



Aplicação de simetria para a visualização dos orbitais moleculares de moléculas pequenas e compostos de coordenação

Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Aula 1

Orbitais Moleculares da Água e o Método do Operador Projeção



11 a 15 de março de 2024

The noblest pleasure is the joy of understanding.

O mais nobre prazer é a alegria de compreender.

Leonardo da Vinci

Bibliografía básica de Simetria

- Cotton, F.A. *Chemical Applications of Group Theory*, 3a. ed., Wiley, 1990
- Kettle, S. F. A. *Symmetry and Structure - Readable Group Theory for Chemists*, 3a. ed., Wiley, 2007

Bibliografia

Simetria e Espectroscopia

- Harris, D.C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and Spectroscopy*, Oxford, 1978
- Orchin, M.; Jaffé, H.H. *Symmetry, Orbitals, and Spectra*, Wiley, 1971
- Tsukerblat, B.S. *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy. A Simple Guide to Advanced Usage*, Academic Press, 1994

Bibliografia

Simetria e Química Inorgânica

- Miessler, G.L.; Fischer, P.J.; Tarr, D.A. *Química Inorgânica*, 5a. ed., Pearson, 2014.
- Pfennig, B.W. *Principles of Inorganic Chemistry*, Wiley, 2015.
- Weller, M.T.; Overton, T.L.; Rourke, J.P.; Armstrong, F.A. *Química Inorgânica*, 6a. ed., Bookman, 2017.
- Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 3a ed., Wiley, 1994.

Bibliografia

Referências Adicionais

- Baibich, I.M.; Butler, I. S. A brief introduction to molecular orbital theory of simple polyatomic molecules for undergraduate chemistry students, *Quim. Nova* 35(7):1474-1476 (2012).
- Grushow, A. Is It Time To Retire the Hybrid Atomic Orbital? *J. Chem. Educ.* 88:860-862 (2011).
- Laing, M. No Rabbit Ears on Water. The Structure of the Water Molecule: What Should We Tell the Students. *J. Chem. Educ.* 64:124-128 (1987).

Site para visualização de operações de simetria

- <https://symotter.org/>

Aula, em espanhol, no YouTube, ensinando a visualizar as operações de simetria

- <https://www.youtube.com/watch?v=wmyreDZK3rg&t=383s>

Orbitais Moleculares

Neste curso, usaremos a simetria para:

1. construção qualitativa dos diagramas de energia dos orbitais moleculares.
2. construção do esboço tridimensional dos orbitais moleculares.

Isso será feito seguindo-se a **Teoria dos Orbitais Moleculares**, na qual o conceito de ligação química é bem diferente daquele empregado ao se usar estruturas de Lewis, o conceito de ressonância e os orbitais híbridos.

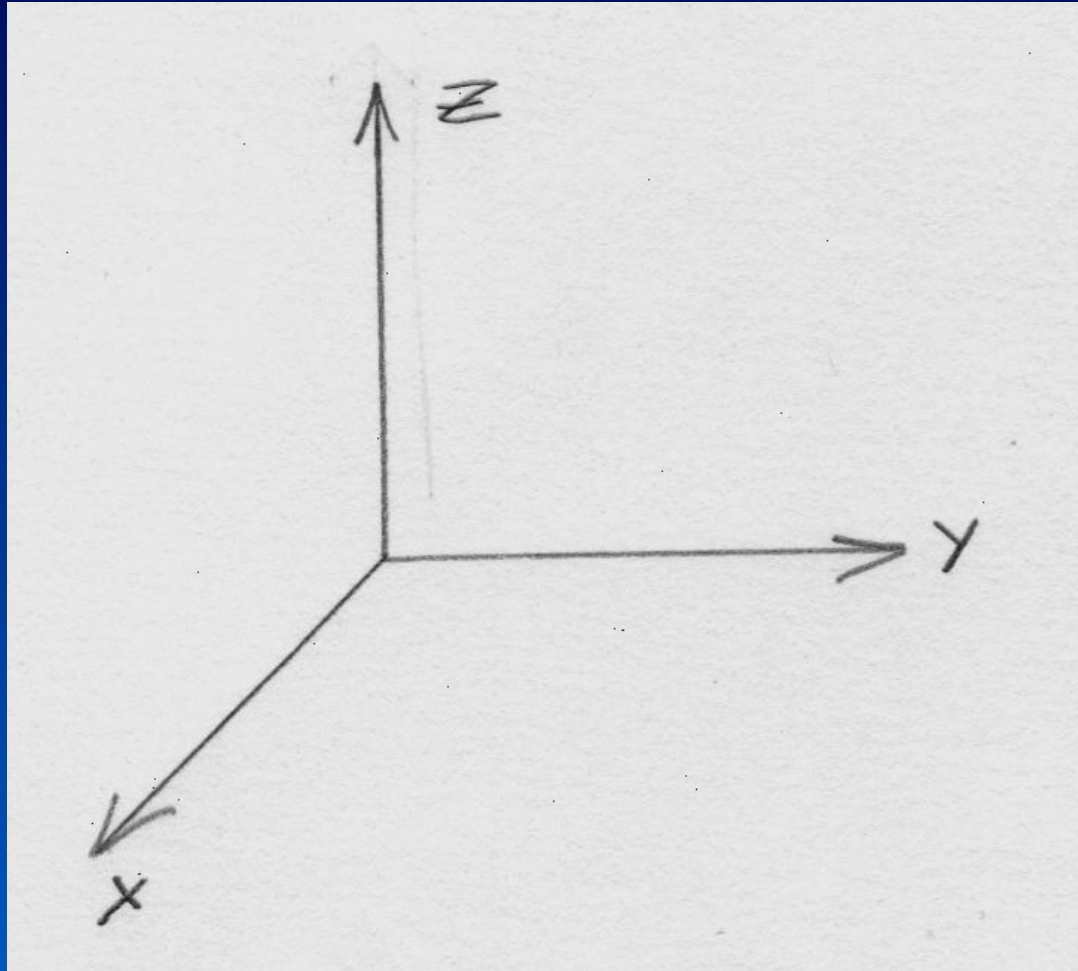
Etapas

- 1- Conhecimento prévio da geometria da molécula;
- 2- Identificação do grupo de pontos da molécula;
- 3- Identificação das representações irredutíveis às quais pertencem os orbitais atômicos do átomo central;
- 4- Identificação das representações irredutíveis às quais pertencem os orbitais atômicos dos átomos periféricos;
- 5- Montagem do diagrama de orbitais moleculares, pela combinação dos orbitais que pertencem às mesmas representações irredutíveis;
- 6- Confecção do esboço tridimensional dos orbitais moleculares pela combinação das regiões de mesma fase matemática.

