



Universidade Federal do ABC

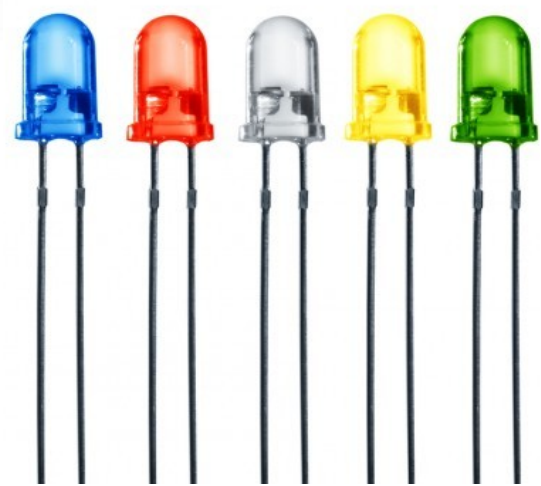
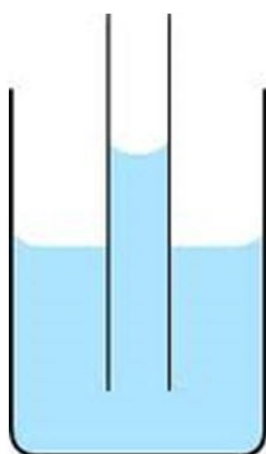
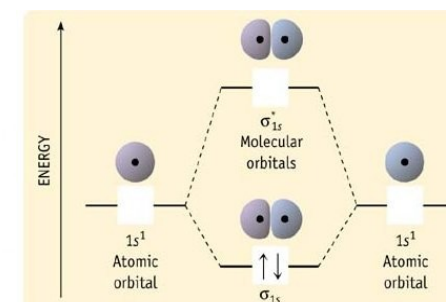
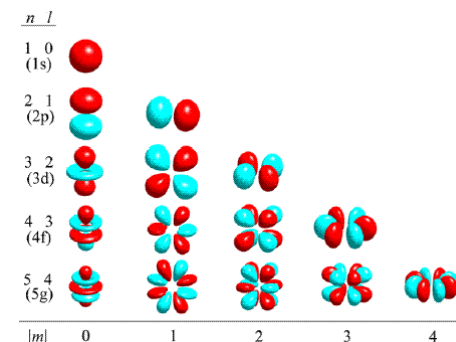
Interações Atômicas e Moleculares

6. O Princípio Variacional

Prof. Pieter Westera

pieter.westera@ufabc.edu.br

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/IAM.html>



O Princípio Variacional

Na aula anterior, tratando de moléculas diatômicas **homonucleares**, aproveitamos argumentos de **simetria**, para postular

$$c_A = \pm c_B \quad (\text{ou } c_1 = \pm c_2)$$

O que fazer, quando não temos este tipo de conhecimento prévia, por exemplo em moléculas **heteronucleares**?

Um método para achar os pesos c_i no caso geral se baseia no **princípio variacional**.

O Princípio Variacional

Princípio, naquele se baseia um método para achar as **combinações** de um conjunto de **funções de onda de base**, que melhor representam as funções de onda dos **orbitais moleculares** que se formam numa molécula:

Quando um jogo arbitrário de funções de onda é usado para **calcular a energia**, o valor calculado **nunca** é **menor** que a energia verdadeira.

Ou seja: A **melhor combinação** de funções de onda de base, $\psi = \sum_i c_i \chi_i$, é aquela com **menor energia** (mas achar o jogo de base certo nem sempre é fácil).

=> **variar** as **coeficientes** c_i das funções de onda χ_i até conseguir a **menor energia** $E(\psi = \sum_i c_i \chi_i)$.

=> $\partial E / \partial c_1 = 0$, $\partial E / \partial c_2 = 0$, ...

O Princípio Variacional

Para duas funções de base χ_A e χ_B , como em moléculas diatômicas, naquelas cada átomo contribui um orbital atômico, isto resulta em duas **equações seculares** (dedução 11.3 no Atkins, justificativa 14.3):

$$\begin{aligned}(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B &= 0 \\ (\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B &= 0, \text{ onde}\end{aligned}$$

$\alpha_A =$ **Integral de Coulomb**, a energia da função de onda χ_A ,

$$\alpha_A = \int \chi_A^* H_{op} \chi_A d\tau$$

$\alpha_B =$ **Integral de Coulomb** de χ_B , $\alpha_B = \int \chi_B^* H_{op} \chi_B d\tau$

$$E = \frac{\int \psi^* H_{op} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \text{energia total normalizada}$$

$S = \int \chi_B^* \chi_A d\tau = \int \chi_A^* \chi_B d\tau =$ **integral de sobreposição**

$\beta = \int \chi_B^* H_{op} \chi_A d\tau = \int \chi_A^* H_{op} \chi_B d\tau =$ **Integral de ressonância/troca**

= termo devido à energia do elétron, quando ele está na sobre/sub-densidade da sobreposição de χ_A e χ_B .

O Princípio Variacional

!!! As integrais de Coulomb e de ressonância/troca são definidas de maneira diferente que na aula anterior.

Na aula anterior, estas integrais continham apenas o termo $V_{\text{outro núcleo}}$, mas aqui se usa o hamiltoniano completo,

$$H_{\text{op}} = -\hbar^2/2m \cdot \nabla^2 + V_A + V_B$$

tal, que

$$\alpha_A = \int \chi_A^* V_B \chi_A d\tau + \int \chi_A^* H_A \chi_A d\tau = "J_A" + E_A,$$

$$\alpha_B = \int \chi_B^* V_A \chi_B d\tau + \int \chi_B^* H_B \chi_B d\tau = "J_B" + E_B$$

" J_A ": contribuição do núcleo B na energia potencial de χ_A ,
o J como definido na aula anterior

$$\beta = \int \chi_B^* V_B \chi_A d\tau + \int \chi_B^* H_A \chi_A d\tau = "K_A" + E_A S$$

$$= \int \chi_A^* V_A \chi_B d\tau + \int \chi_A^* H_B \chi_B d\tau = "K_B" + E_B S$$

" K_A ": atração do núcleo B no elétron quando ele está na sobre/sub-densidade da região da sobreposição,
o K como definido na aula anterior.

