

Estrutura da Matéria

Semana 04: Texto-Base Aula08

Molécula de Hidrogênio

Descrição Quântica da Ligação Covalente

Prof. Marcio T. do N. Varella

Sumário

1	Introdução	2
2	Íon H_2^+	3
2.1	Orbitais Moleculares	4
2.2	Curvas de Energia Potencial	5
2.3	Ligação Covalente	7
2.3.1	Simetria dos Orbitais Moleculares	8
3	Molécula de Hidrogênio (H_2)	9
3.1	Energias	10
3.1.1	Diagramas de Níveis de Energia	10

1 Introdução

A interação entre os átomos leva à formação de estados ligados denominados moléculas. Em ótima aproximação, podemos admitir que as interações interatômicas são eletrostáticas, mas isso não significa que se trate de um fenômeno simples ou pouco abrangente. Interações entre átomos e moléculas constituem o principal mecanismo de coesão da matéria em escala molecular, nanoscópica ou superior (ou seja, desde que o núcleo atômico possa ser descrito como carga puntiforme), e fenômenos que ocorrem em escala molecular têm relevância física, química e biológica.

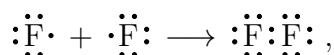
A formação de moléculas é frequentemente descrita por *ligações* entre os átomos. A noção de ligação covalente, formulada por Lewis em 1916, se inspira na estabilidade dos gases nobres, espécies pouco reativas que ordinariamente não formam moléculas. A configuração eletrônica de valência dos gases nobres, com exceção do hélio ($1s^2$), é ns^2np^6 . A *regra do octeto* postula que elétrons de valência são compartilhados na formação de ligações covalentes, fazendo com que os átomos passem a ter oito elétrons de valência, à semelhança dos gases nobres, conferindo estabilidade às moléculas. O átomo de hidrogênio deve contabilizar dois elétrons de valência após a formação da ligação, em paralelo à configuração eletrônica do hélio. O termo *covalência* (valência compartilhada) alude ao compartilhamento de elétrons de valência na ligação. Por exemplo, podemos representar a formação da molécula de hidrogênio,



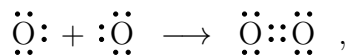
pelo diagrama



onde os pontos indicam elétrons de valência, e o compartilhamento é denotado por $\text{H}:\text{H}$. O átomo de flúor, cuja configuração eletrônica é $[\text{He}]2s^22p^5$, tem sete elétrons de valência, de sorte que a formação da molécula F_2 pode ser representada de maneira análoga,



ilustrando a regra do octeto (cada átomo tem seis elétrons de valência não envolvidos na ligação, além de um par de elétrons compartilhado). O caso da molécula de oxigênio, O_2 , é um pouco mais sofisticado, pois o átomo possui 6 elétrons de valência, $[\text{He}]2s^22p^4$. O compartilhamento de um par eletrônico, para o qual cada átomo contribui com um elétron, não é suficiente para satisfazer a regra do octeto. Para tanto é necessário que cada átomo ceda dois elétrons à formação de ligações,



caracterizando a formação de uma ligação dupla.

O modelo de Lewis de ligação covalente, embora fundado em ideias clássicas, é ainda largamente utilizado por químicos. Todavia, sabemos que não é possível explicar a estabilidade dos átomos, e conseqüentemente das moléculas, por meio das teorias clássicas, sendo necessário recorrer à Mecânica Quântica. Esta aula será dedicada ao entendimento da formação de moléculas, e portanto das ligações entre átomos, por meio da Mecânica Quântica. Serão enfatizadas as propriedades eletrônicas de moléculas diatômicas, em detrimento do movimento vibracional e rotacional, bem como de moléculas poliatômicas, polímeros e interações moleculares.

2 Íon H_2^+

Assim como os átomos hidrogenoides são os mais simples, pela ausência de repulsão eletrônica, as moléculas mais simples que podemos conceber seriam formadas por um átomo hidrogenoide e um núcleo, de forma que haja apenas um elétron a compartilhar na ligação. Embora o modelo de Lewis preconize o compartilhamento de pares eletrônicos, há exemplos de moléculas estáveis nas quais apenas um elétron de valência está envolvido na ligação, tais como H_2^+ e Li_2^+ . No caso do íon de lítio, há quatro elétrons de caroço (configuração $1s^2$ em cada átomo) e um de valência, sendo este compartilhado na ligação. Como veremos, a ligação monoelétrica do íon H_2^+ permite estabelecer as bases do entendimento quântico acerca da formação de ligações covalentes.