Água - C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma'_v^{(yz)}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

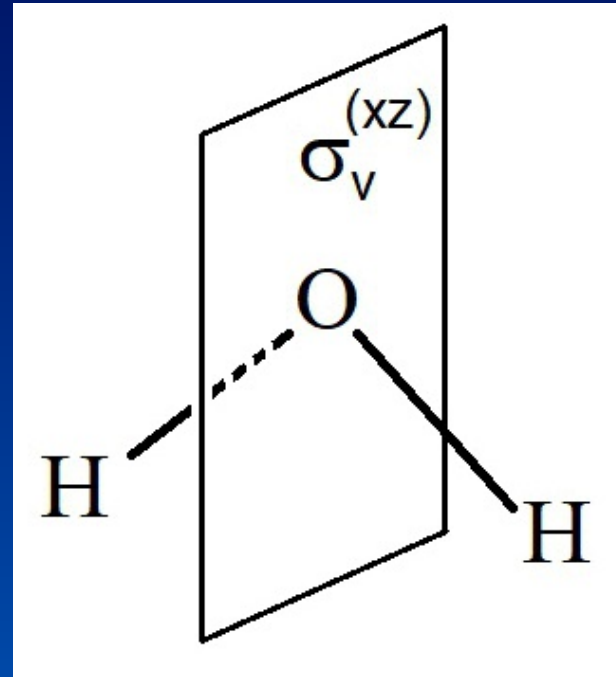
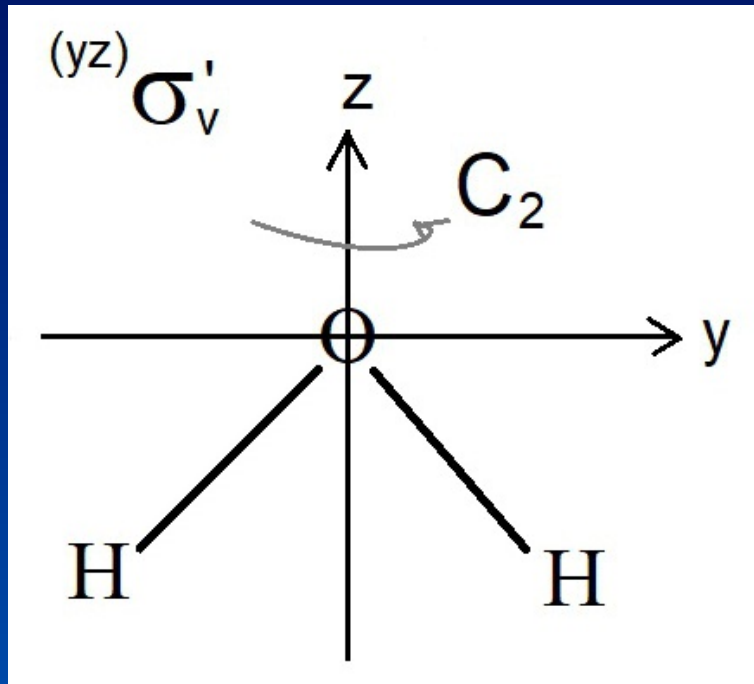
Convenção dos eixos



Convenção dos eixos

- 1- O eixo z é sempre vertical
- 2- O eixo z é sempre o eixo de rotação de maior ordem
- 3- O eixo x é perpendicular ao plano da molécula
 - 3.1- O eixo x passa pelo maior número de átomos
 - 3.2- O eixo x pertence a um plano que contém o maior número de átomos.