O Princípio Variacional

O sistema das duas equações seculares tem soluções c_A e c_B , se a **determinante secular** é zero:

$$\det \begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

! Em geral, esta equação tem **duas soluções** (equação quadrática), uma delas correspondendo à **energia mínima**, e a outra, à **energia máxima** (afinal, no máximo também temos $\partial E/\partial c_A = 0$, $\partial E/\partial c_B = 0$, ...).

A solução com energia máxima corresponde ao **orbital antiligante**.

O Princípio Variacional (Resumo)

Queremos **exprimir** as **funções de onda moleculares** como **combinações lineares** de 2 **funções de onda atômicas**:

$$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

=> determinar c_A e c_B

- calcular as integrais $\alpha_A = \int \chi_A^* H_{\text{op}} \chi_A d\tau =: H_{AA}$,

$$\alpha_B = \int \chi_B^* H_{\text{op}} \chi_B d\tau =: H_{BB},$$

$$\beta = \int \chi_A^* H_{\text{op}} \chi_B d\tau =: H_{AB} = \int \chi_B^* H_{\text{op}} \chi_A d\tau =: H_{BA} \text{ e}$$

$$S = \int \chi_A^* \chi_B d\tau =: S_{AB} = \int \chi_B^* \chi_A d\tau =: S_{BA}$$

- achar a energia E , para aquela a **determinante secular** é zero:

$$\det \begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0,$$

o que dá, em geral, duas soluções E_1 e E_2 (ou E_+ e E_-).

O Princípio Variacional (Resumo)

- usando estes valores de E , pode-se resolver as **equações seculares** para achar as coeficientes c_A e c_B :

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

=> duas soluções:

$$E_1, c_{1A} \text{ e } c_{1B}$$

$$E_2, c_{2A} \text{ e } c_{2B}$$

correspondendo aos **dois orbitais moleculares**.

A **energia** de cada solução também pode ser calculada usando

$$E = \frac{\int \psi^* H_{op} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (\text{ou } \int \psi^* H_{op} \psi d\tau, \text{ caso } \psi \text{ já é normalizada})$$

O Princípio Variacional

Dois Exemplos Simples: Moléculas Diatômicas Homonucleares

$$\alpha_A = \alpha_B =: \alpha$$

$$\Rightarrow \text{determinante secular: } (\alpha - E)(\alpha - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

as duas soluções são:

$$E_+ = (\alpha + \beta)/(1 + S), c_{A+} = 1/\sqrt{2(1+S)}, c_{B+} = c_{A+} \Rightarrow \psi_+ = (\chi_A + \chi_B)/\sqrt{2(1+S)}$$

$$E_- = (\alpha - \beta)/(1 - S), c_{A-} = 1/\sqrt{2(1-S)}, c_{B-} = -c_{A-} \Rightarrow \psi_- = (\chi_A - \chi_B)/\sqrt{2(1-S)}$$

que são os orbitais ligante (ψ_+) e antiligante (ψ_-) que conhecemos com suas energias correspondentes, mas agora ainda determinamos as constantes de normalização.

$$! E_+ < E_-$$

O Princípio Variacional

Dois Exemplos Simples: Moléculas Diatômicas Heteronucleares
Sem Sobreposição de Orbitais (aproximação frequentemente feita)

$$S = 0$$

escolhendo A e B tal, que $\alpha_B > \alpha_A$

$$\Rightarrow \text{determinante secular: } (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 = 0$$

Definindo o parâmetro **ângulo de mistura** $\zeta := \frac{1}{2} \tan^{-1} [2|\beta|/(\alpha_B - \alpha_A)]$

as duas soluções são:

$$E_+ = \alpha_A + \beta \tan \zeta, \quad \psi_+ = \cos \zeta \cdot \chi_A + \sin \zeta \cdot \chi_B$$

$$E_- = \alpha_B - \beta \tan \zeta, \quad \psi_- = -\sin \zeta \cdot \chi_A + \cos \zeta \cdot \chi_B$$

O Princípio Variacional

Dois Exemplos Simples: Moléculas Diatômicas Heteronucleares Sem Sobreposição de Orbitais

$$E_+ = \alpha_A + \beta \tan \zeta, \quad \psi_+ = \cos \zeta \cdot \chi_A + \text{sen } \zeta \cdot \chi_B$$
$$E_- = \alpha_B - \beta \tan \zeta, \quad \psi_- = -\text{sen } \zeta \cdot \chi_A + \cos \zeta \cdot \chi_B$$

Se os dois orbitais de base têm **energias comparáveis**, $\alpha_A \approx \alpha_B =: \alpha$:

$$\zeta \approx 1/4 \cdot \pi \Rightarrow E_{\pm} \approx \alpha \pm \beta, \quad \psi_{\pm} \approx 1/\sqrt{2} (\chi_B \pm \chi_A)$$

Os **orbitais moleculares** são **misturas** dos **orbitais atômicos**.

Se os dois orbitais de base têm **energias bem diferentes**, $|\alpha_B - \alpha_A|$ grande (em comparação a β):

$$\zeta \rightarrow 0 \Rightarrow E_+ \rightarrow \alpha_A, \quad \psi_+ \rightarrow \chi_A,$$
$$E_- \rightarrow \alpha_B, \quad \psi_- \rightarrow \chi_B$$

Os **orbitais moleculares** são praticamente os **orbitais atômicos** inalterados.

