

Estrutura da Matéria

Semana 05: Texto-Base Aula09

Moléculas Diatômicas

Homonucleares e Heteronucleares

Prof. Marcio T. do N. Varella

Sumário

1	Moléculas Diatômicas Multieletrônicas	2
1.1	Moléculas Diatômicas Homonucleares	2
1.1.1	Molécula de Nitrogênio (N_2)	3
1.1.2	Molécula de Oxigênio (O_2)	5
1.1.3	Ordem de Ligação	6
1.2	Moléculas Diatômicas Heteronucleares	6
1.2.1	Molécula de Ácido Fluorídrico (HF)	7
1.2.2	Cargas Parciais e Momento de Dipolo	8

1 Moléculas Diatômicas Multieletrônicas

A metodologia empregada na Aula 08 para estudo de H_2^+ e H_2 é conhecida como *Teoria do Orbital Molecular*. Sua generalização a moléculas multieletrônicas irá utilizar aproximações adicionais, que fornecem resultados qualitativamente corretos, úteis para aprofundar o entendimento sobre orbitais moleculares. A discussão de métodos numéricos mais precisos e sofisticados está além dos propósitos desta aula.

1.1 Moléculas Diatômicas Homonucleares

Moléculas diatômicas *homonucleares* são formadas por núcleos (e portanto átomos) do mesmo tipo, tais como H_2^+ , H_2 , N_2 e O_2 , constituindo um caso particularmente simples de aplicação da Teoria do Orbital Molecular. Assim como na discussão sobre H_2^+ e H_2 realizada na Aula 08, os núcleos serão admitidos fixos sobre o eixo z , simetricamente dispostos em relação à origem, nas posições $\mathbf{R}_A = (0, 0, -\frac{R}{2})$ e $\mathbf{R}_B = (0, 0, +\frac{R}{2})$. A abordagem das moléculas homonucleares multieletrônicas irá se valer dos seguintes procedimentos e aproximações adicionais:

1) *Apenas os orbitais de valência contribuem para as ligações*. Podemos justificar essa hipótese matematicamente por meio da Equação Secular, dada na expressão (10) do texto-base da Aula 08. Denotando os elementos diagonais por $H_{AA} = H_{BB} = \alpha$, e os termos de interferência (não diagonais) por $H_{AB} = H_{BA} = \beta$, teremos

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (1)$$

Sendo os orbitais de caroço mais compactos, localizados na vizinhança dos núcleos, suas amplitudes na região internuclear serão baixas, isto é, $\phi_A \approx \phi_B \approx 0$ para $z \approx 0$, onde ϕ_A e ϕ_B são orbitais atômicos centrados em \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B . Em consequência, $S \approx 0$ e $\beta \approx 0$, tornando os efeitos de interferência desprezíveis. Nesse cenário, as soluções de (1) serão $E_+ \approx E_- \approx \alpha$, e os orbitais moleculares não diferirão dos orbitais atômicos, $\psi^+ \approx \phi_A$ e $\psi^- \approx \phi_B$. Vale recordar, as diferenças entre orbitais moleculares ligantes e antiligantes, discutidas na Aula 08, decorriam dos efeitos de interferência.

Antes de prosseguir, é importante mencionar que trabalharemos com orbitais do tipo p Cartesianos, denotados p_x , p_y e p_z . Os orbitais atômicos são produtos de funções radiais por harmônicos esféricos (autofunções de momento angular), $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. Para $l = 1$, os orbitais p_-, p_0 e p_+ , correspondendo às projeções $m = -1, 0, 1$, são dados por

$$p_- = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n1}(r) \sin\theta e^{-i\phi}, \quad p_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \cos\theta, \quad \text{e} \quad p_+ = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n1}(r) \sin\theta e^{i\phi}.$$

O orbital p_0 é real, apresentando lobos com fases opostas em $z < 0$ e $z > 0$, e tendo xy como plano nodal (amplitude nula). É fácil verificar essas afirmações lembrando a relação $z = r \cos\theta$ entre as coordenada Cartesiana (z) e as coordenadas esféricas. Embora os orbitais p_{\pm} sejam complexos, podemos tomar as combinações lineares,