A Hamiltoniana do íon H_2^+ , levando em consideração as interações eletrostáticas, é dada por

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\mathbf{R}_B}^2 + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} \right], \quad (1)$$

onde os colchetes se prestam apenas à organização da leitura, enquanto $e^2 = q_{\text{ele}}^2/4\pi\epsilon_0$. No primeiro termo reconhecemos a energia cinética dos núcleos (prótons), cuja massa é denotada por m_p e as posições por \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B , além da energia associada à repulsão nuclear. O segundo termo descreve a energia cinética do elétron, com massa m_e e posição \mathbf{r} , bem como sua interação com os núcleos. Mesmo que (1) seja escrita no referencial do centro de massa dos núcleos, haverá movimento nuclear associado às vibrações e rotações da molécula, o que traz grande complicação à solução da equação de Schrödinger. A descrição concomitante da dinâmica de elétrons e núcleos é um problema intrincado, objeto de pesquisa atual. A abordagem tradicional se baseia na *aproximação Born-Oppenheimer*, que permite separar, matematicamente, a solução dos problemas eletrônico e nuclear. Essa aproximação, de fundamental importância em Física Molecular, é detalhada no Apêndice A (texto de apoio). Iremos nos concentrar na formação da ligação, entendida como fenômeno eletrônico, admitindo núcleos infinitamente pesados com posições fixas. Nesse cenário, a Hamiltoniana eletrônica será

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

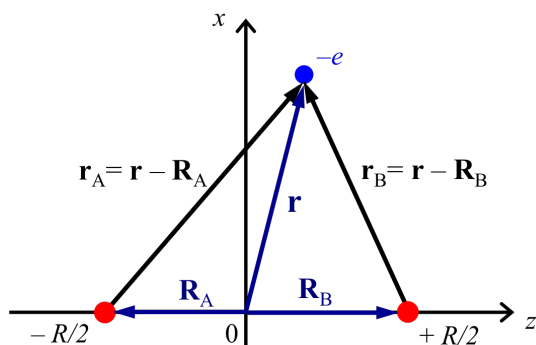


Figura 1: Sistema de coordenadas utilizado para o íon H_2^+ . Os núcleos são partículas com massa infinita, fixos nas posições $\mathbf{R}_A = (0, 0, -\frac{R}{2})$ e $\mathbf{R}_B = (0, 0, +\frac{R}{2})$. A posição do elétron em relação à origem é denotada por \mathbf{r} , enquanto as posições do elétron em relação aos núcleos, por $\mathbf{r}_A = (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ e $\mathbf{r}_B = (\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$.

onde a distância internuclear é constante, $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$. Como ilustrado na Fig. 1, admitimos, sem perda de generalidade, núcleos dispostos ao longo do eixo z , nas posições $\mathbf{R}_A = (0, 0, -\frac{R}{2})$ e $\mathbf{R}_B = (0, 0, +\frac{R}{2})$, e definimos as posições do elétron em relação aos núcleos, $\mathbf{r}_A = (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ e $\mathbf{r}_B = (\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$.

2.1 Orbitais Moleculares

O íon H_2^+ não exige considerações sobre spin ou Princípio de Pauli, pois a molécula tem apenas um elétron. A descrição dos estados eletrônicos irá utilizar a *Teoria do Orbital Molecular*, que se baseia no Método Variacional (ver Aula 07). A Hamiltoniana (2) descreve a dinâmica de um elétron que interage com dois núcleos fixos, permitindo duas interpretações equivalentes, à parte a constante aditiva $\frac{e^2}{R}$: um átomo de hidrogênio centrado em \mathbf{R}_A , perturbado pelo campo elétrico do núcleo situado à distância R , ou um átomo de hidrogênio centrado em \mathbf{R}_B igualmente perturbado pelo campo do núcleo à distância R . O orbital molecular será escrito como *combinação linear de orbitais atômicos*, ou seja, superposição de estados do átomo de hidrogênio centrados nas posições dos núcleos,

$$\psi(\mathbf{r}) = c_A \phi_A(\mathbf{r}) + c_B \phi_B(\mathbf{r}), \quad (3)$$

onde $\psi(\mathbf{r})$ é o orbital molecular. $\phi_A(\mathbf{r})$ e $\phi_B(\mathbf{r})$ são orbitais 1s do átomo de hidrogênio respectivamente centrados nos núcleos em \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B ,

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}{a_0}\right) \quad \text{e} \quad \phi_B(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|}{a_0}\right), \quad (4)$$

enquanto os coeficientes de combinação linear, c_A e c_B , são parâmetros variacionais. A energia eletrônica da molécula será

$$E = \frac{\int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) H_{\text{ele}} \psi(\mathbf{r})}{\int d^3\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2} = \frac{|c_A|^2 H_{AA} + |c_B|^2 H_{BB} + c_A^* c_B H_{AB} + c_B^* c_A H_{BA}}{|c_A|^2 + |c_B|^2 + c_A^* c_B S_{AB} + c_B^* c_A S_{BA}}, \quad (5)$$

onde

$$S_{AB} = \int d^3\mathbf{r} \phi_A^*(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r} \phi_B^*(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) = S_{BA} \quad (6)$$

