

Teoria do orbital molecular: Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

É possível interpretar essas densidades de probabilidade a partir do conhecimento dos orbitais atômicos (digamos, do átomo de Hidrogênio)?

Em muitos casos, sim, isso é válido. Por exemplo:

Molécula H_2^+ $\Psi_{1\sigma}(\vec{r}), \Psi_{2\sigma}(\vec{r}) \leftarrow$ orbitais moleculares. (1 elétron)

$$\Phi_{1s}^{(A)}(\vec{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_0} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi_{1s}(\vec{r}_A) \\ \Phi_{1s}(\vec{r}_B) \end{array} \right. \leftarrow \text{orbitais atômicos (1s) centrados nos prótons A e B}$$

$H \rightarrow Z=1$

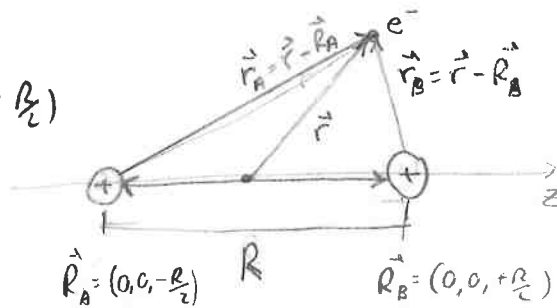
Coordenadas prótons: $\vec{R}_A = (0, 0, +R/2); \vec{R}_B = (0, 0, -R/2)$

elétron: \vec{r}

$$\vec{r}_\alpha \equiv \vec{r} - \vec{R}_\alpha$$

$$H_{el}^{(R)} = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_B|}$$

$$H_M = H_{el}^{(R)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$



$$|\Psi\rangle = C_A |\phi_A\rangle + C_B |\phi_B\rangle$$

LCAO: Partimos da seguinte forma p/ $\Psi(\vec{r})$:

$$\Psi(\vec{r}) = C_A \Phi_{1s}(\vec{r}_A) + C_B \Phi_{1s}(\vec{r}_B)$$

$$(\Psi^*) = C_A \Phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) + C_B \Phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B)$$

Método Variacional: queremos encontrar C_1 e C_2 que minimizem a energia:

$$E(C_A, C_B) = \frac{\langle \Psi | H_M | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

onde: $\langle \Psi | \Psi \rangle = |C_A|^2 + |C_B|^2 + C_A^* C_B \langle \phi_A | \phi_B \rangle + C_B^* C_A \langle \phi_B | \phi_A \rangle$

$$e \langle \phi_A | \phi_B \rangle = \int d^3\vec{r} \Phi_{1s}^*(\vec{r} - \vec{R}_A) \Phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B)$$

integral de sobreposição

$$\langle \Psi | H_M | \Psi \rangle = |C_A|^2 \langle \phi_A | H_M | \phi_A \rangle + |C_B|^2 \langle \phi_B | H_M | \phi_B \rangle + C_A^* C_B \langle \phi_A | H_M | \phi_B \rangle + C_B^* C_A \langle \phi_B | H_M | \phi_A \rangle$$

$$\equiv |C_A|^2 H_{AA} + |C_B|^2 H_{BB} + C_A^* C_B H_{AB} + C_B^* C_A H_{BA} \quad (H_{BA}^* = H_{AB})$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = |C_A|^2 + |C_B|^2 + C_A^* C_B S_{AB} + C_B^* C_A S_{BA} \quad (S_{BA}^* = S_{AB})$$

Para minimizar a energia, imponha:

$$\frac{\partial E}{\partial C_A^*} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial E}{\partial C_B^*} = 0 \quad (\text{para obter expressão em } C_A, C_B)$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_A^*} = \frac{\frac{\partial}{\partial C_A^*} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle - \frac{\partial}{\partial C_A^*} \langle \Psi | \Psi \rangle \langle \Psi | H | \Psi \rangle}{(\langle \Psi | \Psi \rangle C_A^*)^2} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\partial C_A^*} = \frac{\partial \langle \Psi | \Psi \rangle}{\partial C_A^*} \cdot \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0$$

$$\Rightarrow C_A H_{AA} + C_B H_{AB} = (C_A + C_B S_{AB}) E(C_A, C_B) \Rightarrow \begin{cases} C_A (H_{AA} - E(C_A, C_B)) + C_B (H_{AB} - S_{AB} E(C_A, C_B)) = 0 \\ C_B (H_{BB} - E(C_A, C_B)) + C_A (H_{BA} - S_{BA} E(C_A, C_B)) = 0 \end{cases}$$

Da outra equação, obtenha algo similar \rightarrow (troca $1 \leftrightarrow 2$)

ou seja, temos um sistema de equações, do tipo:

$$\begin{cases} (H_{AA} - E) C_A + (H_{AB} - S_{AB} E) C_B = 0 \\ (H_{BA} - S_{BA} E) C_A + (H_{BB} - E) C_B = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - S_{AB} E \\ H_{BA} - S_{BA} E & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