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_- - p_+) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \sin\theta \cos\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{x}{r} \\ p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(p_- + p_+) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \sin\theta \sin\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{y}{r}, \\ p_z &= p_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{z}{r} \end{aligned} \quad (2)$$

onde se utilizou $x = r \sin\theta \cos\phi$ e $y = r \sin\theta \sin\phi$. É imediato perceber que os orbitais reais p_x e p_y são rotações do orbital p_z , com lobos ao longo dos eixos x e y . As combinações lineares (2) podem ser entendidas como uma mudança de base, $(p_-, p_0, p_+) \rightarrow (p_x, p_y, p_z)$, sendo ambas adequadas à expansão da subcamada np . Observando que os orbitais atômicos reais são mais convenientes para representar a construção dos orbitais moleculares, podemos enunciar a segunda hipótese simplificadora da Teoria do Orbital Molecular:

2) Os orbitais moleculares serão construídos por combinações lineares de *orbitais atômicos do mesmo tipo*. Por exemplo, na camada $n = 2$ apenas serão consideradas as superposições $(c_A\phi_A^{2s} + c_B\phi_B^{2s})$, $(c_A\phi_A^{2p_x} + c_B\phi_B^{2p_x})$, $(c_A\phi_A^{2p_y} + c_B\phi_B^{2p_y})$, e $(c_A\phi_A^{2p_z} + c_B\phi_B^{2p_z})$, onde A e B denotam os núcleos sobre os quais os orbitais estão centrados. O procedimento é parcialmente justificado por propriedades de simetria (não discutidas aqui). Por exemplo, não há, rigorosamente, mistura entre os orbitais $2s$ e $2p_x$ ou $2s$ e $2p_y$, mas combinações entre os orbitais $2s$ e $2p_z$ deveriam a princípio ser contabilizadas, admitindo núcleos dispostos ao longo do eixo z . Além da propriedade $H_{AA} = H_{BB}$, as moléculas diatômicas homonucleares devem apresentar densidades eletrônicas iguais (simétricas) em torno de cada núcleo. Assim, as únicas combinações fisicamente aceitáveis de orbitais atômicos do mesmo tipo são $c_A = \pm c_B$, como discutido na Aula 08 para a molécula de hidrogênio.

3) Os orbitais moleculares serão ocupados segundo o Princípio de Pauli e a Regra de Hund (máximo spin), para obter a configuração eletrônica de valência. Como apenas os orbitais atômicos de valência são levados em conta na construção dos orbitais moleculares, *apenas os elétrons de valência* serão considerados em sua ocupação, isto é, nas configurações eletrônicas das moléculas. As subcamadas caroço permanecem completamente preenchidas preservando seu caráter atômico, sem participar da formação dos orbitais moleculares.

1.1.1 Molécula de Nitrogênio (N_2)

A configuração eletrônica do átomo de nitrogênio ($Z = 7$) é $[He]2s^22p^3$, de forma que cada átomo contribui com 5 elétrons e 4 orbitais atômicos de valência ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$) para construção e ocupação dos orbitais moleculares. As combinações dos orbitais $2s$ do nitrogênio é análoga à combinação de orbitais $1s$ do hidrogênio, isto é, $1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_A^{2s} + \phi_B^{2s})$ e $1\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_A^{2s} - \phi_B^{2s})$ (ver Fig. 4 no texto-base da Aula 08). A combinação dos orbitais p_z é ilustrada na Fig. 1, onde as amplitudes de probabilidade positiva e negativa são indicadas em azul e vermelho, respectivamente. A combinação $(\phi_A^{2p_z} - \phi_B^{2p_z})$, que inverte a fase do orbital centrado no núcleo B , permite a interferência construtiva, pois as fases são iguais na região internuclear, originando um orbital ligante. Como os orbitais $2p_z$ têm simetria cilíndrica em torno do eixo z , o orbital molecular terá simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação, sendo do tipo σ . O painel central ilustra a combinação $(\phi_A^{2p_z} + \phi_B^{2p_z})$, que produz um orbital σ^* antiligante, pois as fases opostas na região interatômica interferem destrutivamente. O painel inferior mostra que o orbital ligante é par frente à inversão (g), enquanto o orbital antiligante é ímpar (u). Em geral, os orbitais σ produzidos por combinações de orbitais $2p_z$ têm energias maiores que os orbitais $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ (combinações de orbitais $2s$), sendo denominados $2\sigma_g$ e $2\sigma_u$.