é o produto escalar entre os orbitais atômicos reais e centrados em posições distintas, de acordo com (4). Lembrando que $\int d^3\mathbf{r}$ denota a integração sobre todo o espaço (\mathbb{R}^3), teremos, de forma semelhante,

$$H_{AA} = \int d^3\mathbf{r} \phi_A^*(\mathbf{r}) H_{\text{ele}} \phi_A(\mathbf{r}), \quad H_{BB} = \int d^3\mathbf{r} \phi_B^*(\mathbf{r}) H_{\text{ele}} \phi_B(\mathbf{r}), \quad (7)$$

bem como

$$H_{AB} = \int d^3\mathbf{r} \phi_A^*(\mathbf{r}) H_{\text{ele}} \phi_B(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r} \phi_B^*(\mathbf{r}) H_{\text{ele}} \phi_A(\mathbf{r}) = H_{BA}. \quad (8)$$

Impondo as condições de extremo $\frac{\partial E}{\partial c_A^*} = 0$ e $\frac{\partial E}{\partial c_B^*} = 0$ à expressão (5), segundo o Método Variacional, obtemos um sistema linear, que pode ser expresso matricialmente,

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{BA} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}. \quad (9)$$

A condição de existência de soluções não triviais define a Equação Secular,

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{BA} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (10)$$

onde $S = S_{AB} = S_{BA}$, por simplicidade notacional. Os elementos de matriz da Hamiltoniana serão discutidos na Sec. 2.2, mas vale adiantar que $H_{AA} = H_{BB}$, pois H_{AA} corresponde à energia de um átomo de hidrogênio centrado em \mathbf{R}_A sujeito ao campo elétrico do próton situado à distância R , enquanto H_{BB} é a energia do átomo centrado em \mathbf{R}_B sujeito ao campo do próton situado à mesma distância. Além disso, $H_{BA} = H_{AB}^* = H_{AB}$, pois os orbitais são reais, como antecipado em (8). As energias que satisfazem (10) são

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}, \quad (11)$$

e a substituição desses autovalores em (9) permite obter as autofunções

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} [\phi_A(\mathbf{r}) \pm \phi_B(\mathbf{r})], \quad (12)$$

que correspondem aos orbitais moleculares devidamente normalizados. A função tentativa (3) implica a representação da Hamiltoniana em uma matriz 2×2 , de acordo com (7), e portanto em dois autovalores de energia e duas autofunções, dados em (11) e (12). Naturalmente, a solução de menor energia corresponde ao estado fundamental, enquanto a outra descreve um estado excitado.

2.2 Curvas de Energia Potencial

Para obter as energias dos estados moleculares, é necessário calcular os elementos de matriz H_{AA} e H_{AB} , além do produto escalar S , frequentemente referido como integral de recobrimento ou de *overlap*. A resolução das integrais é detalhada no Apêndice B (texto de apoio), nos restringiremos a apresentar aqui os resultados finais. A integral de overlap é dada por

$$S = e^{-\rho} \left[1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2 \right], \quad \text{com } \rho = \frac{R}{a_0}, \quad (13)$$

onde a_0 denota o raio de Bohr. O elemento de matriz diagonal da Hamiltoniana é dado por

$$H_{AA} = \epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} - j, \quad (14)$$

com

$$j = \int d^3\mathbf{r} \frac{|\phi_A(\mathbf{r})|^2}{r_A} = \frac{e^2}{a_0\rho} [1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)]. \quad (15)$$

Nas expressões acima, $\epsilon_{1s} = -\frac{e^2}{2a_0}$ é a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio, e $r_A = |\mathbf{r}_A|$ a distância do elétron ao próton localizado em \mathbf{R}_A (vale salientar, $-j$ é a energia de interação entre esse próton e o elétron no orbital $1s$). O elemento não diagonal é dado por

$$H_{AB} = \left(\epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) S - k, \quad (16)$$

onde

$$k = \int d^3\mathbf{r} \phi_A^*(\mathbf{r}) \frac{e^2}{r_A} \phi_B(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}. \quad (17)$$

A integral k pode ser interpretada como decorrente da interferência entre as amplitudes de probabilidade dos orbitais atômicos centrados em cada próton, constituindo fenômeno genuinamente quântico, sem interpretação em termos clássicos. Substituindo as expressões (13), (14) e (16) em (11),

$$E_{\pm}(\rho) = \epsilon_{1s} + \frac{e^2}{a_0\rho} - \frac{j(\rho) \pm k(\rho)}{1 \pm S(\rho)}, \quad (18)$$

onde foi explicitada a dependência dos autovalores de energia em relação à distância internuclear adimensional, ρ . Nos limites de validade da aproximação Born-Oppenheimer, discutida no Apêndice A, energias eletrônicas, entendidas como funções das coordenadas nucleares, exercem o papel de energia potencial na dinâmica dos núcleos, sendo por isso denominadas *curvas de energia potencial Born-Oppenheimer*.