=> ligação praticamente **iônica**.

=> Só orbitais com **energias comparáveis** fazem **ligações**.

O Princípio Variacional: Notação Elegante

Olhando de novo para as **equações seculares** e substituindo os índices A e B por 1 e 2 e usando o índice i para a i -ésima solução ($i = 1, 2$):

$$(\alpha_1 - E)c_{i1} + (\beta - ES)c_{i2} = 0$$

$$(\beta - ES)c_{i1} + (\alpha_2 - E)c_{i2} = 0$$

Elas também podem ser escritas:

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Isto também explica, por que a determinante desta matriz, a **matriz secular**, deve ser zero para os valores certos de E .

O Princípio Variacional: Notação Elegante

Definindo as **matrizes hamiltoniana**:

$$H := \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}, \text{ onde } H_{ij} := \int \chi_i^* H_{\text{op}} \chi_j d\tau \Rightarrow H_{11} = \alpha_1, H_{22} = \alpha_2, \\ H_{12} = H_{21} = \beta$$

e **de sobreposição**:

$$S := \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}, \text{ onde } S_{ij} := \int \chi_i^* \chi_j d\tau \Rightarrow S_{11} = S_{22} = 1, S_{12} = S_{21} = S$$

e o **vetor** das **coeficientes** da ***i*-ésima solução**:

$$\mathbf{c}_i := \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \end{pmatrix}$$

As **equações seculares** para a ***i*-ésima solução** se tornam:

$$(H - E_i S) \cdot \mathbf{c}_i = 0,$$

e a condição da **determinante secular** para achar a **energia** desta **solução**:

$$\det (H - E_i S) = 0$$

O Princípio Variacional: Notação Elegante

Definindo ainda as **matrizes** das **coeficientes** das **soluções**:

$$C := (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} \\ c_{12} & c_{22} \end{pmatrix} \quad ! \text{ o elemento } 1,2 \text{ desta matriz é } c_{21}, \text{ e vice-versa.}$$

e das **energias** das **soluções**:

$$E := \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

As **equações seculares** se tornam:

$$HC - SCE = 0, \text{ ou } HC = SCE, \text{ ou } C^{-1}S^{-1}HC = E$$

=> O problema vira um problema de **diagonalização** da matriz $S^{-1}H$, onde a **matriz** que **realiza** a **diagonalização** é justamente C , a matriz que contém as **coeficientes** das **soluções**, e a **matriz diagonal** encontrada E contém as **energias**.

Pode ser resolvido usando métodos computacionais de diagonalização de matrizes.

O Princípio Variacional

Resumo: Moléculas Diatômicas

Queremos achar as (duas) combinações de duas funções de onda atômicas χ_1 e χ_2 , $\psi = \sum_{i=1,2} c_i \chi_i$, que representam as funções de onda dos orbitais moleculares e as energias correspondentes
=> queremos determinar os dois jogos de c_1, c_2 e E ,

$$c_{11}, c_{12} \text{ e } E_1 \text{ e } c_{21}, c_{22} \text{ e } E_2.$$

Uma das soluções representará o orbital molecular ligante, e uma, o orbital antiligante.

Como fazer?

O Princípio Variacional

Definir as **matrizes hamiltoniana**:

$$H := \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}, \text{ onde } H_{ij} := \int \chi_i^* H_{\text{op}} \chi_j d\tau \Rightarrow \begin{aligned} H_{11} &= \alpha_1, & H_{22} &= \alpha_2, \\ H_{12} &= H_{21} & &= \beta \end{aligned}$$

e **de sobreposição**:

$$S := \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}, \text{ onde } S_{ij} := \int \chi_i^* \chi_j d\tau \Rightarrow \begin{aligned} S_{11} &= S_{22} = 1, & S_{12} &= S_{21} = S \end{aligned}$$

Usar a condição da **determinante secular** para achar as **energias** das **soluções** (opcional, já que mais tarde acharemos as energias de qualquer jeito): $\det(H - ES) = 0$ (! Aqui, E é um escalar)

\Rightarrow 2 soluções, E_1 e E_2

Diagonalizar a matriz $S^{-1}H$: $C^{-1}S^{-1}HC = E$

A matriz C que **realiza a diagonalização**, contém nas colunas as

coeficientes das soluções, $C := (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} \\ c_{12} & c_{22} \end{pmatrix}$.

A **matriz diagonal** encontrada E contém as **energias**, $E = \text{diag}\{E_1, E_2\}$.

O Princípio Variacional

Moléculas Poliatômicas

Este método é fácil de **estender** para **moléculas poliatômicas**:
Supondo, que agora queremos achar as (N) **combinações** de N **orbitais atômicos** χ_i , $\psi = \sum_i c_i \chi_i$, que representam as **funções de onda** dos **orbitais moleculares** e as **energias correspondentes**

=> queremos determinar os N jogos de c_1, c_2, \dots, c_N e E ,

$$c_{11}, c_{12}, \dots, c_{1N} \text{ e } E_1 \text{ e } c_{21}, c_{22}, \dots, c_{2N} \text{ e } E_2, c_{N1}, c_{N2}, \dots, c_{NN} \text{ e } E_N.$$

=> Definir as **matrizes hamiltoniana**:

$$H := \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ H_{N1} & \dots & \dots & H_{NN} \end{pmatrix}, \text{ onde } H_{ij} := \int \chi_i^* H_{\text{op}} \chi_j d\tau \Rightarrow H_{ii} = \alpha_i$$

e **de sobreposição**:

$$S := \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1N} \\ S_{21} & S_{22} & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ S_{N1} & \dots & \dots & S_{NN} \end{pmatrix}, \text{ onde } S_{ij} := \int \chi_i^* \chi_j d\tau \Rightarrow S_{ii} = 1$$

O Princípio Variacional

Moléculas Poliatômicas

Opcional: Usar a condição da **determinante secular** para achar as **energias** das **soluções**: $\det (H - E S) = 0$

(! De novo, neste passo opcional, E é um escalar)

=> polinômio de N -ésimo grau => N soluções, E_1 e $E_2, \dots E_N$.