A combinação dos orbitais $2p_x$, com simetria cilíndrica em torno do eixo x , é mostrada na Fig. 2. A superposição $(\phi_A^{2p_x} + \phi_B^{2p_x})$ permite interferência construtiva dos lobos com fases positiva e negativa, respectivamente acima e abaixo do eixo z , caracterizando um orbital ligante (painel superior). É evidente que o orbital molecular não tem simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação, mas um *plano nodal* (amplitude nula) contendo esse eixo, característica que define os orbitais π . O painel inferior ilustra a construção

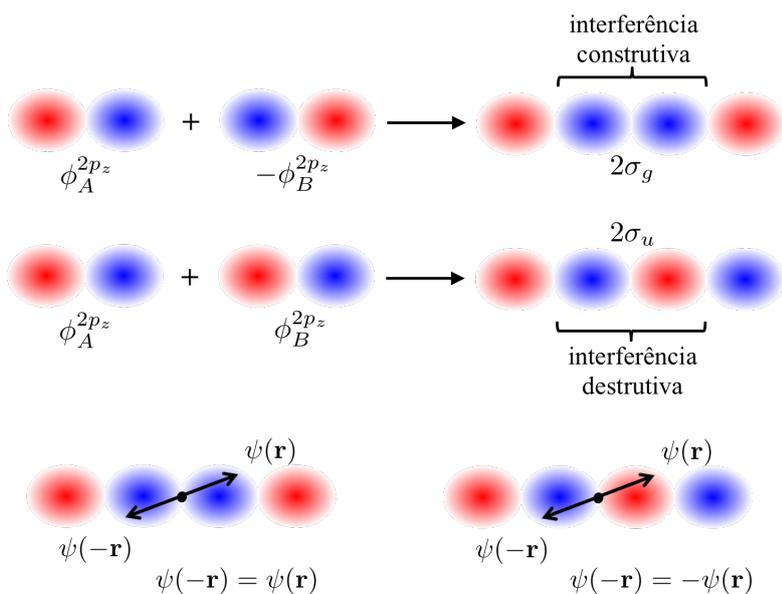


Figura 1: Combinação dos orbitais atômicos $2p_z$ do nitrogênio, com os núcleos sobre o eixo z . As fases positiva e negativa são indicadas em azul e vermelho, respectivamente. O painel superior mostra que a combinação $(\phi_A^{2p_z} - \phi_B^{2p_z})$ origina um orbital σ (simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação) e ligante (fases iguais na região internuclear). A combinação $(\phi_A^{2p_z} + \phi_B^{2p_z})$ produz um orbital σ antiligante (fases opostas na região internuclear), como mostrado no painel central. O painel inferior ilustra a simetria de inversão, permitindo classificar os orbitais como $2\sigma_g$ (ligante) e $2\sigma_u$ (antiligante).

de um orbital π antiligante pela combinação $(\phi_A^{2p_x} - \phi_B^{2p_x})$, que favorece a interferência destrutiva entre amplitudes com sinais opostos. A inspeção da simetria de inversão revela que, ao contrário dos orbitais σ , o orbital π ligante é ímpar (u) enquanto o orbital π^* antiligante é par g , sendo denominados $1\pi_u$ e $1\pi_g$ (a notação π_g^* é redundante, pois o caráter antiligante está implicado na simetria de inversão).

A superposição dos orbitais atômicos $2p_y$ é inteiramente análoga, com a ressalva de que a simetria cilíndrica se dá em torno do eixo y , perpendicular ao plano da Fig. 2. Em outras palavras, para visualizar as superposições dos orbitais $2p_y$ bastaria girar os orbitais mostrados na figura por 90 graus em torno do eixo z , no sentido anti-horário. Assim, as condições para interferência construtiva e destrutiva são as mesmas (com plano nodal xz), bem como a simetria de inversão dos orbitais moleculares. Como resultado, obtemos orbitais $1\pi_u$ (ligante) e $1\pi_g$ (antiligante) girados por 90 graus em relação aos mostrados na Fig. 2. Cabe salientar que os orbitais $1\pi_{u,x}$ e $1\pi_{u,y}$, produzidos pelas combinações de orbitais atômicos $2p_x$ e $2p_y$, bem como $1\pi_{g,x}$ e $1\pi_{g,y}$, são degenerados.