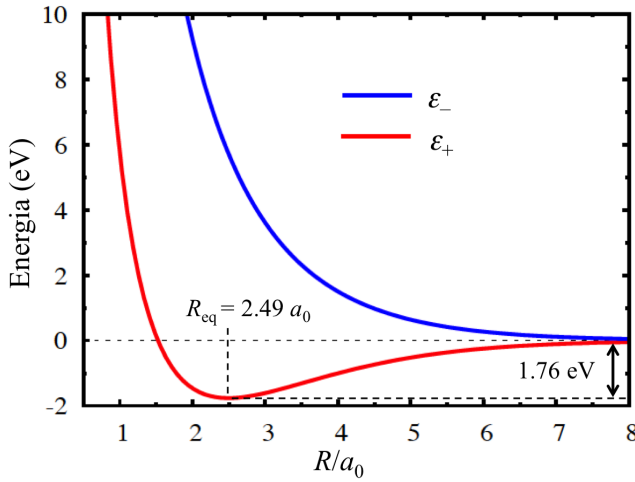


Figura 2: Curvas de energia potencial dos estados fundamental (ϵ_+) e excitado (ϵ_-) do íon H_2^+ em função da distância internuclear adimensional, $\rho = \frac{R}{a_0}$. O estado fundamental apresenta poço característico da formação de um estado ligado (molécula), com mínimo em $2.495 a_0$ e energia de ligação clássica de 1.764 eV . A energia do estado excitado decresce monotonicamente em função da separação internuclear, não havendo formação de uma molécula (o sistema não interagente, $\text{H} + p^+$, é mais estável).

A distância internuclear é a coordenada que descreve as vibrações de moléculas diatômicas, permitindo considerar movimentos sujeitos às curvas de energia potencial $E_{\pm}(\rho)$. Utilizando (13), (14) e (16), é imediato verificar que $\lim_{\rho \rightarrow \infty} E_{\pm} = \epsilon_{1s}$. Assim, no limite de grandes distâncias internucleares, ambos os estados eletrônicos descrevem um átomo de hidrogênio e um próton não interagentes ($\text{H} + p^+$), sendo conveniente definir

$$\epsilon_{\pm} = E_{\pm} - \epsilon_{1s} = \frac{e^2}{a_0\rho} - \frac{j(\rho) \pm k(\rho)}{1 \pm S(\rho)}, \quad (19)$$

tornando nula a energia do sistema não interagente. As curvas de energia potencial ϵ_{\pm} são mostradas na Fig. 2, evidenciando que $\epsilon_+ < \epsilon_-$ para separações internucleares finitas. A curva de potencial do estado fundamental, ϵ_+ , tem um mínimo em $\rho_{\text{eq}} = 2.495$, correspondendo a $R = 2.495 a_0$ (1.320 \AA). A maior estabilidade do sistema quando os núcleos estão próximos ($R \approx 2.5 a_0$) do que separados por grandes distâncias ($R \rightarrow \infty$) caracteriza a formação de um *estado ligado*. Do ponto de vista da Mecânica Clássica, a energia de ligação do sistema, considerando a menor energia mecânica possível, é $\Delta\epsilon_+^{\text{clas}} = \epsilon_+(\infty) - \epsilon_+(\rho_{\text{eq}}) = 1.764 \text{ eV}$. A Mecânica Quântica exige que também seja contabilizada a energia vibracional de ponto zero, isto é, a energia do estado fundamental vibracional, $\epsilon_{\text{vib}} = 0.132 \text{ eV}$ (estimada na aproximação harmônica), donde $\Delta\epsilon_+ = \Delta\epsilon_+^{\text{clas}} - \epsilon_{\text{vib}} = 1.632 \text{ eV}$. Os valores exatos para a distância de equilíbrio e a energia de ligação são $R_{\text{eq}} = 1.988 a_0$ e $\Delta\epsilon^{\text{clas}} = 2.794 \text{ eV}$, indicando que a aproximação utilizada pode ser aprimorada significativamente. Contudo, o essencial é compreender que o sistema formado por dois prótons e um elétron tem estado fundamental ligado, caracterizando a formação de uma molécula. A curva de energia de potencial do estado excitado (ϵ_-), por outro lado,

não aponta um estado ligado, pois a energia diminui monotonicamente em função da distância internuclear, tornando o sistema não interagente ($\text{H} + p^+$) mais estável. Os estados fundamental e excitado são denominados, respectivamente, *ligante* e *antiligante*.