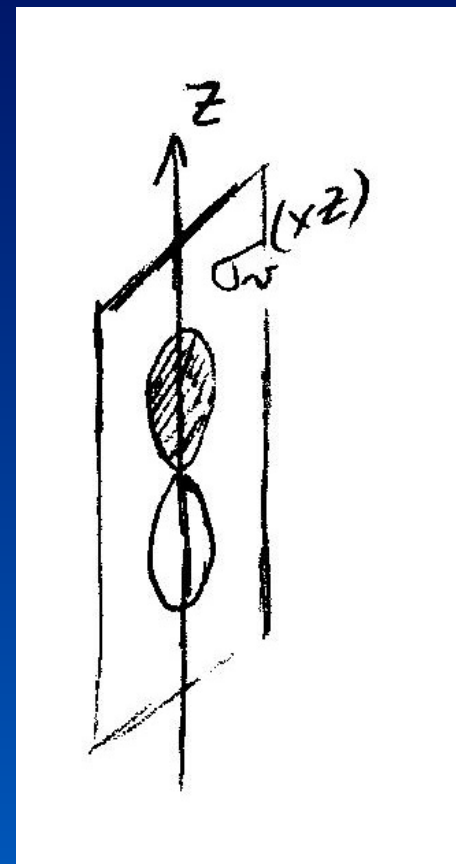
Água - C_{2v}



Água - C_{2v}

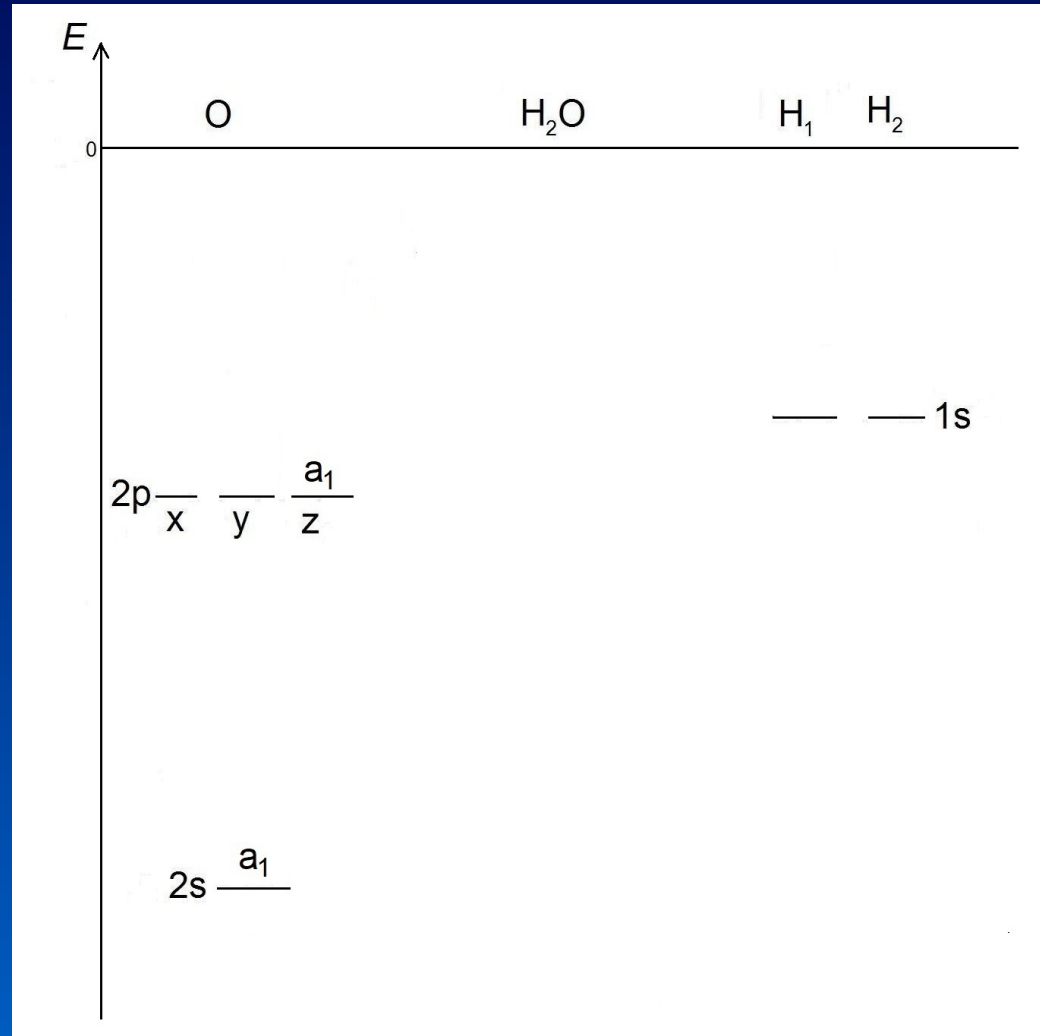
Classificando os orbitais $2s$ e $2p_z$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma'_v^{(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	
<hr/>					
$2s$	1	1	1	1	A_1
$2p_z$	1	1	1	1	A_1



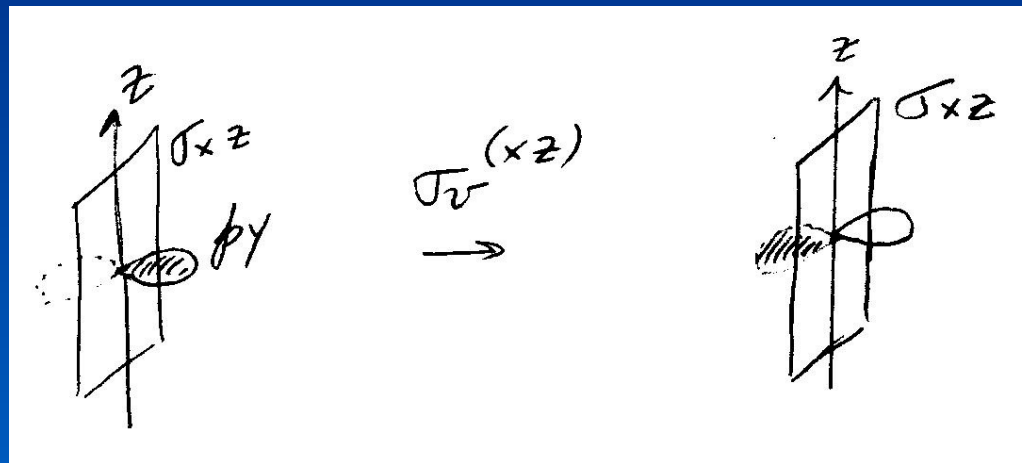
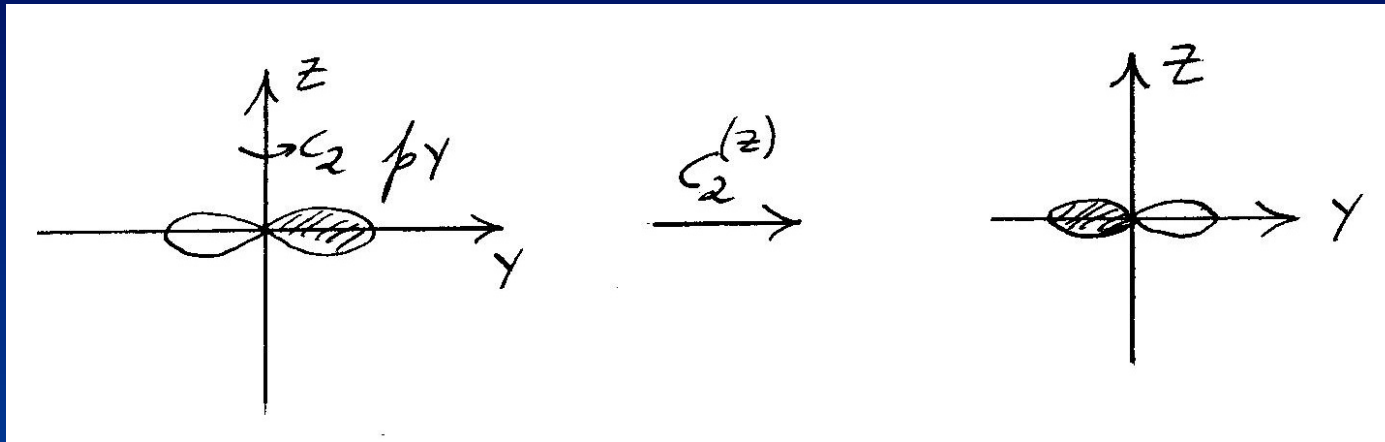
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