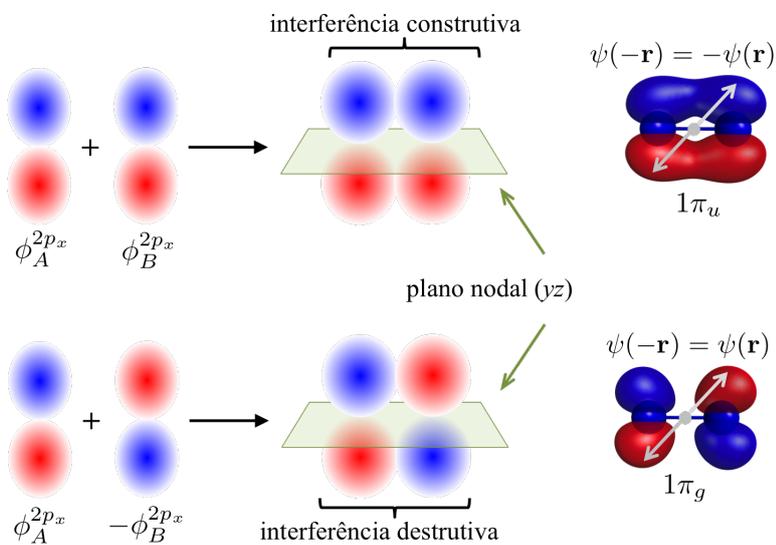


Figura 2: Combinação dos orbitais atômicos $2p_x$ do nitrogênio, com os núcleos sobre o eixo z . As fases positiva e negativa são indicadas em azul e vermelho, respectivamente. O painel superior mostra que a combinação $(\phi_A^{2p_x} + \phi_B^{2p_x})$ origina um orbital π (plano nodal contendo o eixo da ligação) e ligante (fases iguais na região internuclear). A combinação $(\phi_A^{2p_x} - \phi_B^{2p_x})$ produz um orbital π^* antiligante (fases opostas na região internuclear), como mostrado no painel inferior. À direita, são mostrados orbitais produzidos por simulações computacionais para ilustração da simetria de inversão, que permite classificar os orbitais como $1\pi_u$ (ligante) e $1\pi_g$ (antiligante).

Tendo obtido 6 orbitais moleculares de valência, resta considerar sua ocupação para construir o diagrama de níveis de energia. Infelizmente, a Teoria do Orbital molecular não é capaz de prever a energia relativa dos orbitais moleculares. Sabemos que $E_{2\sigma_g} < E_{2\sigma_u}$, mas qual seria o orbital mais estável entre $2\sigma_u$ e $1\pi_u$? A resposta para as moléculas diatômicas formadas pelos átomos com valência $n = 2$, obtida por métodos numéricos sofisticados, é mostrada na Fig. 3. Para as moléculas mais leves, Li_2 a N_2 , o ordenamento é $E_{1\sigma_g} < E_{1\sigma_u} < E_{1\pi_u} < E_{2\sigma_g} < E_{1\pi_g} < E_{2\sigma_u}$, ocorrendo inversão entre as energias dos orbitais $1\pi_u$ e $2\sigma_g$ para as mais pesadas, O_2 e F_2 . Agregando essa informação, podemos construir o diagrama mostrado no painel esquerdo da Fig. 4. Havendo 10 elétrons de valência, cinco provenientes de cada átomo, poderemos preencher completamente, de acordo com o Princípio de Pauli, os quatro primeiros orbitais com pares eletrônicos com spins opostos, observando que 4 elétrons são acomodados no nível degenerado $1\pi_u$. A configuração eletrônica de valência da molécula de N_2 é, portanto, $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$.