2.3 Ligação Covalente

A curva de energia potencial do estado fundamental aponta a estabilidade do íon H_2^+ , isto é, a existência de um estado ligado. Os orbitais moleculares dos estados ligante e antiligante, $\psi_+(\mathbf{r})$ e $\psi_-(\mathbf{r})$, correspondem a combinações lineares positivas e negativas dos orbitais atômicos, $c_A = \pm c_B$, de acordo com (12).

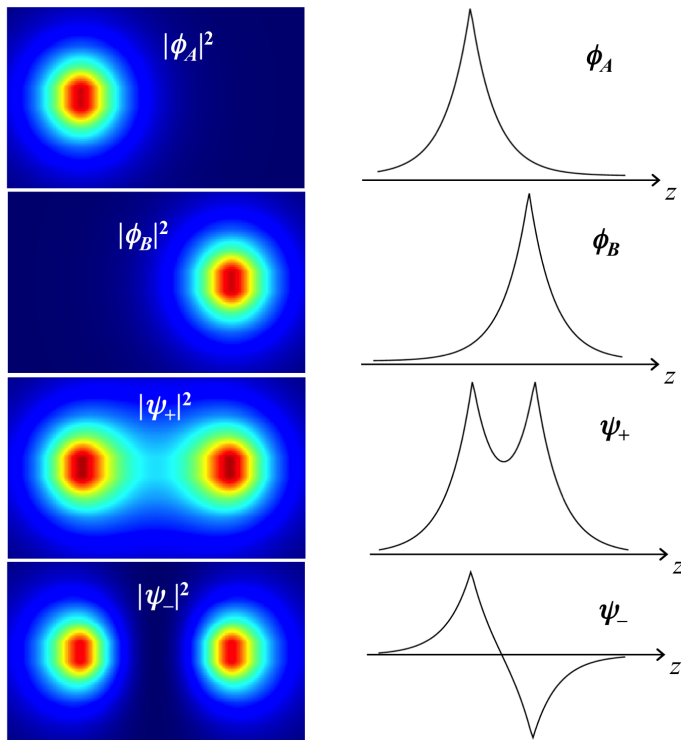


Figura 3: De cima para baixo, o painel esquerdo mostra as densidades de probabilidade dos orbitais atômicos $1s$ centrados em \mathbf{R}_A ($|\phi_A(\mathbf{r})|^2$) e \mathbf{R}_B ($|\phi_B(\mathbf{r})|^2$), e dos orbitais moleculares ligante ($|\psi_+(\mathbf{r})|^2$) e antiligante ($|\psi_-(\mathbf{r})|^2$). Nos mapas de calor (plano xz), a densidade de probabilidade aumenta do azul escuro para o vermelho. O painel direito mostra cortes das respectivas amplitudes de probabilidade em $x = y = 0$. São mostrados $\phi_A(0, 0, z)$, $\phi_B(0, 0, z)$, $\psi_+(0, 0, z)$ e $\psi_-(0, 0, z)$. Diferenças significativas entre os orbitais moleculares ocorrem na região internuclear, onde há acúmulo de probabilidade eletrônica no orbital ligante, decorrente de interferência construtiva entre os orbitais atômicos. O orbital antiligante mantém caráter diatômico, decorrente da interferência destrutiva. Em todos os painéis, o eixo Oz está na horizontal, com a origem equidistante dos núcleos (ver Fig. 1).

O painel esquerdo da Fig. 3 mostra as densidades de probabilidade dos orbitais atômicos, $|\phi_A(\mathbf{r})|^2$ e $|\phi_B(\mathbf{r})|^2$, e moleculares, $|\psi_+(\mathbf{r})|^2$ e $|\psi_-(\mathbf{r})|^2$, na forma de mapas de calor sobre o plano xz , nos quais as densidades aumentam do azul escuro ao vermelho. Em todos os painéis, obtidos na distância internuclear de equilíbrio, ocorrem picos de densidade eletrônica sobre os núcleos, em razão da interação atrativa. Todavia, há diferenças significativas entre as densidades dos orbitais ligante e antiligante na região internuclear. No estado ligante, existe probabilidade apreciável de encontrar o elétron nessa região (em torno de $z = 0$, ver Fig. 1), enquanto o orbital antiligante tem densidades concentradas em torno dos núcleos, com valores insignificantes em $z \approx 0$. Também é instrutivo observar as amplitudes de probabilidade em função da coordenada z , para $x = y = 0$, mostradas no painel direito da Fig. 3. Lembrando que os orbitais atômicos ϕ_A e ϕ_B são funções reais, suas fases estão restritas aos sinais. O orbital molecular ψ_+ resulta de *interferência construtiva* entre os orbitais atômicos com fases iguais (positivas), implicando acúmulo de amplitude na região interatômica. O orbital ψ_- , resultante da *interferência destrutiva* entre os orbitais atômicos com fases opostas, tem um nó (amplitude nula) em $z = 0$.