Água - C_{2v}

Classificando o orbital $2p_y$



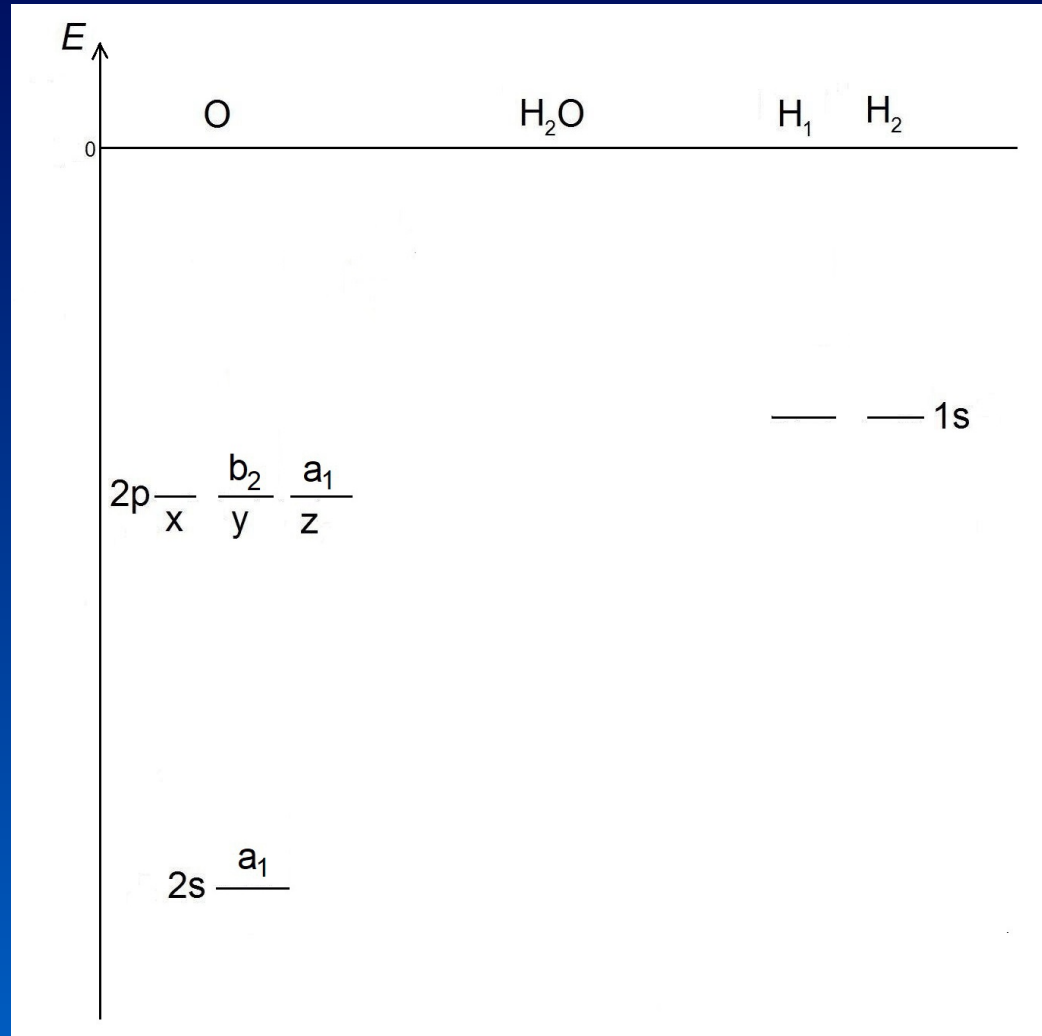
Água - C_{2v}

Classificando o orbital $2p_y$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma'_v^{(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	
<hr/>					
2s	1	1	1	1	A_1
$2p_z$	1	1	1	1	A_1
$2p_y$	1	-1	-1	1	B_2

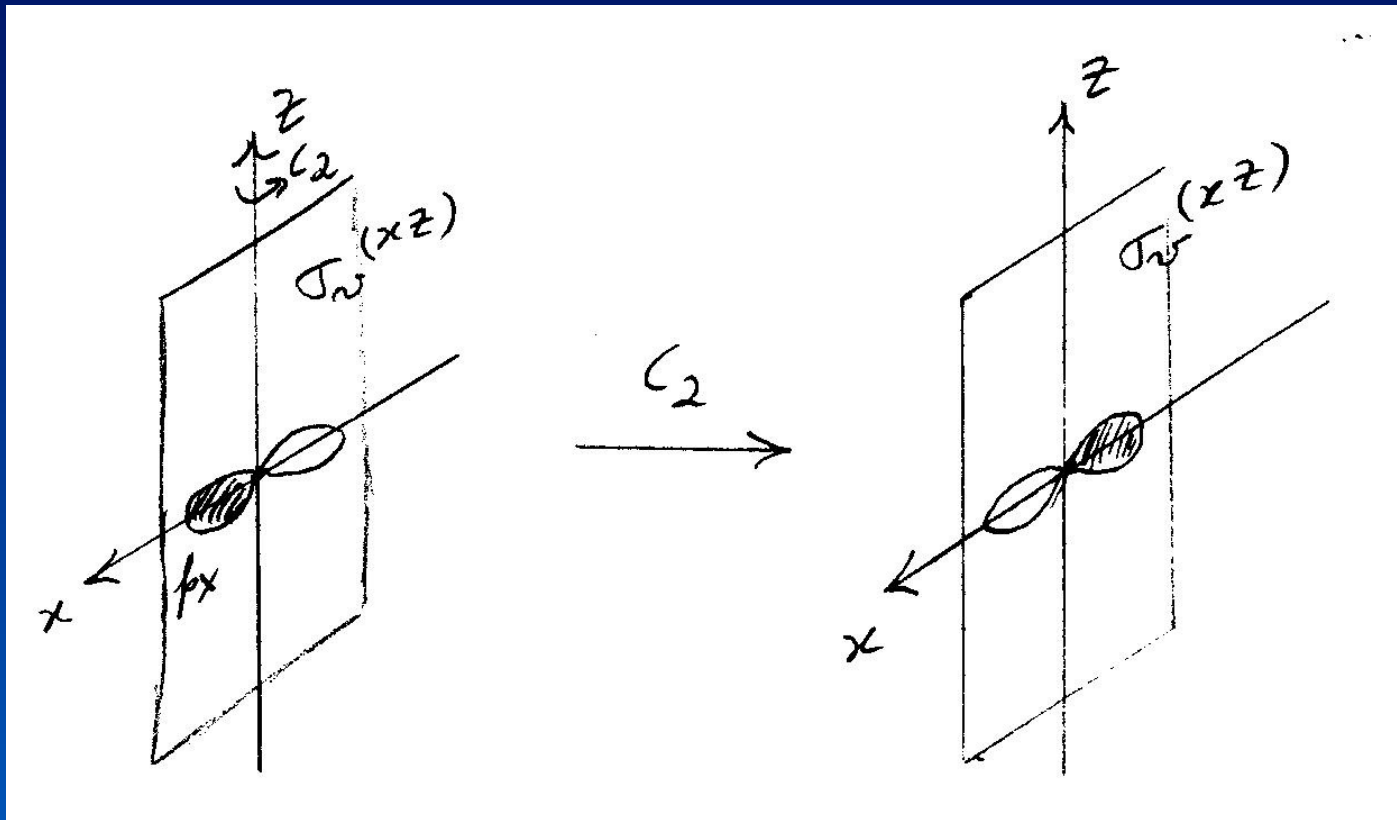
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



