

Moléculas diatômicas

Equação de Schrödinger para uma molécula AB, com n elétrons

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_B^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B e^2}{r_{Bi}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right]$$

$\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$, m_A =massa nuclear do átomo A, m_B =massa nuclear do átomo B, m_e =massa do elétron, r_{AB} =distância internuclear; r_{Ai} =distância entre o núcleo A e o elétron i ; r_{Bi} =distância entre o núcleo B e o elétron i ; r_{ij} =distância entre os elétrons i e j .

Aproximação de Born-Oppenheimer

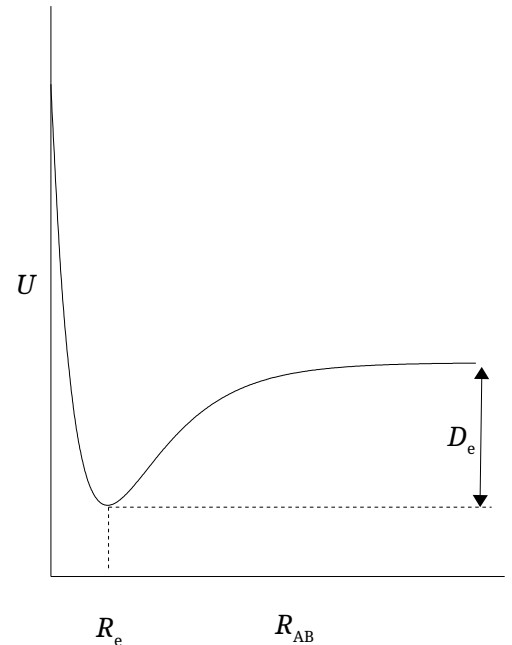
Como $m_e \ll m_N$, pode-se separar:

$$\begin{aligned} \hat{H}_N \psi_N &= E \psi_N \\ \hat{H}_{el} \psi_{el} &= E_{el} \psi_{el} \text{ (para cada valor de } r_{AB}) \end{aligned}$$

Aproximação (experimental):

$$\begin{aligned} \hat{H}_N &\approx \hat{H}_{\text{translação}} + \hat{H}_{\text{rotação}} + \hat{H}_{\text{vibração}} \\ E &\approx E_{\text{translação}} + E_{\text{rotação}} + E_{\text{vibração}} + V_{AB} + E_{el} \end{aligned}$$

Para cada r_{AB} calcula-se V_{AB} , E_{el} e portanto a energia eletrônica: $U = V_{AB} + E_{el}$



Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM): Combinação Linear de Orbitais Atômicos

Quando o elétron se aproxima do núcleo A: $\psi_{el} \rightarrow \psi_{1sA}$; e quando se aproxima do núcleo B: $\psi_{el} \rightarrow \psi_{1sB}$; portanto pode-se propor que: $\psi_{el} = c_A \psi_{1sA} + c_B \psi_{1sB}$.

Resolução por método variacional:

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

$$H_{AA} = \langle \psi_{1sA} | \hat{H} | \psi_{1sA} \rangle = H_{BB}, \quad H_{AB} = \langle \psi_{1sA} | \hat{H} | \psi_{1sB} \rangle = H_{BA},$$

$$S_{AB} = \langle \psi_{1sA} | \psi_{1sB} \rangle = S_{BA}.$$

Soluções: $E_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \sqrt{1 + S_{AB}}}} (\psi_{1sA} + \psi_{1sB})$$

$$E_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \sqrt{1 - S_{AB}}}} (\psi_{1sA} - \psi_{1sB})$$

Função tentativa para a molécula de H_2 (átomos A e B, e elétrons 1 e 2):

$$\psi = N [\psi_{1sA}(1) + \psi_{1sB}(1)] [\psi_{1sA}(2) + \psi_{1sB}(2)] = \frac{(\zeta/a_0)^3}{2\pi(1+S_{AB})} (e^{-\zeta r_{A1}/a_0} + e^{-\zeta r_{B1}/a_0}) (e^{-\zeta r_{A2}/a_0} + e^{-\zeta r_{B2}/a_0})$$

Resultados: $R_e = 73,2$ pm; $D_e = 336$ kJ mol⁻¹; $\zeta = 1,197$.

Obs: a função de onda completa inclui o spin eletrônico, $2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$.

Moléculas diatômicas homonucleares

Configuração eletrônica aproximada (experimental):

$$1\sigma_g < 1\sigma_u^* < 2\sigma_g < 2\sigma_u^* < 1\pi_u \approx 3\sigma_g < 2\pi_u^* < 3\sigma_u^*$$

Números quânticos λ e m_l :