Diagonalizar a matriz $S^{-1}H$: $C^{-1}S^{-1}HC = E$

A matriz C que **realiza a diagonalização**, contém nas colunas as

coeficientes das **soluções**, $C := (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots \mathbf{c}_N) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & \dots & c_{N1} \\ c_{12} & c_{22} & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ c_{1N} & \dots & \dots & c_{NN} \end{pmatrix}$.

A **matriz diagonal** encontrada E contém as **energias**,

$$E = \text{diag}\{E_1, E_2, \dots E_N\}.$$

Pode ser resolvido usando métodos computacionais de diagonalização de matrizes, mas para grandes N se torna muito laborioso.

O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel

Já que, para grandes N , o método é muito laboroso, o que fazer?

Simplificar as **matrizes**, i. e. **zerar** e/ou **igualar** um monte de **elementos** das matrizes H e S usando **suposições simplificantes** e **informações** sobre **simetrias** da molécula

=> **Aproximações de Hückel** para moléculas do tipo “sequência de átomos de carbono com átomos de hidrogênio anexos”.
Exemplos: $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (acetileno/etino), $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (eteno), C_4H_6 (butadieno), C_4H_4 (ciclobutadieno), C_6H_6 (benzeno/benzol), e outras.

O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel

- Supor um “**esqueleto**” rígido de **ligações σ** que determina a **forma** geral da molécula e **resolver** o problema apenas para os **orbitais π** .
=> Levar em conta só **orbitais atômicos $C2p$** que **não** estão envolvidos nas **ligações σ** (**perpendiculares** às ligações σ).
- Supor, que as **sobreposições** entre os orbitais atômicos são **desprezíveis**: $S_{ij} = 0$ para $i \neq j$.
Já que $S_{ii} = 1$, temos, que S é a **matriz da identidade** $S = I = S^{-1}$.
=> A matriz a ser **diagonalizada**, $S^{-1}H$, é simplesmente **H** .

O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel

- Supor, que todos os **orbitais** de $C2p$ são iguais
=> **todos** os α_i ($= H_{ii} = \int \chi_i^* H_{op} \chi_i d\tau$) são **iguais** => $H_{ii} = \alpha = -10.7$ eV
- As **integrais de ressonância** H_{ij} ($= \int \chi_i^* H_{op} \chi_j d\tau$), $i \neq j$,
são $\beta = -2.4$ eV para **vizinhos** e **zero** para **não-vizinhos**.

=> Para uma cadeia de átomos de C (enumerados em sequência), a matriz hamiltoniana (que é a matriz a ser diagonalizada) é da

forma $H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & \\ \beta & \alpha & \beta & & 0 \\ & \beta & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & & & \ddots & \ddots & \beta \\ & & & & \beta & \alpha \end{pmatrix}$, relativamente fácil para diagonalizar.

São **simplificações severas**, mas dão **resultados razoáveis**.

O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel

Resultados:

Para moléculas tipo cadeia de N átomos de C, as energias das N soluções são

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos i\pi/(N+1), \quad i = 1, \dots, N$$

=> vão de um pouco mais que $\alpha + 2\beta$ a um pouco menos que $\alpha - 2\beta$.

e para moléculas cíclicas, i. e. anéis de N átomos de C, elas são

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos 2i\pi/N$$

=> também de $\alpha + 2\beta$ ($i = N$) a $\alpha - 2\beta$ (para $i = N/2$ caso $N =$ par, senão um pouco menos) mas com **níveis degenerados** (já que $E_i = E_{N-i}$).

O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel: Eteno, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

Já encontramos esta molécula na teoria da ligação de valência.

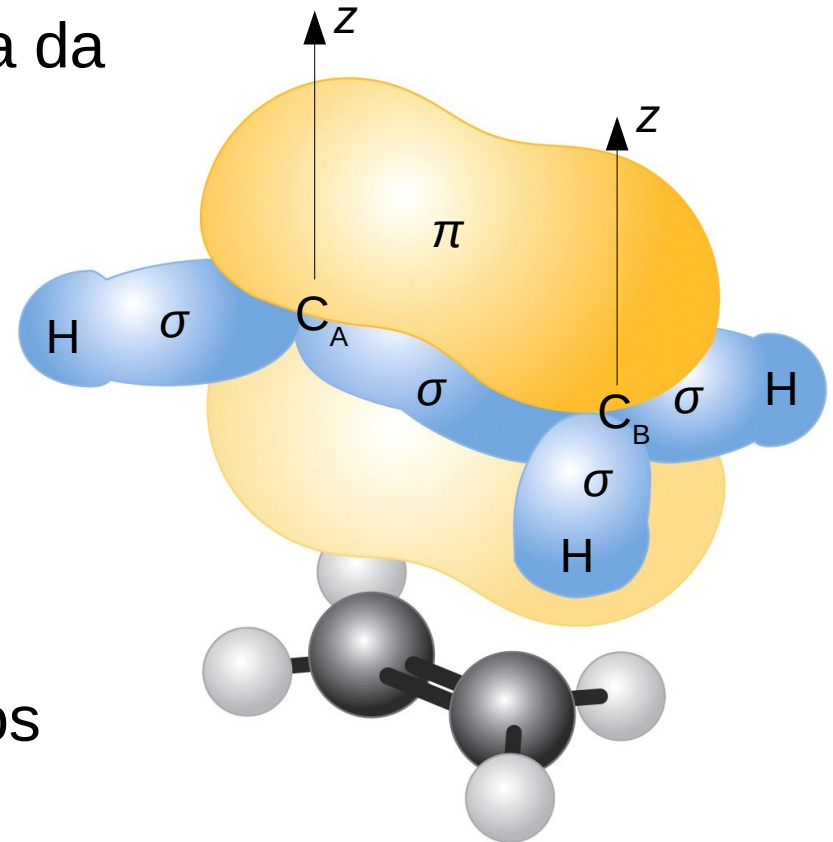
Hückel: **esqueleto rígido** das **ligações σ** (azul) no plano xy .