O modelo clássico de ligação covalente se baseia no compartilhamento de pares eletrônicos. Embora o íon H_2^+ seja estabilizado por uma ligação monoelétrica, podemos utilizar os

resultados obtidos para reinterpretar, quanticamente, a noção de compartilhamento. O elétron é compartilhado, no estado ligante, na medida em que a densidade eletrônica, associada à densidade de probabilidade, se acumula na região internuclear. A formação de uma *ligação covalente*, no âmbito da Teoria do Orbital Molecular, é portanto entendida pela formação de um orbital molecular ligante, que decorre da interferência construtiva entre os orbitais atômicos.

2.3.1 Simetria dos Orbitais Moleculares

A simetria tem papel central em Física, e as propriedades de átomos e moléculas não são exceções. Embora não venhamos a discutir as propriedades de simetria dos orbitais moleculares em detalhe, será interessante salientar alguns aspectos. Sendo $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$ funções reais, convencionaremos representar amplitudes negativas e positivas em vermelho e azul, respectivamente, como mostrado no painel superior da Fig. 4. Embora com raio variável, qualquer seção transversal (perpendicular ao eixo z) dos orbitais moleculares é circular, como ilustrado no painel central da Fig. 4, o que caracteriza *simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação*. Orbitais que apresentam essa propriedade são classificados como σ . Também convencionaremos indicar orbitais antiligantes por asterisco, de maneira que ψ_+ é um orbital σ (ligante), enquanto ψ_- é um orbital σ^* (antiligante).

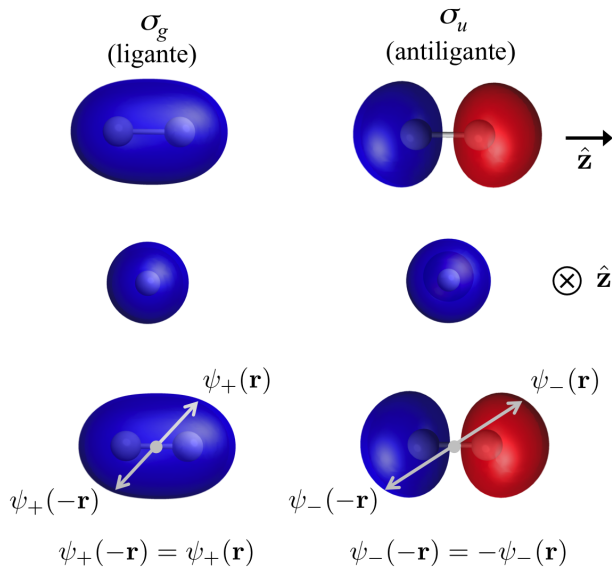


Figura 4: Orbitais moleculares $\psi_+ \equiv \sigma_g$ (esquerda) e $\psi_- \equiv \sigma_u$ (direita). As amplitudes positivas e negativas dos orbitais reais são representadas em azul e vermelho, respectivamente, como ilustrado no painel superior. As posições dos núcleos são indicadas por esferas. O painel central mostra que as seções transversais das amplitudes são circulares, implicando simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação, característica que define os orbitais σ . O painel inferior ilustra que o orbital ligante é par frente à operação de inversão, propriedade denotada por g , enquanto o orbital antiligante é ímpar, denotado por u . Não utilizamos a notação σ_u^* para evitar redundância.

O painel inferior da Fig. 4 ilustra que o orbital ψ_+ é invariante frente à operação de inversão, que transforma o ponto $\mathbf{r} = (x, y, z)$ em $-\mathbf{r} = (-x, -y, -z)$, ou seja, $\psi_+(-\mathbf{r}) = \psi_+(\mathbf{r})$. O orbital antiligante troca de sinal frente à inversão, $\psi_-(-\mathbf{r}) = -\psi_-(\mathbf{r})$, sendo usual referir ψ_+ e ψ_- como *par* e *ímpar* frente a essa operação, de inversão, respectivamente. Lembrando que os orbitais atômicos estão centrados em $\pm \frac{R}{2}\hat{\mathbf{z}}$, nos valeremos de (4) para escrever os orbitais moleculares na forma

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} [\phi_A(\mathbf{r}) \pm \phi_B(\mathbf{r})] = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \left[e^{-\frac{|\mathbf{r} + (R/2)\hat{\mathbf{z}}|}{a_0}} \pm e^{-\frac{|\mathbf{r} - (R/2)\hat{\mathbf{z}}|}{a_0}} \right],$$

sendo imediato verificar que

$$\psi_+(-\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \left[e^{-\frac{|-\mathbf{r} + (R/2)\hat{\mathbf{z}}|}{a_0}} + e^{-\frac{|-\mathbf{r} - (R/2)\hat{\mathbf{z}}|}{a_0}} \right] = \psi_+(\mathbf{r}),$$

e

$$\psi_{-}(-\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \left[e^{-\frac{|\mathbf{r}+(R/2)\hat{\mathbf{z}}|}{a_0}} - e^{-\frac{|\mathbf{r}-(R/2)\hat{\mathbf{z}}|}{a_0}} \right] = -\psi_{-}(\mathbf{r}) .$$

Orbitais pares frente à inversão são indicados por g (do alemão, *gerade*), enquanto os ímpares por u (*ungerade*). Portanto, ψ_{+} é um orbital σ_g e ψ_{-} é um orbital σ_u . Não utilizaremos a notação σ_u^* por ser redundante, uma vez que o caráter antiligante está implicado na simetria de inversão.