Agora, para o caso $\phi_{1s}(\vec{r}_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_A/a_0}$, os elementos se simplificam:

$$\begin{cases} H_{AA} = \int \frac{d^3 r}{\pi a_0^3} e^{-|\vec{r} + \frac{R}{2} \hat{z}|} \hat{H}_M e^{-|\vec{r} + \frac{R}{2} \hat{z}|} = \underline{H_{BB}} = H_{AA} \\ S_{AB} = \int \frac{d^3 r}{\pi a_0^3} e^{-|\vec{r} + \frac{R}{2} \hat{z}|} e^{-|\vec{r} - \frac{R}{2} \hat{z}|} = S_{BA} \equiv S \\ H_{AB} = \int \frac{d^3 r}{\pi a_0^3} e^{-|\vec{r} + \frac{R}{2} \hat{z}|} \hat{H}_M e^{-|\vec{r} - \frac{R}{2} \hat{z}|} = \underline{H_{BA}} \end{cases}$$

Logo, o determinante fica na forma:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{AA} - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - ES)^2 = 0$$

$$\dots \quad H_{AA} - E = \pm H_{AB} - ES \Rightarrow \boxed{E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{(1 \pm S)}}$$

Para $E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{(1+S)}$ obtenem $C_A = +C_B$ e, normalizando, $C_A^2 = \frac{1}{2(1+S)}$

$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \Rightarrow (2C_A^2 + 2SC_A^2) = 1$

\Rightarrow

Para $E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{(1-S)}$ obtenem $C_A = -C_B$ e, normalizando, $C_A^2 = \frac{1}{2(1-S)}$

$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \Rightarrow (2C_A^2 - 2SC_A^2) = 1$

Logo, obtenem

$$\Psi_+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi(\vec{r}_A) + \phi(\vec{r}_B)) \quad E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{(1+S)}$$

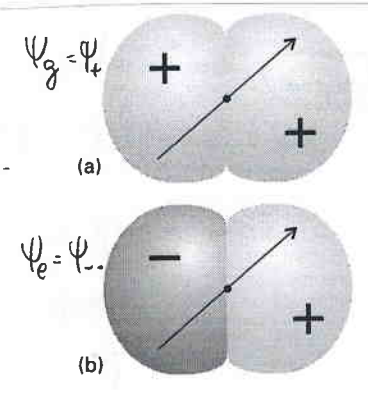
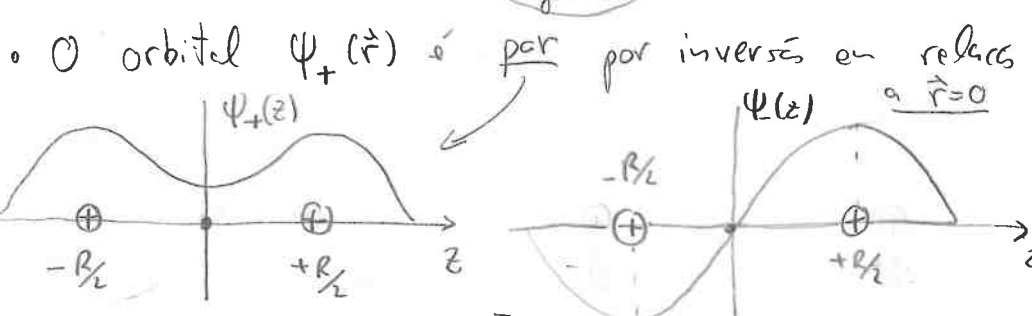
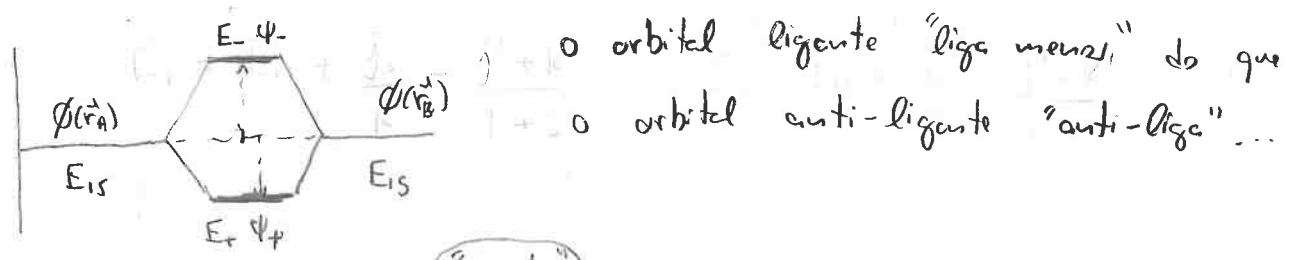
$$\Psi_-(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\phi(\vec{r}_A) - \phi(\vec{r}_B)) \quad E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{(1-S)}$$

Pergunta: $E_+ < E_-$ ou o contrário ?? De fato, mostra-se que $E_+ < E_-$ (Lista)

$\Rightarrow \Psi_+(\vec{r})$ é o estado fundamental de acordo com LCAO

Nota: • $\Psi_+(\vec{r})$ tem a característica "ligante". Note que $\Psi_-(\vec{r}) = 0$ em todos os pontos $\phi(\vec{r}_1) = \phi(\vec{r}_2) \Rightarrow \Psi_-(\vec{r}) = 0$ se $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$!

• Mostra-se (vide Lista) que $|E_- - E_{1s}| > |E_+ - E_{1s}|$, ou seja:



Já: $\Psi_-(\vec{r})$ é ímpar (ungerade), favorecendo a dissociação