É a **ligação π** , composta de

$\text{C}2p_{zA} =: \chi_1$ e $\text{C}2p_{zB} =: \chi_2$,

$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$ ($N = 2$),

cujas propriedades (c_1 , c_2 e E) queremos determinar.



O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel: Eteno

=> resolver $C^{-1}HC = E$, onde $H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$

Formalmente igual à molécula diatômica homonuclear sem sobreposição:

$$E_{1,2} = E_{\pm} = \alpha \pm \beta,$$

de acordo com $E_i = \alpha + 2\beta \cos i\pi/(N+1)$

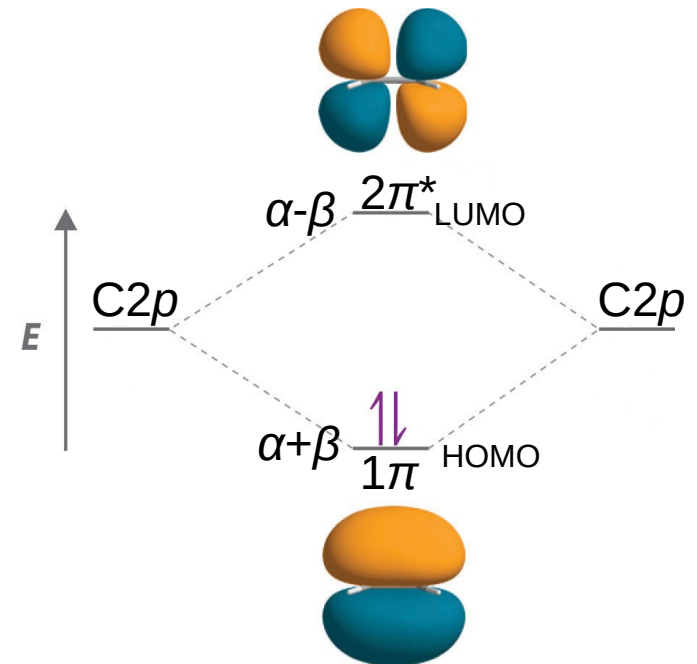
$$C = (\mathbf{c}_+, \mathbf{c}_-) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$E_+ = \alpha + \beta = \alpha - 2.4 \text{ eV}$, $c_{+1} = c_{+2}$ (orbital ligante 1π)

$E_- = \alpha - \beta = \alpha + 2.4 \text{ eV}$, $c_{-1} = -c_{-2}$ (orbital antiligante $2\pi^{(*)}$)

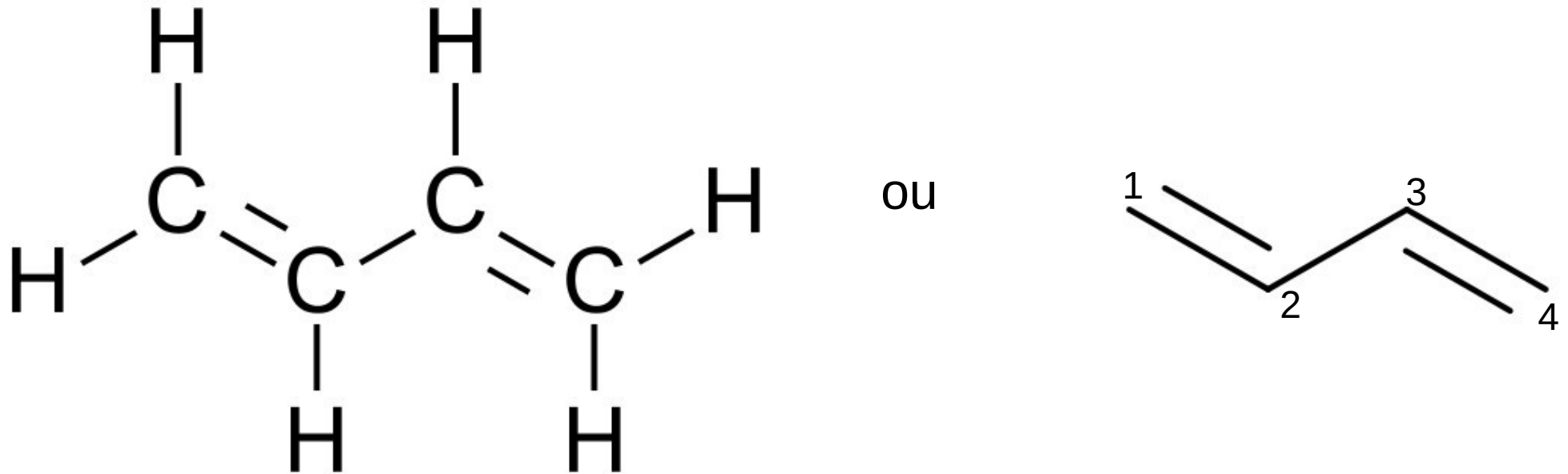
Os dois elétrons ocuparão o orbital ψ_- .

Energia de excitação (energia necessária para elevar um e⁻ do HOMO pro LUMO): $(\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = 4.8 \text{ eV}$



O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel : Butadieno (C_4H_6)



Estes diagramas sugerem que temos, além das ligações σ , **duas ligações π isoladas** (1-2 e 3-4), mas calcularemos **orbitais moleculares** (de natureza π), **abrangendo os 4 átomos de C**:

Estrutura rígida no plano xy , restam os **4 $C2p_z$** para formarem os **orbitais moleculares**.