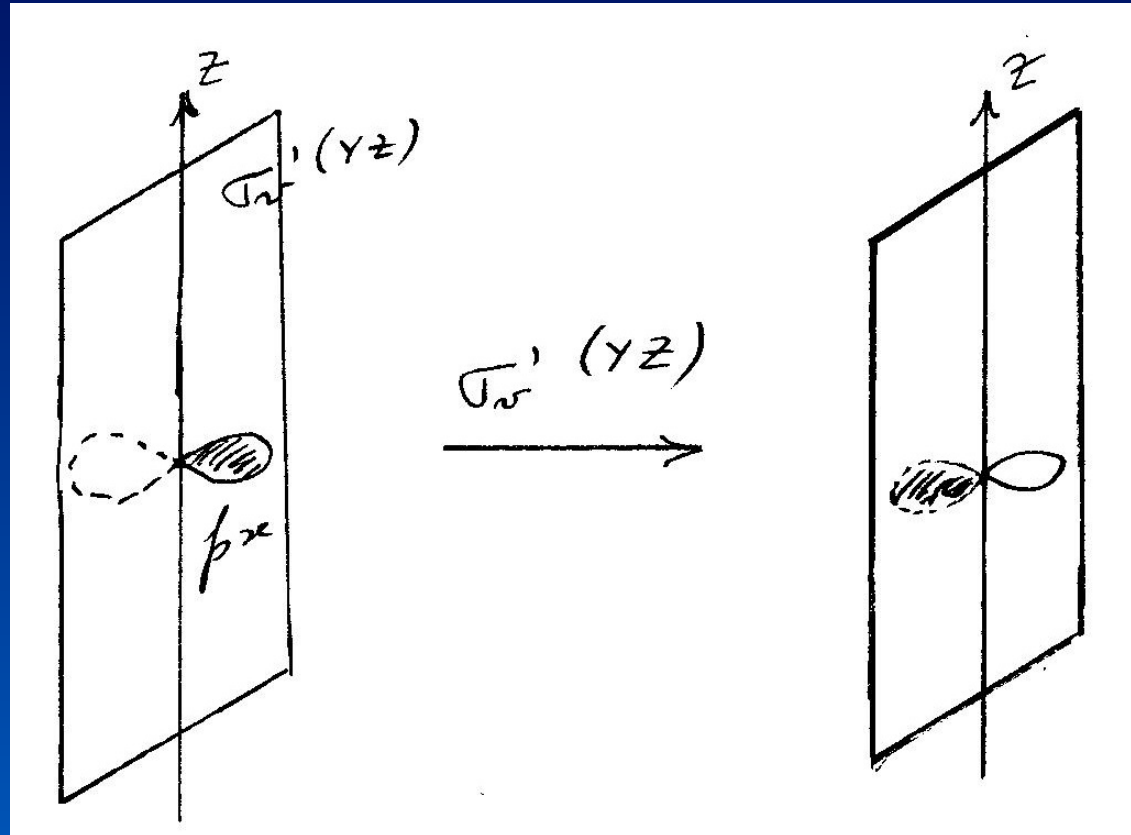
Água - C_{2v}

Classificando o orbital $2p_x$



Água - C_{2v}

Classificando o orbital $2p_x$



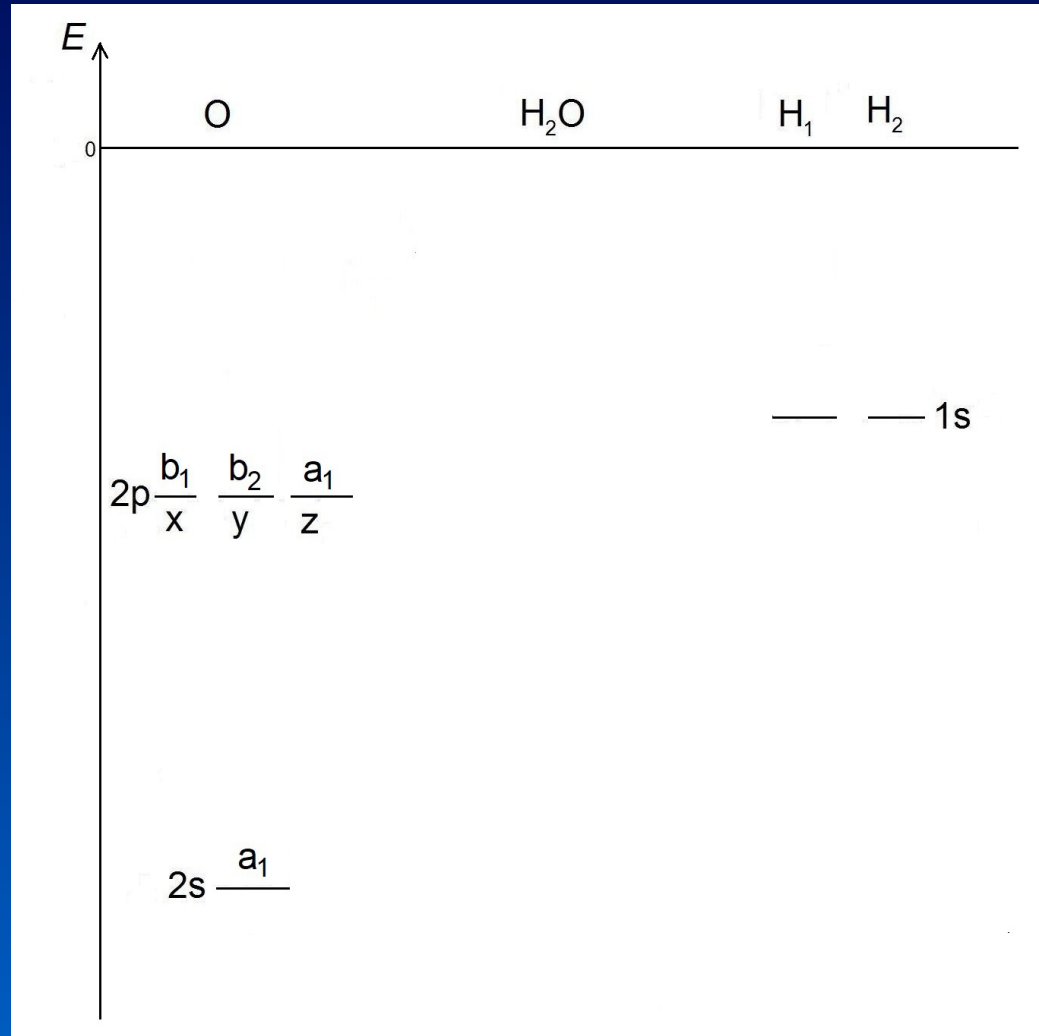
Água - C_{2v}

Classificando o orbital $2p_x$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma'_v^{(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	
<hr/>					
2s	1	1	1	1	A_1
$2p_z$	1	1	1	1	A_1
$2p_y$	1	-1	-1	1	B_2
$2p_x$	1	-1	1	-1	B_1