3 Molécula de Hidrogênio (H_2)

Na Aula 07, discutimos a construção do estado fundamental do átomo de hélio, $1s^2$, a partir do orbital hidrogenoide $1s$. De forma análoga, iremos considerar estados σ da molécula de H_2 neutra utilizando os resultados da seção anterior para o íon H_2^+ . A Hamiltoniana eletrônica será dada por

$$H_{\text{ele}} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} \right] + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{R} = H_1 + H_2 + V_{12} + \frac{e^2}{R} , \quad (20)$$

onde \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 são coordenadas eletrônicas, enquanto $\mathbf{R}_A = (0, 0, -\frac{R}{2})$ e $\mathbf{R}_B = (0, 0, +\frac{R}{2})$ são as posições dos núcleos, descritos como cargas puntiformes com massa infinita. À parte a constante $\frac{e^2}{R}$, reconhecemos termos semelhantes à Hamiltoniana do íon H_2^+ , dada em (2), para cada elétron (H_1 e H_2), além do termo de repulsão eletrônica (V_{12}), que introduz dificuldades importantes, já discutidas para o átomo de hélio. O estado anti-simétrico que corresponde à ocupação dupla do orbital molecular σ pode ser obtido tomando o produto pelo estado de spin singleto,

$$\psi(1, 2) = \sigma(\mathbf{r}_1)\sigma(\mathbf{r}_2) \times \psi_{\text{singleto}}(1, 2) . \quad (21)$$

O orbital molecular terá a mesma forma utilizada para o íon H_2^+ ,

$$\sigma(\mathbf{r}) = c_A \phi_A(\mathbf{r}) + c_B \phi_B(\mathbf{r}) , \quad (22)$$

onde ϕ_A e ϕ_B são orbitais $1s$ do átomo de hidrogênio centrados nos núcleos em \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B , respectivamente. Ao invés de repetir os passos da Sec. 2.1, o que seria laborioso, tomemos um atalho justificado por argumentos físicos. Os coeficientes variacionais c_A e c_B relacionam-se às probabilidades de encontrar elétrons na vizinhança dos núcleos A e B . Tanto no íon H_2^+ quanto na molécula neutra H_2 , os elétrons são igualmente atraídos pelos núcleos, não existindo qualquer razão para assimetria na densidade eletrônica (caso houvesse maior probabilidade de encontrar elétrons na vizinhança de um dos núcleos, H_2^+ e H_2 teriam momentos de dipolo elétricos não nulos, contrariando os dados experimentais). A equiprobabilidade pode ser expressa na forma $|c_A|^2 = |c_B|^2$, ou ainda $c_A = \pm c_B$, pois os orbitais e coeficientes são reais, em consistência com (12). Impondo a condição de normalização dos orbitais moleculares, obtemos, também para a molécula neutra,

$$\begin{aligned} 1\sigma_g(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r})] \\ 1\sigma_u(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [\phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r})] \end{aligned} . \quad (23)$$

Embora se trate uma aproximação, pois os orbitais moleculares de H_2^+ e H_2 a rigor são diferentes, fica claro que a noção de ligação covalente discutida na Seção anterior se aplica imediatamente às ligações covalentes em que pares de elétrons são compartilhados. As propriedades resumidas nas Figs. 3 e 4 permanecem válidas, com a ressalva de que as densidades eletrônicas são maiores na molécula de H_2 , pois os orbitais são ocupados por dois elétrons. Finalmente, indicamos os orbitais por $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$, ao invés de simplesmente σ_g e σ_u , para seguir a convenção de indicar o primeiro orbital de cada tipo, algo que se fará mais claro na próxima Aula.