$\Rightarrow N = 4, \chi_i := C2p_{zi}$

O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel: Butadieno

Matriz hamiltoniana: $H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$

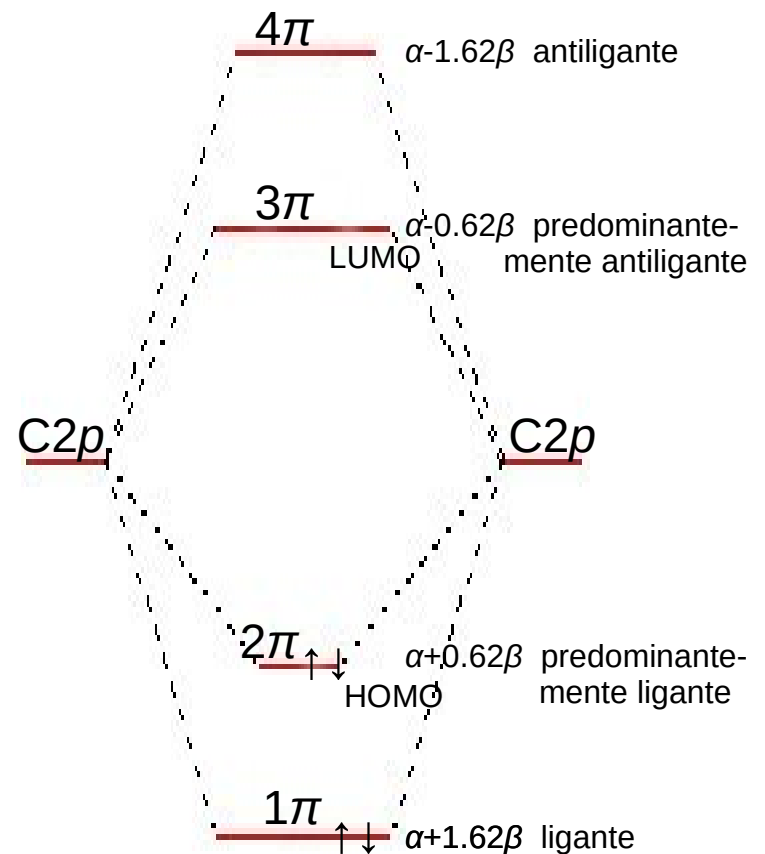
=> resolver $C^{-1}HC = E$

solução:

$$E = \begin{pmatrix} \alpha + 1.62\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + 0.62\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - 0.62\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - 1.62\beta \end{pmatrix}$$

$$= \text{diag}\{\alpha + 2\beta \cos 1/2/3/4 \cdot \pi/(4+1)\}$$

Configuração dos 4 elétrons: $1\pi^2 2\pi^2$



O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel: Butadieno

E a **aparência** dos orbitais?

$$C = (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{c}_3, \mathbf{c}_4) = \begin{pmatrix} 0.372 & 0.602 & 0.602 & -0.372 \\ 0.602 & 0.372 & -0.372 & 0.602 \\ 0.602 & -0.372 & -0.372 & -0.602 \\ 0.372 & -0.602 & 0.602 & 0.372 \\ 1\pi & 2\pi & 3\pi & 4\pi \end{pmatrix}$$

Energia total dos **elétrons π** (por molécula):

$$E_\pi = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$$

=> **Energia de formação da ligação π** :

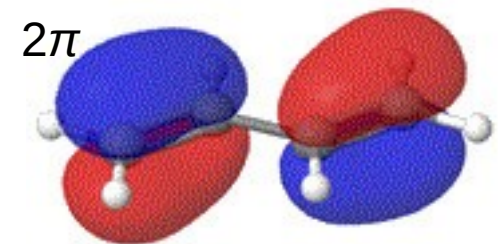
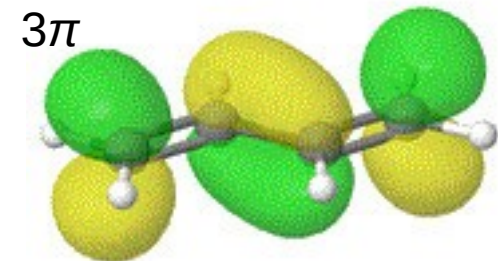
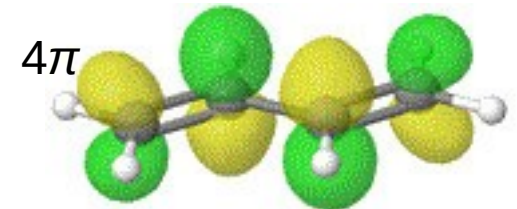
$$|E_\pi - 4\alpha| = |4.48\beta| = 10.8 \text{ eV}$$

Energia se fossem **2 ligações isoladas** (=> eteno):

$$4(\alpha + \beta) = 4\alpha + 4\beta$$

Energia ganha tendo **orbitais moleculares**, em lugar de **ligações individuais**, chamada **energia de deslocalização**:

$$(4\alpha + 4\beta) - (4\alpha + 4.48\beta) = -0.48\beta = 1.15 \text{ eV}$$



O Princípio Variacional

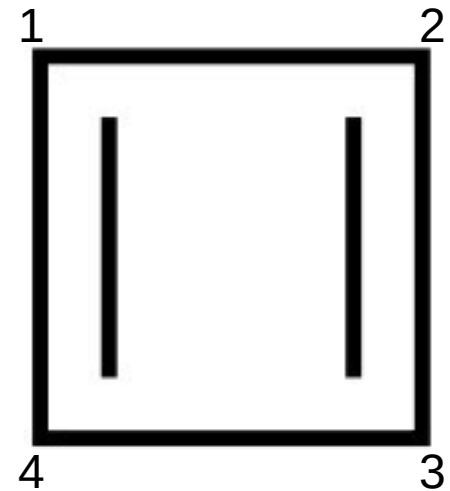
Aproximação de Hückel: Ciclobutadieno (C_4H_4)

Anel de 4 átomos de C, cada um com um H anexo.