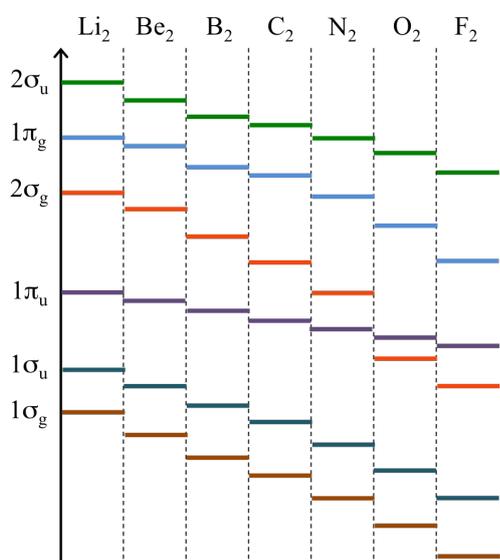


Figura 3: Energias dos orbitais para as moléculas diatômicas homonucleares formadas pelos átomos com camada de valência $n = 2$. As barras horizontais indicam as energias em escalas aproximadas. Para as moléculas mais leves, de Li_2 a N_2 , o ordenamento de energia segue $E_{1\sigma_g} < E_{1\sigma_u} < E_{1\pi_u} < E_{2\sigma_g} < E_{1\pi_g} < E_{2\sigma_u}$. Ocorre inversão entre as energias dos orbitais $1\pi_u$ e $2\sigma_g$ para as moléculas mais pesadas, O_2 e F_2 .

1.1.2 Molécula de Oxigênio (O_2)

O átomo de oxigênio ($Z = 8$) tem configuração eletrônica $[\text{He}]2s^2 2p^4$, com seis elétrons de valência. Os orbitais atômicos de valência são $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, permitindo construir orbitais moleculares semelhantes aos do N_2 , seguindo a prescrição da Teoria do Orbital Molecular. Havendo doze elétrons, cinco pares preencherão completamente os orbitais $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$ e $1\pi_u$. Os dois elétrons restantes preencherão parcialmente o nível degenerado $1\pi_g$, que comporta quatro elétrons, sendo necessário recorrer à Regra de Hund de máximo spin. Como indicado no painel direito da Fig. 4, os elétrons que ocupam orbitais $1\pi_g$ devem ter spins paralelos (triplete) para minimizar a energia da molécula. A correspondente configuração eletrônica é $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 1\pi_g^2$.

Há, no resultado acima, uma previsão que se confirma experimentalmente. Como o estado fundamental da molécula tem momento magnético não nulo ($S = 1$), o gás oxigênio é paramagnético, isto é, uma vez aplicado um campo magnético, haverá magnetização apreciável decorrente do alinhamento dos momentos magnéticos de spin das moléculas. O nitrogênio é um gás diamagnético, pois suas moléculas não têm momentos magnéticos ($S = 0$).

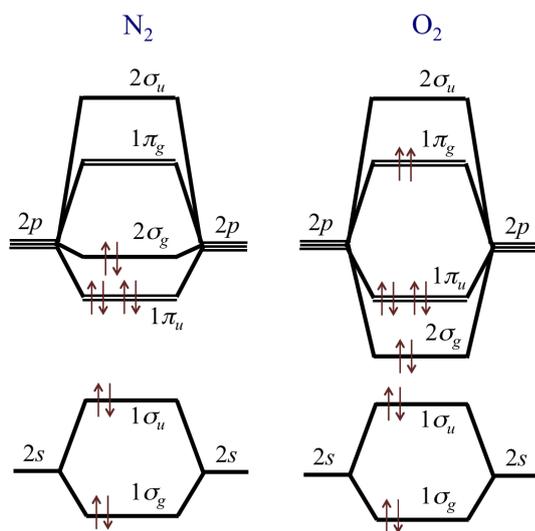


Figura 4: Diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares para N_2 e O_2 . As linhas triplas indicam os níveis de energia degenerados dos átomos isolados ($2p$), enquanto as linhas duplas indicam os orbitais moleculares degenerados, $1\pi_u$ e $1\pi_g$. No caso do oxigênio, o nível de energia $1\pi_g$ é parcialmente preenchido por elétrons com spins paralelos, de acordo com a regra de Hund (máximo spin). Por convenção, setas antiparalelas ($\uparrow\downarrow$) indicam pares eletrônicos com estado de spin singleto, enquanto setas paralelas ($\uparrow\uparrow$) simbolizam o tripleto.

1.1.3 Ordem de Ligação

A formação de ligações covalentes foi discutida na Aula 08, tendo sido apontado que os orbitais ligantes contribuem para a estabilização e o compartilhamento eletrônico (acúmulo de densidade na região internuclear), em oposição aos orbitais antiligantes. As configurações eletrônicas das moléculas de nitrogênio e oxigênio revelam que diferentes orbitais ligantes e antiligantes são ocupados. Como estimar a estabilidade das moléculas ou a estabilidade da ligação?