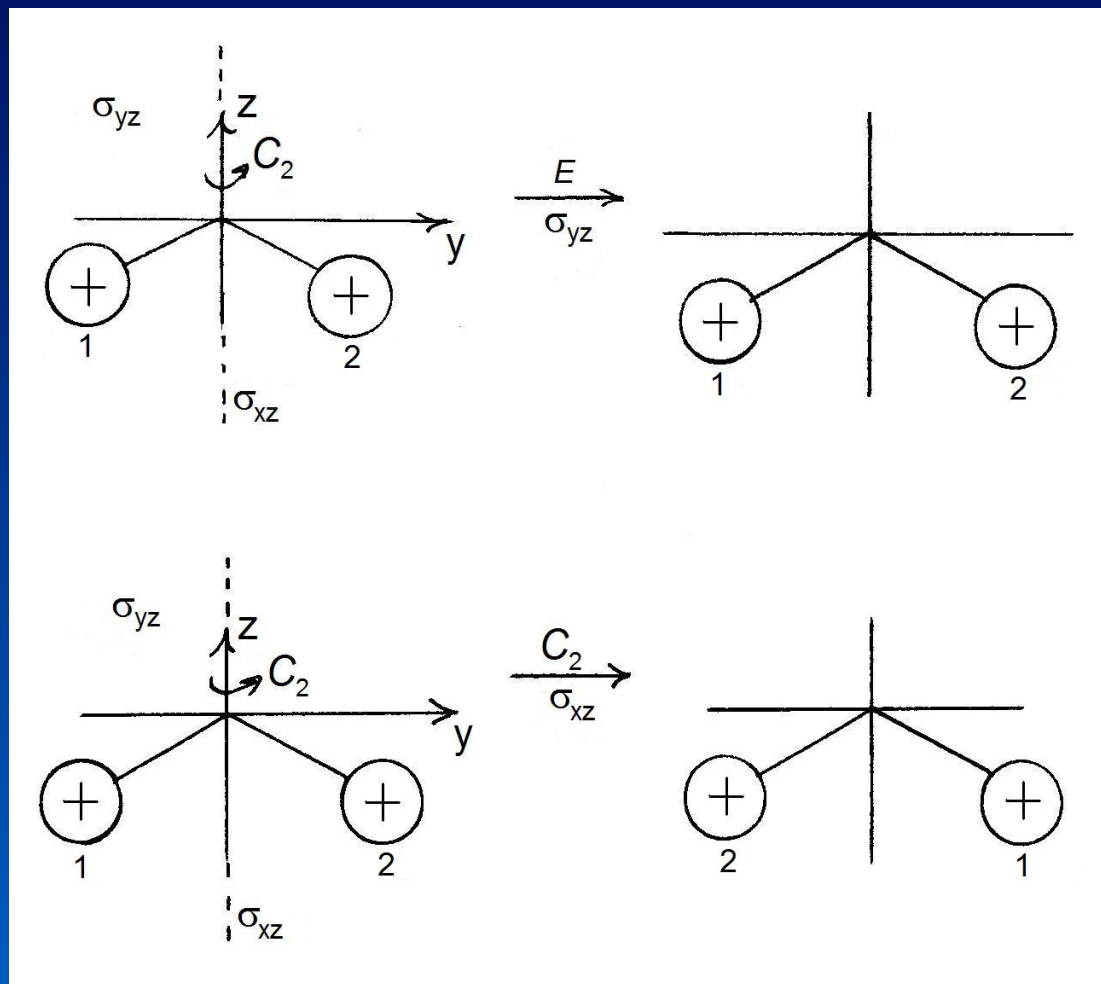
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



Água - C_{2v}

Os orbitais 1s dos H são **INSEPARÁVEIS**



Água - C_{2v}

Classificando os orbitais 1s dos H

	$1sH_1$	$1sH_2$		$1sH_1$	$1sH_2$	
$1sH_1$	1	0	E	$1sH_1$	1	0
$1sH_2$	0	1	\rightarrow	$1sH_2$	0	1

$\sigma'_v (yz)$

$\chi = 2$

	$1sH_1$	$1sH_2$		$1sH_1$	$1sH_2$	
$1sH_1$	1	0	C_2	$1sH_1$	0	1
$1sH_2$	0	1	\rightarrow	$1sH_2$	1	0