Este diagrama sugere duas ligações π isoladas (2-3 e 4-1)

Além da estrutura rígida de ligações σ no plano xy , temos os 4 orbitais $C2p_z$ para formarem os orbitais moleculares:

$$\Rightarrow N = 4, \chi_i := C2p_{zi}$$



O Princípio Variacional

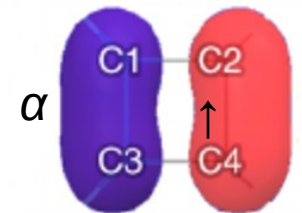
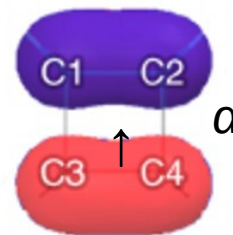
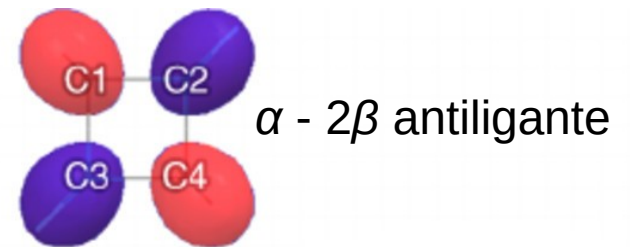
Aproximação de Hückel: Ciclobutadieno

Matriz hamiltoniana: $H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & \\ \beta & \alpha & \beta & \\ & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & & \beta & \alpha \end{pmatrix},$

já que agora o átomo 4 é **vizinho** do átomo 1.

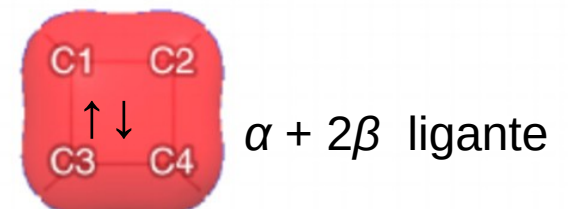
solução:

$$E = \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - 2\beta \end{pmatrix}$$



Degenerescência deste nível.

2 e⁻ no nível $\alpha + 2\beta$, 1 e⁻ em cada nível α .



$$\Rightarrow E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha) = 4\alpha + 4\beta$$

$$\Rightarrow \text{Energia de deslocalização: } 4(\alpha + \beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0$$

$E_{\pi}(\text{ciclobut.}) > E_{\pi}(\text{but.}) \Rightarrow$ ciclobutadieno **não** é muito **estável**.

O Princípio Variacional

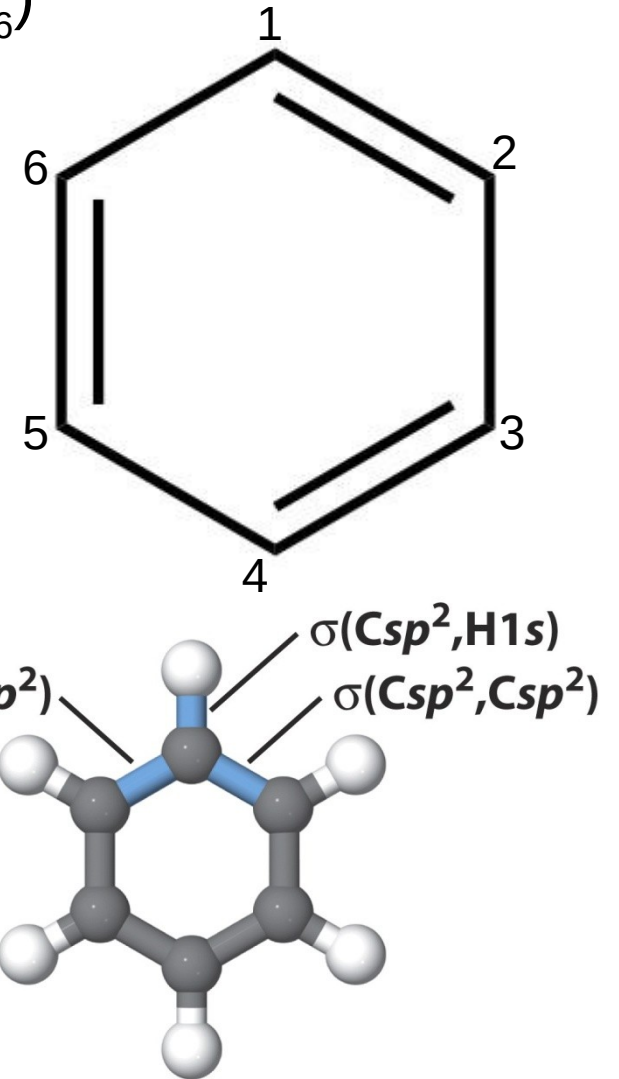
Aproximação de Hückel: Benzeno/Benzol (C_6H_6)

Anel de 6 átomos de C, cada um com um H anexo.

Este diagrama sugere **três ligações π isoladas** (1-2, 3-4 e 5-6)

Estrutura rígida de ligações σ no plano xy , **sem tensão**, já que o ângulo de 120° é “natural” na hibridização sp^2 .

