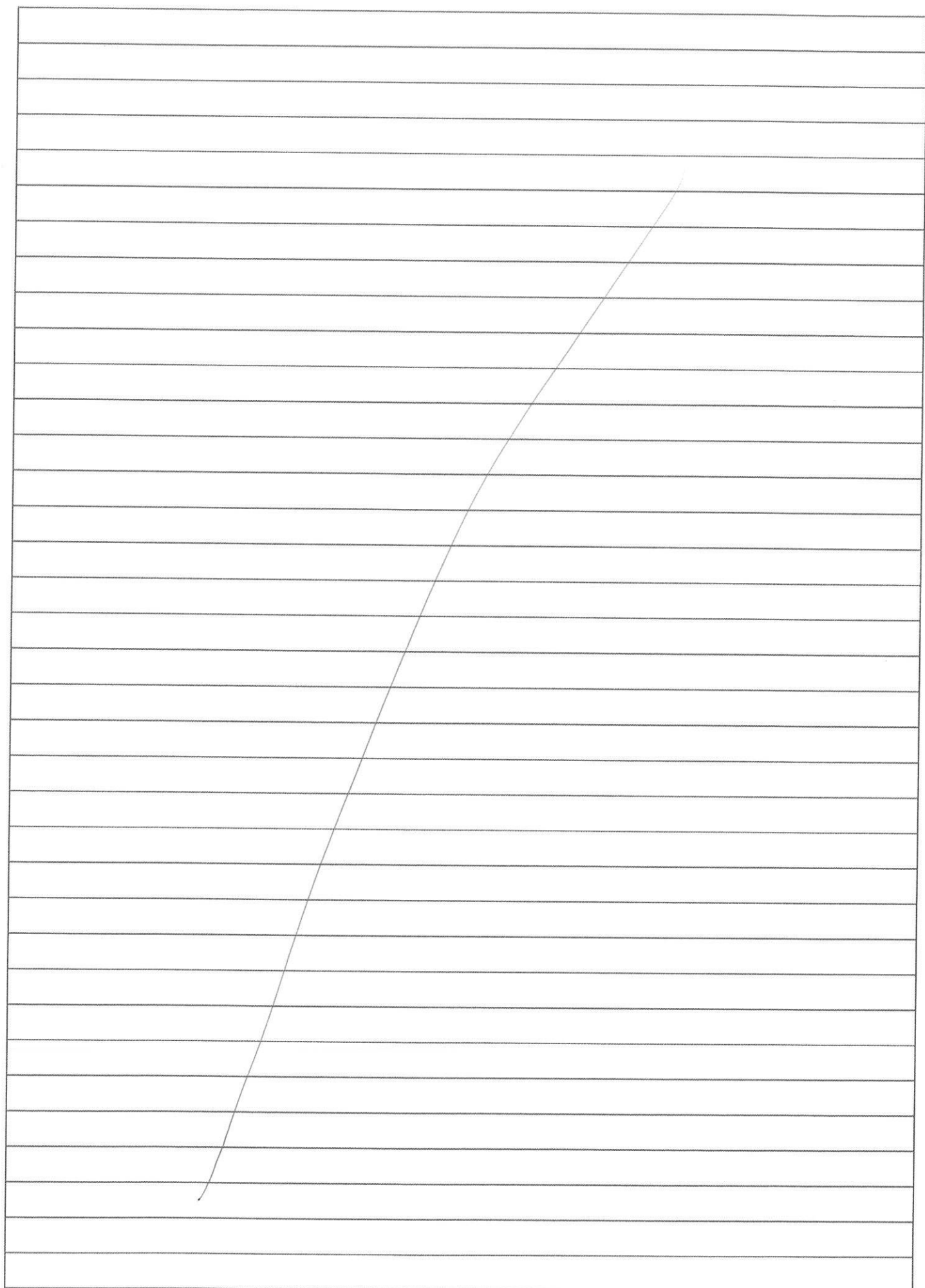


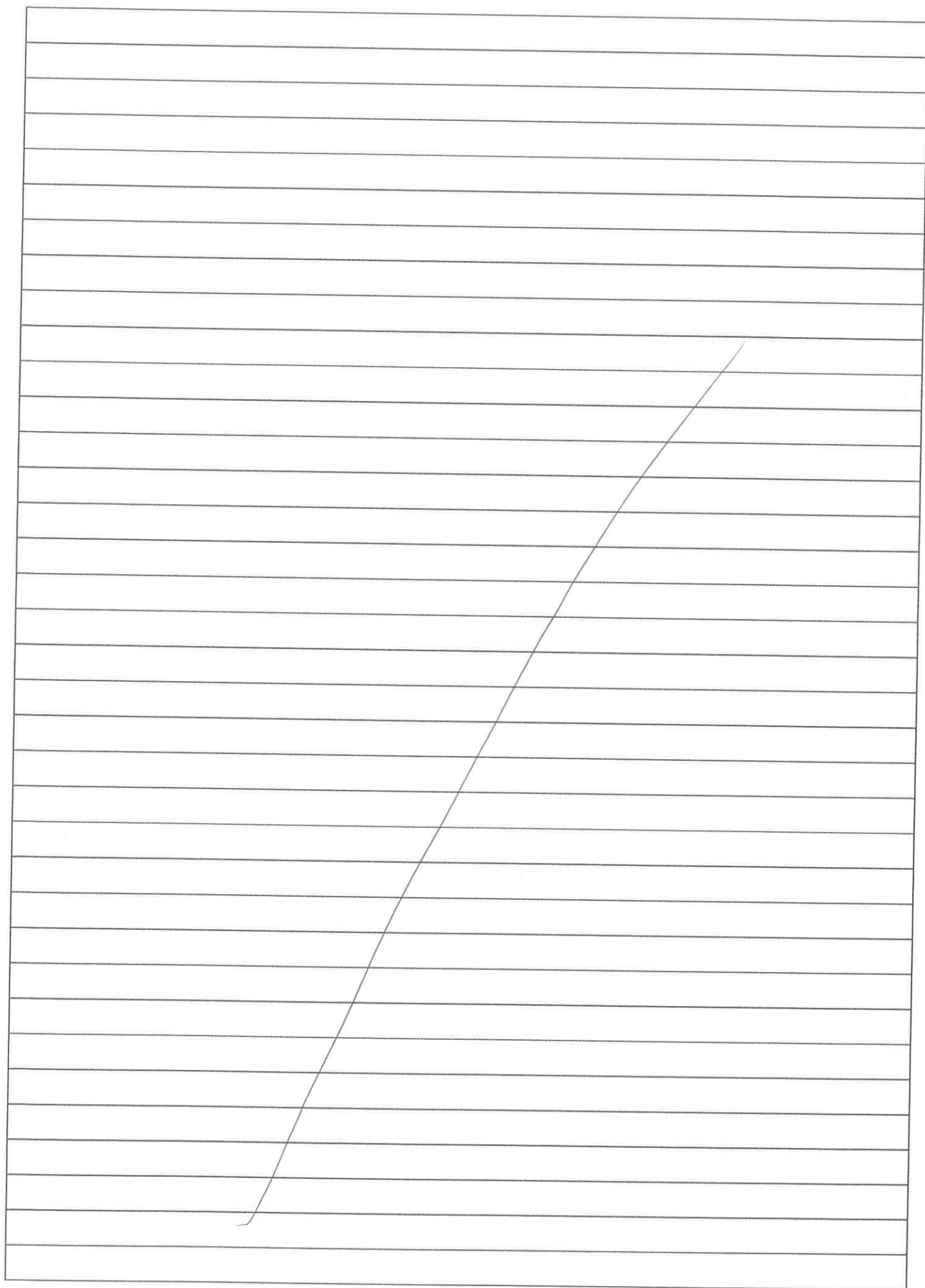












$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p_2}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

nenhuma das funções de onda analíticas conhecidas é autofunção de $\hat{H}$
 resolução: Teoria de perturbação ou teoria variacional
 2 núcleos + 1 e⁻ → comportamento dos núcleos considerado
 núcleos muito mais pesados que e⁻'s → núcleos devem se mover mais lentamente

pode-se assumir que o movimento dos núcleos e⁻ é tão lento que o dos elétrons que, na prática, o movimento de um elétron pode ser tratado, de maneira aproximada, como se os núcleos não estivessem se movendo" → Aproximação de Born-Oppenheimer
 Último fundamento da mecânica quântica molecular.
 Matematicamente

$\Psi_{molecula} \approx \Psi_{nucleos} \times \Psi_{eltron}$

eltrônico

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

nuclear

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p_2}^2 + E_{el}(R) \right) \Psi_{nucleos} = E_n \Psi_n$$

TO M

quando uma molécula se forma átomos se combinam para formar orbitais que retêm a molécula inteira

Teoria Variacional linear - combinação de orbitais atômicos ocupados, construída matematicamente, OM

H_2^+

$\phi_{H_2^+} = c_1 \psi_{H(1)} + c_2 \psi_{H(2)}$

duas combinações lineares possíveis
 $\phi_{H_2^+}, 1 = c_1 (\psi_{H(1)} + \psi_{H(2)})$

$\phi_{H_2^+}, 2 = c_2 (\psi_{H(1)} - \psi_{H(2)})$
 c_1, c_2 , aqui, mesma magnitude

$\phi(H_2^+), 1$

$\phi(H_2^+), 2$