$\sigma_v (xz)$

$\chi = 0$

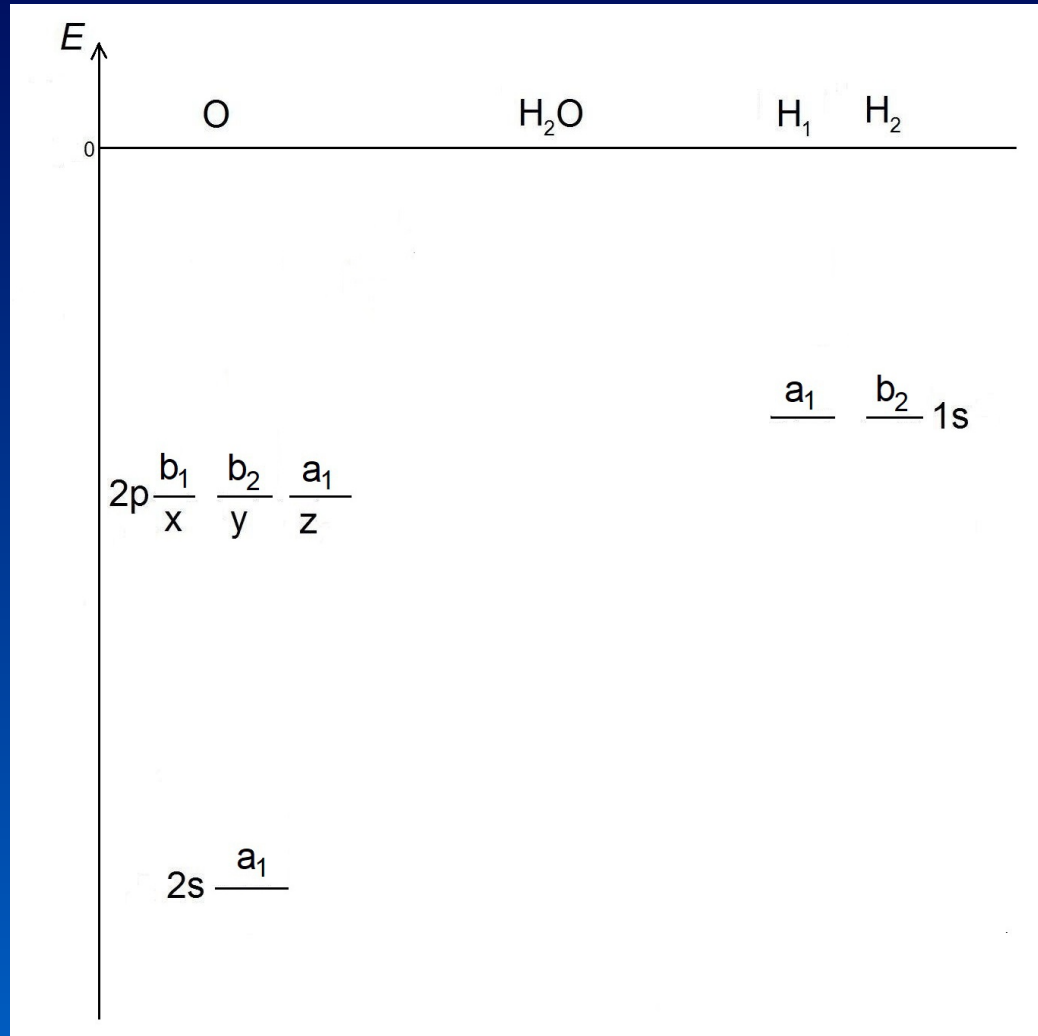
Água - C_{2v}

Classificando os orbitais 1s dos H

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma'_v^{(yz)}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
<hr/>				
$1s(H_1, H_2)$	2	0	0	2 $A_1 + B_2$

Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares

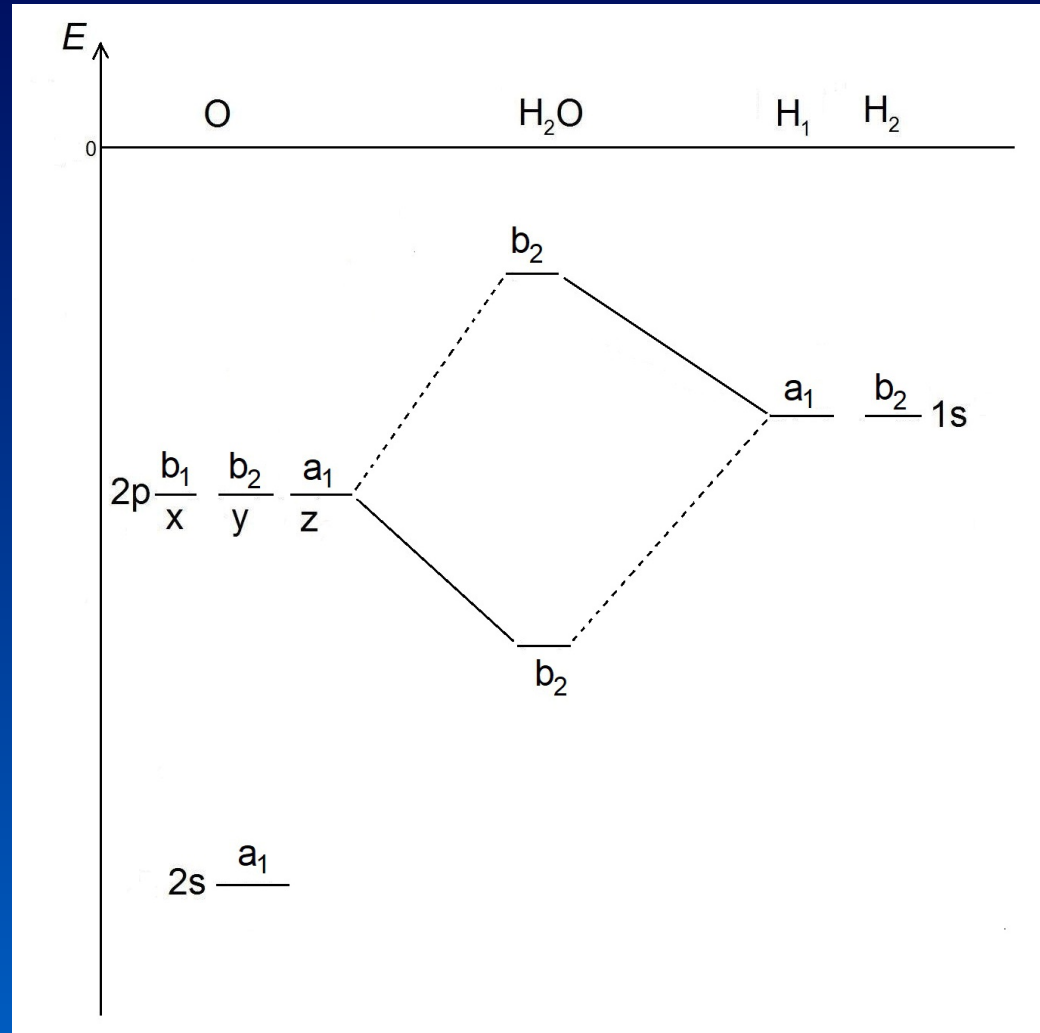


Princípios da Teoria de Orbitais Moleculares

- Os orbitais em átomos diferentes se combinam para formar os orbitais moleculares
- Somente os orbitais de mesma representação irreduzível se combinam.
- Ao combinarem-se, dois orbitais formam um orbital de energia maior (antiligante) e um de energia menor (ligante).
- Quando há um número ímpar de orbitais, busca-se simplificar o problema, considerando os orbitais aos pares.
- Orbitais de mesma representação irreduzível “se repelem”.
- Os orbitais moleculares são deslocalizados.