Além deste estrutura temos os **6 orbitais $C2p_z$** para formarem os **orbitais moleculares**:
 $\Rightarrow N = 6, \chi_i := C2p_{z_i}$



O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel: Benzeno/Benzol

Matriz hamiltoniana: $H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & & \\ & \beta & \alpha & \beta & \\ & & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & & & \beta & \alpha \end{pmatrix},$

solução:

$$E = \text{diag}\left\{ \alpha + 2\beta, \alpha + \beta, \alpha + \beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta, \alpha - 2\beta \right\}$$

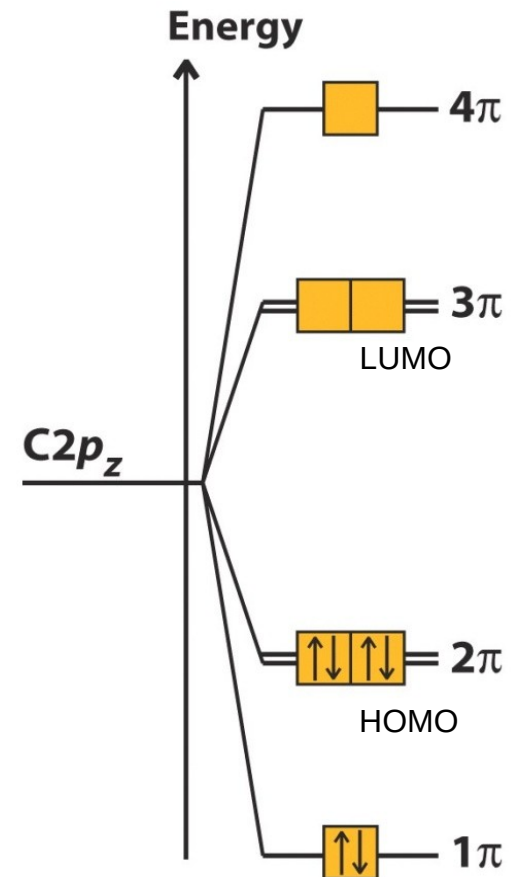
1π 2π 3π 4π

Degenerescência destes níveis.

2 e⁻ no nível $\alpha + 2\beta$, 4 e⁻ nos níveis $\alpha + \beta$.

$$\Rightarrow E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

\Rightarrow Energia de deslocalização: $6(\alpha + \beta) - (6\alpha + 8\beta) = -2\beta = 4.8 \text{ eV}$
 é **grande**, outro fator que **estabiliza** a **molécula** de **benzeno**
 (além do “esqueleto” sem tensão).

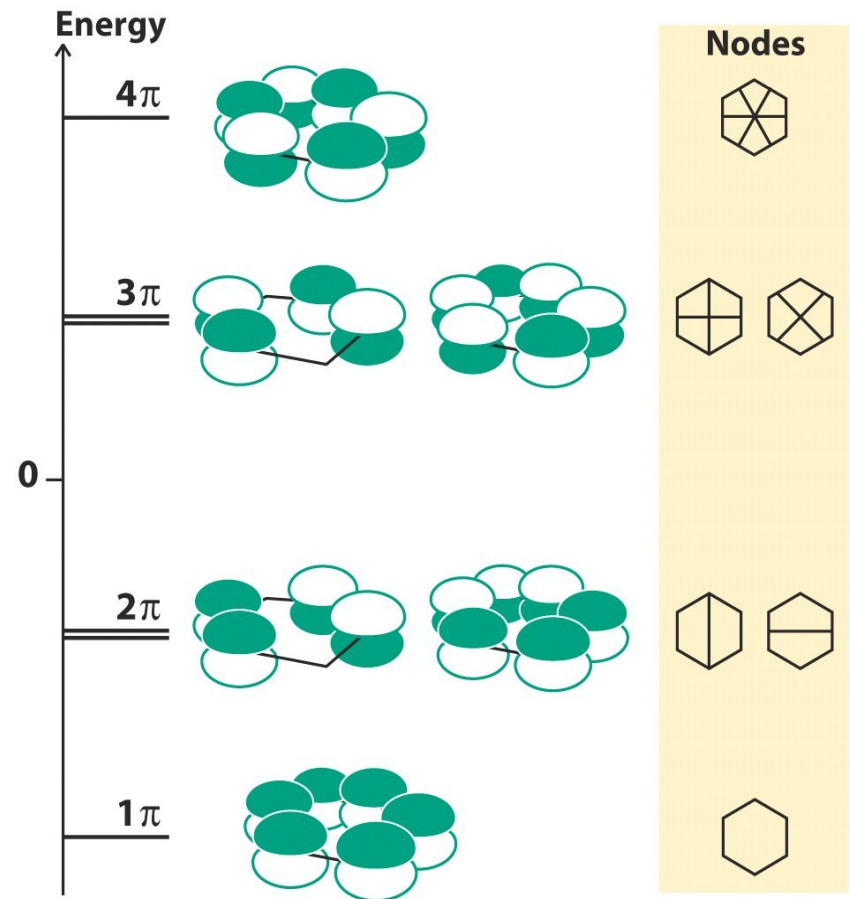
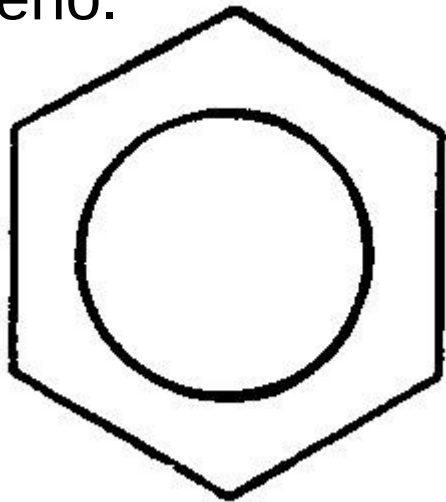


O Princípio Variacional

Aproximação de Hückel: Benzeno/Benzol

E a **aparência** dos orbitais?

Já que temos **orbitais moleculares** π ,
e **não 3 ligações** π **individuais**,
o diagrama aqui em baixo talvez
seja mais adequado para simbolizar
benzeno.





Universidade Federal do ABC

Interações Atômicas e Moleculares

FIM PRA HOJE