Em princípio, podemos calcular curvas de energia potencial, ao menos para moléculas diatômicas, que apresentam apenas uma coordenada vibracional. Uma alternativa significativamente mais simples é obter a *ordem de ligação* (L) definida como

$$L = \frac{1}{2}(N - N^*), \quad (3)$$

onde N e N^* denotam o número de elétrons que ocupam, respectivamente, orbitais moleculares ligantes e antiligantes. Para a molécula de hidrogênio, cuja configuração eletrônica é $1\sigma_g^2$, temos $L = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$, caracterizando uma *ligação simples*, usualmente indicada na forma H–H. No caso da molécula O_2 , para a qual $L = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$, temos uma *ligação dupla*, O=O. Por sua vez, a molécula de N_2 apresenta *ligação tripla*, $N\equiv N$, pois $L = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$.

Chegaríamos ao mesmo resultado, ligações simples, dupla e tripla para H_2 , O_2 e N_2 , calculando a diferença entre o número de orbitais ligantes e antiligantes ocupados em cada sistema. A vantagem de contabilizar elétrons diz respeito à ocupação parcial, que pode contribuir com valores fracionários para a ordem de ligação. Por exemplo, o íon H_2^+ tem ligação $1/2$, pois $L = \frac{1}{2}(1 - 0) = \frac{1}{2}$. Em geral, maiores ordens de ligação indicam ligações mais estáveis, apresentando maiores energias de ligação e menores *comprimentos de ligação* (distâncias internucleares de equilíbrio). Esse fato é evidente na comparação entre as curvas de energia potencial de H_2^+ e H_2 , mostradas na Fig. 5 do texto-base da Aula 08.

1.2 Moléculas Diatômicas Heteronucleares

Moléculas diatômicas heteronucleares são formadas pela ligação de átomos distintos, tais como CO, NO ou HCl. Nesses sistemas, a densidade eletrônica é caracterizada pelo compartilhamento assimétrico, originando cargas parciais e momentos de dipolo. Ainda

podemos entender a formação de ligações covalentes nos termos discutidos anteriormente, mas o compartilhamento é assimétrico, isto é, a densidade eletrônica dos orbitais ligantes privilegia o átomo mais *eletronegativo*. Embora não venhamos a abordar a eletronegatividade (χ) em detalhe, uma das definições usuais, proposta por Mulliken, é $\chi = \frac{1}{2}(I + E_a)$. O potencial de ionização, I , é a energia necessária para remover um elétron do átomo, formando um íon positivo, $I = (E_{A^+} - E_A)$, onde E_A e E_{A^+} são as energias do átomo neutro e do cátion. A afinidade eletrônica diz respeito à estabilidade da forma neutra em relação ao íon negativo, $E_a = (E_A - E_{A^-})$. Temos assim uma medida da propensão dos átomos a atrair elétrons. Quanto maior a energia necessária para remover um elétron do átomo neutro, e quanto mais estável for o ânion em relação à forma neutra, maior a eletronegatividade.

Para moléculas heteronucleares, o determinante secular, escrito na notação de eq. (1), assume a forma

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0, \quad (4)$$

pois os elementos diagonais da Hamiltoniana, $H_{AA} = \alpha_A$ e $H_{BB} = \alpha_B$, relacionados aos orbitais centrados em cada núcleo, são distintos. Admitindo $\alpha_A > \alpha_B$, sem perda de generalidade, e impondo as aproximações

$$S \approx 0 \quad \text{e} \quad \beta^2 \ll (\alpha_A - \alpha_B), \quad (5)$$

que caracterizam *interferência fraca*, obteremos

$$E_{\text{lig}} \approx \alpha_B - \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)} \quad \text{e} \quad E_{\text{ant}} \approx \alpha_A + \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)}, \quad (6)$$

onde E_{lig} e E_{ant} são as energias dos orbitais ligante e antiligante. Apesar das aproximações utilizadas, o resultado revela duas informações interessantes. A estabilização do orbital ligante, bem como a desestabilização do antiligante, será favorecida por elementos diagonais próximos, $\alpha_A \approx \alpha_B$. Além disso, a energia do orbital ligante será mais próxima ao menor dos elementos diagonais (α_B), enquanto a energia do orbital antiligante será mais próxima ao maior (α_A).