M.O.	σ	π	δ	ϕ	γ
λ	0	1	2	3	4
m_l	± 0	± 1	± 2	± 3	± 4

Molécula	Config.	Termo	O.L.	$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	R_e/pm
H_2^+	$1\sigma_g^1$	$2\Sigma_g^+$	$1/2$	269	106
H_2	$1\sigma_g^2$	$1\Sigma_g^+$	1	458	74,1
He_2^+	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*1}$	$2\Sigma_u^+$	$1/2$	241	108
He_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} = KK$	$1\Sigma_g^+$	0	0,09	~300
Li_2	$KK 2\sigma_g^2$	$1\Sigma_g^+$	1	103	267
Be_2	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2}$	$1\Sigma_g^+$	0	9,6	245
B_2	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^2$	$3\Sigma_g^-$	1	299	159
C_2	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4$	$1\Sigma_g^+$	2	607	124
N_2^+	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$	$2\Sigma_g^+$	$2 1/2$	853	112
N_2	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$	$1\Sigma_g^+$	3	955	110
O_2^+	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*1}$	$2\Pi_g$	$2 1/2$	654	112
O_2	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	$3\Sigma_g^-$	2	502	121
F_2	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4}$	$1\Sigma_g^+$	1	160	141
Ne_2	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4} 3\sigma_u^{*2} = KKLL$	$1\Sigma_g^+$	0	0,35	~310

Termos moleculares

Números quânticos λ e m_l :

Termo	Σ	Π	Δ	Φ	Γ
Λ	0	1	2	3	4
M_L	± 0	± 1	± 2	± 3	± 4

Microestados para O_2 na configuração $KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$:



Tabela de microestados:

		M_S		
		-1	0	$+1$
	$+2$		$(+1^\uparrow, +1^\downarrow)$	
M_L	0	$(+1^\downarrow, -1^\downarrow)$	$(+1^\uparrow, -1^\downarrow) (+1^\downarrow, -1^\uparrow)$	$(+1^\uparrow, -1^\uparrow)$
	-2		$(-1^\uparrow, -1^\downarrow)$	

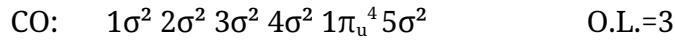
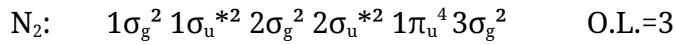
Termos: $^1\Delta_g$ (+94,7 kJ mol⁻¹), $^3\Sigma_g$ (fundamental, por Hund) e $^1\Sigma_g$ (+158 kJ mol⁻¹).

Moléculas diatômicas heteronucleares – monóxido de carbono

Correlação com a molécula isoeletrônica N₂:

N ₂	1σ _g	1σ _u *	2σ _g	2σ _u *	1π _u	3σ _g	1π _g *	3σ _u *
CO	1σ	2σ	3σ	4σ	1π	5σ	2π	6σ

Configuração eletrônica:



Energias de ionização:

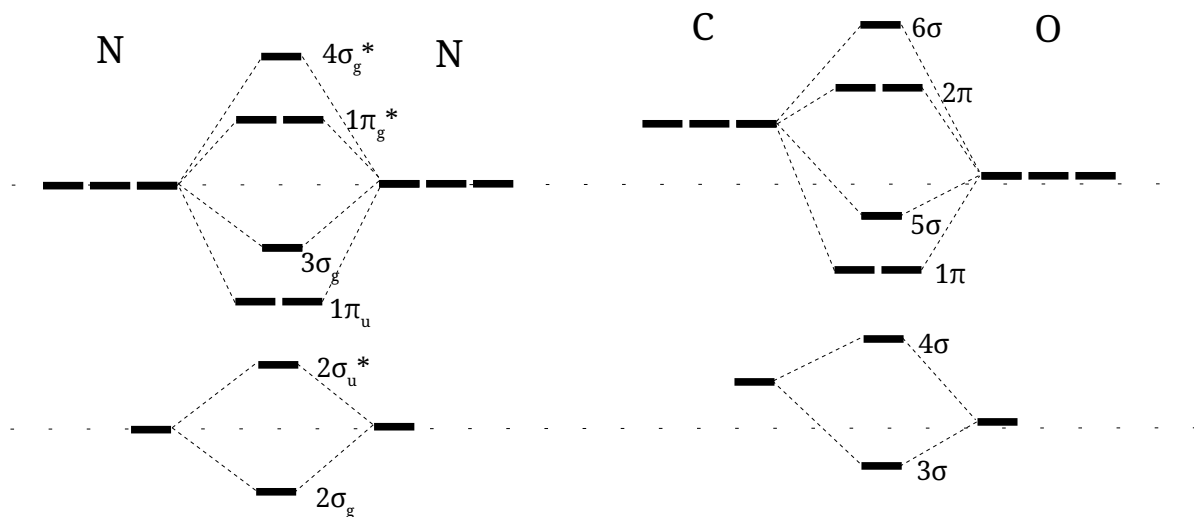
$E_1(\text{N})=1402,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_1(\text{C})=1086,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_1(\text{O})=1314,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Funções OM-CLOA:

N ₂	CO
$\psi_{3\sigma_g} = 0,030(\psi_{1sA} + \psi_{1sB}) + 0,395(\psi_{2sA} + \psi_{2sB}) - 0,603(\psi_{2p\sigma A} + \psi_{2p\sigma B})$	$\psi_{5\sigma} = 0,027\psi_{1sC} + 0,011\psi_{1sO} + 0,739\psi_{2sC} + 0,036\psi_{2sO} - 0,566\psi_{2p\sigma C} - 0,438\psi_{2p\sigma O}$
$\psi_{1\pi_u} = 0,624(\psi_{2p\pi A} + \psi_{2p\pi B})$	$\psi_{1\pi} = 0,469\psi_{2p\pi C} + 0,771\psi_{2p\pi O}$
$\psi_{1\pi_g} = 0,835(\psi_{2p\pi A} - \psi_{2p\pi B})$	$\psi_{2\pi} = 0,922\psi_{2p\pi C} - 0,690\psi_{2p\pi O}$

Nos cálculos foram utilizados orbitais atômicos STO (ortogonalizados no caso dos orbitais 2s). Os orbitais 2p_σ são os 2p_z, e os 2p_π são os 2p_x e 2p_y.

Diagrama qualitativo de energia dos OM:



Moléculas diatômicas heteronucleares – fluoreto de hidrogênio

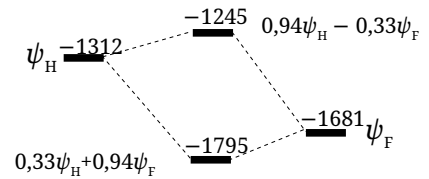
Energias de ionização:

$$E_1(\text{H})=1312,0 \text{ kJ mol}^{-1}; E_1(\text{F})=1681,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Funções OM-CLOA simplificado:

$$\psi_{\sigma} = 0,33\psi_{\text{H}} + 0,94\psi_{\text{F}} \quad E_{\sigma} = 1795 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\psi_{\sigma^*} = 0,94\psi_{\text{H}} - 0,33\psi_{\text{F}} \quad E_{\sigma^*} = 1245 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Funções obtidas por cálculos Hartree-Fock:

$$\psi_{1\sigma} = 1,000\psi_{1s\text{F}} + 0,012\psi_{2s\text{F}} + 0,002\psi_{2p\sigma\text{F}} - 0,003\psi_{1s\text{H}}$$

$$\psi_{2\sigma} = -0,018\psi_{1s\text{F}} + 0,914\psi_{2s\text{F}} + 0,090\psi_{2p\sigma\text{F}} + 0,154\psi_{1s\text{H}}$$

$$\psi_{3\sigma} = -0,023\psi_{1s\text{F}} + 0,411\psi_{2s\text{F}} + 0,711\psi_{2p\sigma\text{F}} + 0,516\psi_{1s\text{H}}$$

$$\psi_{1\pi+1} = \psi_{2p+1}$$

$$\psi_{1\pi-1} = \psi_{2p-1}$$

Nos cálculos foram utilizados orbitais atômicos STO (ortogonalizado no caso do orbital 2s do flúor).

Teoria da Ligação da Valência (TLV)

Abordagem de Heitler e London, funções tentativas: $f_1 = \psi_{1sA}(1)\psi_{1sB}(2)$ e $f_2 = \psi_{1sA}(2)\psi_{1sB}(1)$.

Resultados do método variacional:

$$\text{Estado 1: } \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{1+S_{12}}} (f_1 + f_2) \quad \text{e} \quad W_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}.$$

$$\text{Estado 2: } \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{1-S_{12}}} (f_1 - f_2) \quad \text{e} \quad W_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}.$$

$$S_{12} = \langle \psi_{1sA}(1)\psi_{1sB}(2) | \psi_{1sA}(2)\psi_{1sB}(1) \rangle = \langle \psi_{1sA}(1) | \psi_{1sB}(1) \rangle \langle \psi_{1sA}(2) | \psi_{1sB}(2) \rangle = S_{AB}^2.$$

Comparação da TOM com TLV

A molécula de H₂ no estado fundamental, segundo a TLV:

$$\psi = 2^{-1/2}(1+S_{AB}^2)^{-1/2} [\psi_{1sA}(1)\psi_{1sB}(2) + \psi_{1sA}(2)\psi_{1sB}(1)].$$

A molécula de H₂ no estado fundamental, segundo a TOM:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_{\text{OM}}(1)\psi_{\text{OM}}(2) = 2^{-1}(1+S_{AB})^{-1} [\psi_{1sA}(1) + \psi_{1sB}(1)] [\psi_{1sA}(2) + \psi_{1sB}(2)] = \\ &= 2^{-1}(1+S_{AB})^{-1} [\psi_{1sA}(1)\psi_{1sA}(2) + \psi_{1sB}(1)\psi_{1sB}(2) + \psi_{1sA}(1)\psi_{1sB}(2) + \psi_{1sA}(2)\psi_{1sA}(1)] \end{aligned}$$

Funções de caráter covalente: $\psi_{1sA}(1)\psi_{1sB}(2)$ e $\psi_{1sA}(2)\psi_{1sB}(1)$

Funções de caráter iônico: $\psi_{1sA}(1)\psi_{1sA}(2)$ e $\psi_{1sB}(1)\psi_{1sB}(2)$