3.1 Energias

As energias dos estados ligante e antiligante podem ser obtidas por meio dos orbitais moleculares, dados em (23), e da Hamiltoniana (20). Para o estado fundamental, o resultado é

$$E_{1\sigma_g^2} = 2\epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} - 2\frac{(j+k)}{(1+S)} + \frac{1}{2(1+S)^2} (J_{AA} + J_{AB} + 2K_{AB} + 4L) , \quad (24)$$

onde ϵ_{1s} , j e k são definidos em (14) e (16). Os demais termos vêm da repulsão eletrônica, sendo dados por

$$J_{AA} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 |\phi_A(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_A(\mathbf{r}_2)|^2 , \quad (25)$$

$$J_{AB} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 |\phi_A(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_B(\mathbf{r}_2)|^2 , \quad (26)$$

$$K_{AB} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_1)\phi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_B(\mathbf{r}_1)\phi_A(\mathbf{r}_2) , \quad (27)$$

além de

$$L = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 |\phi_A(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_2) . \quad (28)$$

As expressões (26) e (27) correspondem às integrais de Coulomb e de troca anteriormente definidas, enquanto L é uma expressão híbrida, envolvendo termos com e sem interpretação clássica. O resultado ilustra o quanto é laborioso obter as energias de estados moleculares, mesmo para um sistema diatômico com apenas dois elétrons. Também é interessante comparar (24) com a energia do estado ligante do íon H_2^+ em (18), e perceber que a diferença resulta do elétron adicional, seja pelo fator 2 ou pelas integrais que decorrem da repulsão eletrônica. Embora as integrais de 2 elétrons (J , K e L) sejam deixadas como exercício, a Fig. 5 compara as curvas de energia potencial dos estados fundamentais de H_2 e H_2^+ . A menor distância de equilíbrio ($R_{\text{eq}} = 1.40 a_0$) e maior energia de ligação ($\Delta\epsilon^{\text{clas}} = 3.63 \text{ eV}$) indicam que a ligação covalente é mais estável na molécula neutra (mais energia é necessária para separar os núcleos desde o mínimo da curva de potencial, desfazendo a ligação). Os correspondentes resultados experimentais são $R_{\text{eq}} = 1.40 a_0$ e $\Delta\epsilon^{\text{clas}} = 4.46 \text{ eV}$.

3.1.1 Diagramas de Níveis de Energia

A construção dos estados moleculares pela combinação de orbitais atômicos costuma ser representada por *diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares*. A Fig. 6 mostra o diagrama para a molécula de hidrogênio, expressando a obtenção dos orbitais $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$

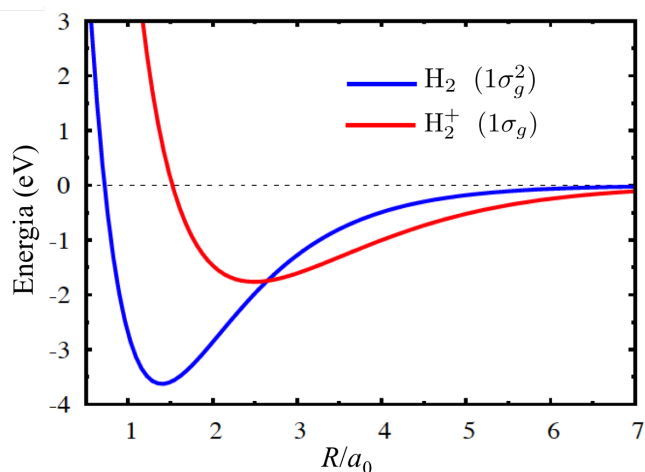


Figura 5: Curvas de energia potencial para o estado fundamental de $H_2 (1\sigma_g^2)$ e $H_2^+ (1\sigma_g)$, em função da distância inter-nuclear adimensional $\rho = \frac{R}{a_0}$. A energia dos sistemas não interagentes, $(H + H)$ e $(H + p^+)$ foi arbitrada como zero em ambas as curvas. Para a molécula de H_2 , a distância de equilíbrio e a energia de ligação são $R_{eq} = 1.40 a_0$ e $\Delta\epsilon^{clas} = 3.63 eV$, indicando a ligação é mais estável do que a obtida para o íon H_2^+ .

a partir dos orbitais atômicos $1s$. As linhas horizontais também indicam que as energias dos estados ligante e antiligante, tomadas no mínimo do estado $1\sigma_g$, estão respectivamente abaixo e acima da energia do sistema não interagente, $H + H$. A ocupação do orbital $1\sigma_g$ por elétrons com spins opostos é indicada por setas antiparalelas ($\uparrow\downarrow$).

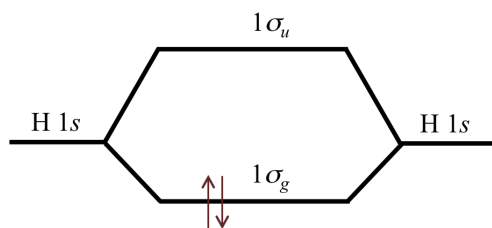


Figura 6: Diagrama de níveis de energia da molécula de H_2 . O esquema representa a formação dos orbitais $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ por combinações dos orbitais atômicos $1s$. As setas verticais com sentidos opostos ($\uparrow\downarrow$) indicam que o orbital ligante é ocupado por dois elétrons com spins opostos ($m_s = \pm\frac{1}{2}$).