1.2.1 Molécula de Ácido Fluorídrico (HF)

Para ilustrar as propriedades das moléculas diatômica heteronucleares, tomaremos como exemplo o ácido fluorídrico, HF. Iremos, uma vez mais, admitir átomos dispostos ao longo do eixo z , e rememorar as configurações atômicas do hidrogênio ($Z = 1$), $1s^1$, e do flúor ($Z = 9$), $[\text{He}]2s^22p^5$. De acordo com a Teoria do Orbital Molecular, haverá quatro orbitais atômicos disponíveis à formação de ligações, $1s$ do hidrogênio, além de $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do flúor. Nesse caso, combinaremos orbitais atômicos de tipos distintos. Como o hidrogênio só pode formar uma ligação σ , argumentos de simetria descartam combinações com os orbitais atômicos $2p_x$ e $2p_y$ do flúor, perpendiculares ao eixo da ligação. Considerando o limite de baixa interferência dado em (5), os elementos diagonais em (6) podem ser aproximados pelas energias dos orbitais atômicos. Cálculos sofisticados apontam -40.2 eV e -18.6 eV para os orbitais $2s$ e $2p$ do flúor. Sendo -13.6 eV a energia do orbital $1s$ do hidrogênio, a maior contribuição para a estabilização virá do orbital $2p_z$, com energia significativamente mais próxima, de acordo com (6). Assim, é suficiente considerar apenas a combinação dos orbitais ϕ_A^{1s} e $\phi_B^{2p_z}$, e aproximar os elementos diagonais da Hamiltoniana pelas energias dos orbitais, $\alpha_A \approx -13.6$ eV e $\alpha_B \approx -18.6$ eV. Além disso, $\beta \approx -1.0$ eV é um valor razoável para o elemento de matriz não diagonal (indicado por

cálculos precisos). Ainda na aproximação de interferência fraca, os orbitais moleculares são dados por

$$\psi_{\text{lig}} \approx \frac{1}{\sqrt{1+\xi^2}}(\xi\phi_A^{1s} + \phi_B^{2p_z}) \quad \text{e} \quad \psi_{\text{ant}} \approx \frac{1}{\sqrt{1+\xi^2}}(\phi_A^{1s} - \xi\phi_B^{2p_z}), \quad (7)$$

com

$$\xi = \frac{|\beta|}{(\alpha_A - \alpha_B)} \approx 0.2. \quad (8)$$

Como ilustrado na Fig.5, os orbitais moleculares formados pela combinação de $1s$ (H) e $2p_z$ (F) têm simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação, sendo do tipo σ . Todavia, não há simetria de inversão bem definida, isto é, $\psi(-\mathbf{r}) \neq \psi(\mathbf{r})$ e $\psi(-\mathbf{r}) \neq -\psi(\mathbf{r})$, de forma que não podem ser classificados como g ou u . É usual, nesse caso, numerar os orbitais de cada tipo ($1\sigma, 2\sigma, \dots$, ou $1\pi, 2\pi, \dots$), indicando os orbitais antiligantes por asterisco. Empregando essa nomenclatura em (7), e substituindo (8),

$$\begin{aligned} \psi_{\text{lig}} = 1\sigma &\approx 0.20\phi_A^{1s} + 0.98\phi_B^{2p_z} \\ \psi_{\text{ant}} 2\sigma^* &\approx 0.98\phi_A^{1s} - 0.20\phi_B^{2p_z} \end{aligned} \quad (9)$$

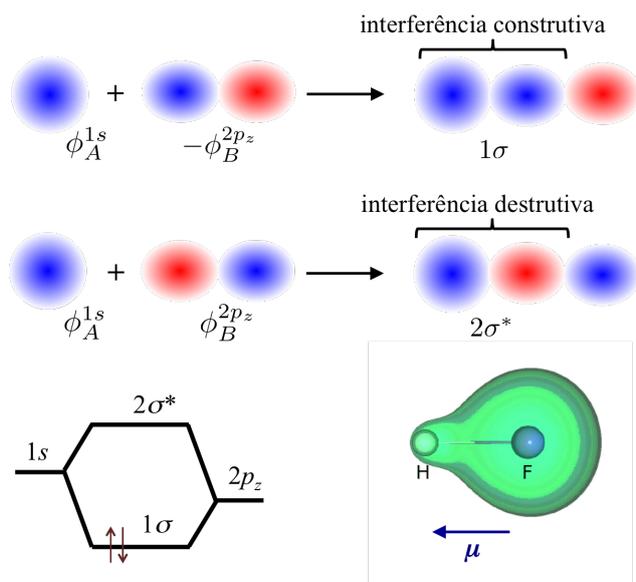


Figura 5: Combinação dos orbitais atômicos $1s$ do hidrogênio e $2p_z$ do flúor. Os painéis superiores mostram a construção dos orbitais 1σ (ligante) e $2\sigma^*$ (antiligante). A representação dos orbitais é esquemática, pois não leva em consideração os coeficientes de combinação linear dados em (9). O painel inferior mostra o diagrama de níveis de energia (esquerda) e a densidade eletrônica da molécula de HF (direita), obtida de todos os orbitais ocupados, calculados pelo método Hartree-Fock (isto é, os orbitais de caroço do átomo de flúor e o orbital molecular 1σ). O momento de dipolo elétrico da molécula (μ) também é indicado.

1.2.2 Cargas Parciais e Momento de Dipolo

Os átomos de hidrogênio e flúor, isoladamente, são neutros. Porém, a densidade eletrônica assimétrica do orbital 1σ , indicada pelos coeficientes de combinação linear em (9), confere *cargas parciais* aos átomos. No limite de interferência fraca, dado em (5), a projeção do orbital molecular 1σ sobre o átomo de hidrogênio, dada pelo produto escalar entre os orbitais, será

$$\int d^3\mathbf{r} \phi_A^{1s*}(\mathbf{r}) 1\sigma(\mathbf{r}) = c_A \int d^3\mathbf{r} |\phi_A^{1s}(\mathbf{r})|^2 + c_B \int d^3\mathbf{r} \phi_A^{1s}(\mathbf{r}) \phi_B^{2p_z}(\mathbf{r}) \approx c_A,$$

com expressão similar para a projeção sobre o átomo de flúor,

$$\int d^3\mathbf{r} \phi_A^{2p_z*}(\mathbf{r}) 1\sigma(\mathbf{r}) \approx c_B.$$

Caso o orbital 1σ tenha ocupação simples, as probabilidades de encontrar o elétron na vizinhança dos átomos de hidrogênio e flúor serão $|c_A|^2$ e $|c_B|^2$, respectivamente, na aproximação considerada. Entendendo que cada átomo “cede” um elétron à formação da ligação, o átomo de hidrogênio irá “recuperar” $2|c_A|^2$ elétrons, e o de flúor $2|c_B|^2$ elétrons do orbital ligante 1σ duplamente ocupado. Em outras palavras, se denotarmos por $-q_{\text{ele}}$ a carga do elétron, cada átomo adquire carga $+q_{\text{ele}}$ ao ceder um elétron, recuperando a carga $-q_{\text{ele}}|c_i|^2$, com $i = A, B$. Portanto, é razoável expressar as cargas atômicas na molécula de HF na forma

$$\begin{aligned} q_{\text{H}} &\approx (1 - 2|c_A|^2) q_{\text{ele}} = +0.92 q_{\text{ele}} \\ q_{\text{F}} &\approx (1 - 2|c_B|^2) q_{\text{ele}} = -0.92 q_{\text{ele}} \end{aligned} \quad , \quad (10)$$

onde se utilizou (9). Embora a molécula seja neutra, os átomos adquirem *cargas parciais* $\pm 0.92 q_{\text{ele}}$, caracterizando uma ligação polar. O momento de dipolo de moléculas diatômicas heteronucleares é dado por

$$\boldsymbol{\mu} = q R_{\text{eq}} \hat{\mathbf{d}} \quad , \quad (11)$$

onde q é o módulo das cargas parciais, R_{eq} é a distância internuclear de equilíbrio, e $\hat{\mathbf{d}}$ é um vetor unitário paralelo ao eixo da ligação, apontando para o átomo com carga parcial positiva, por convenção.