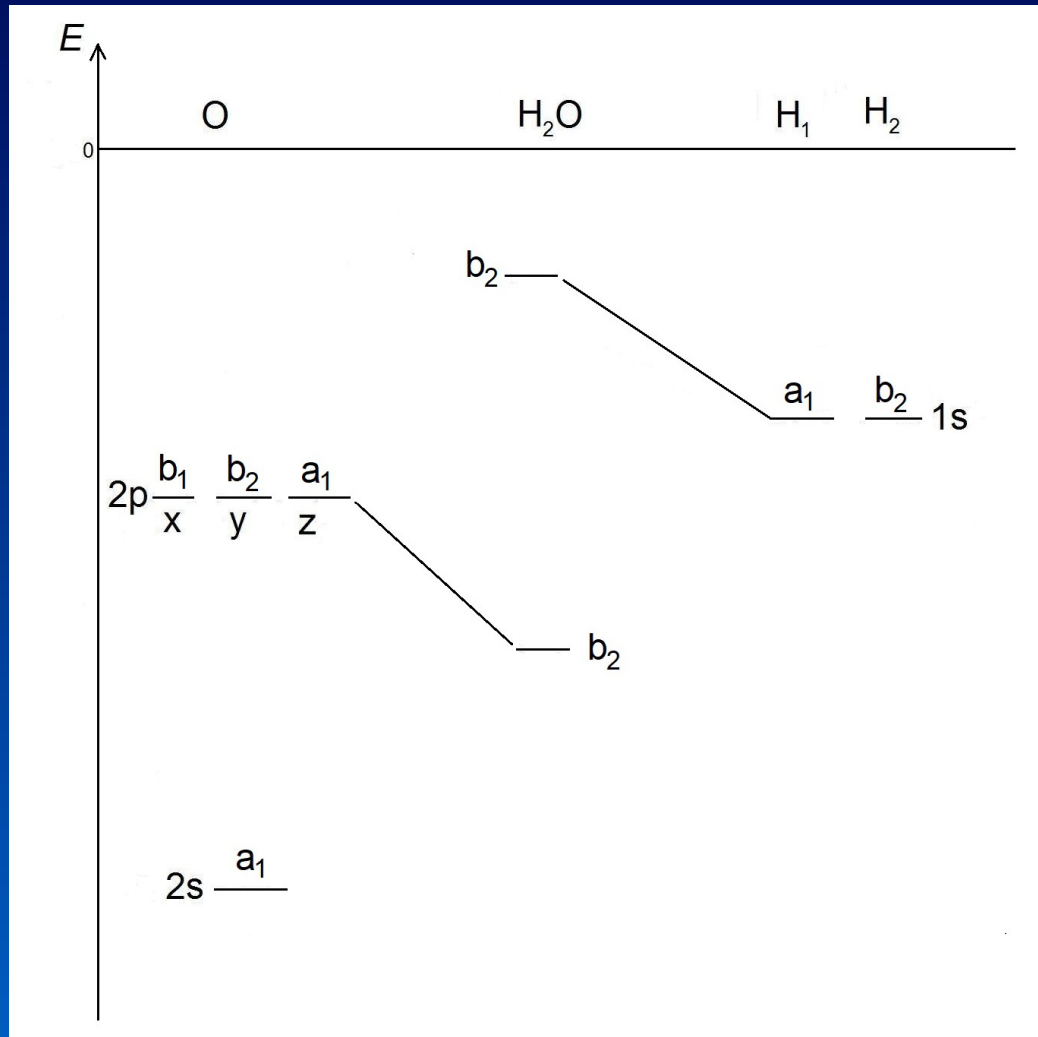
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



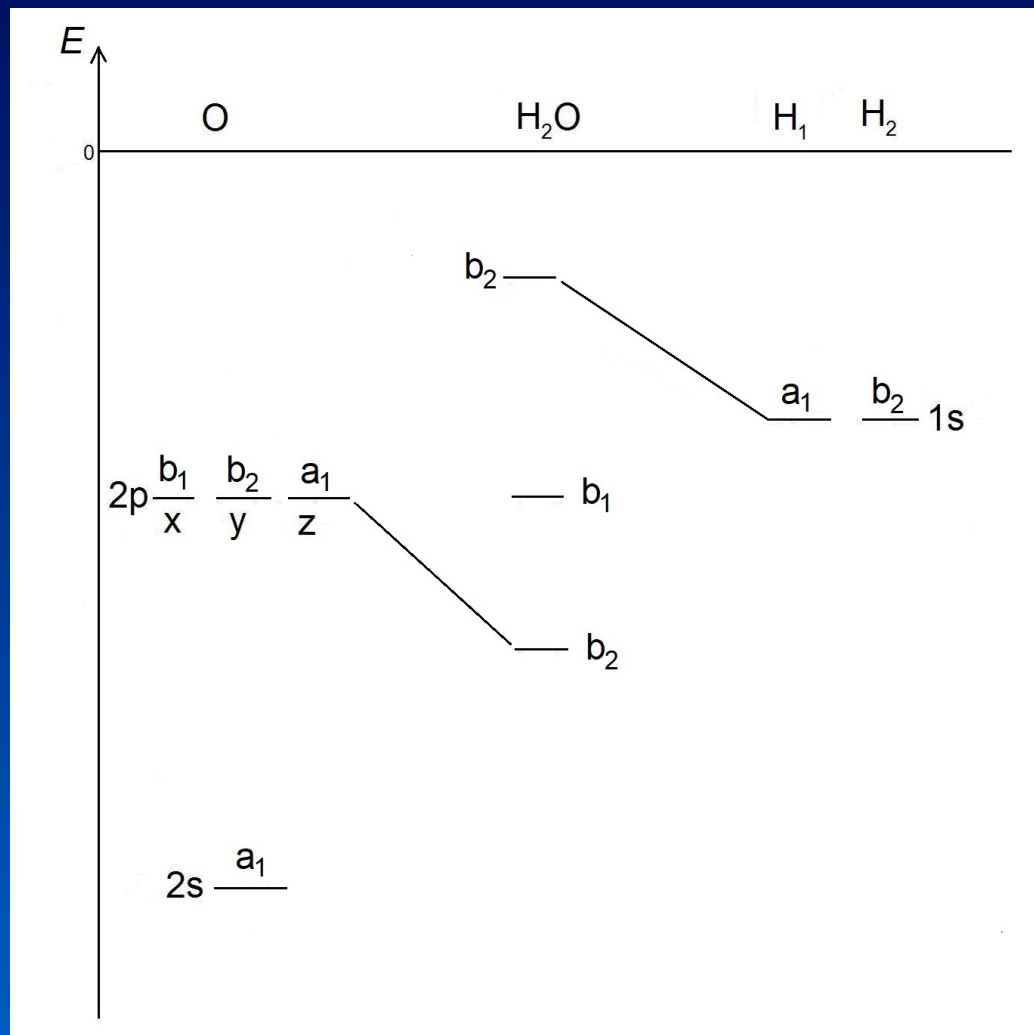
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



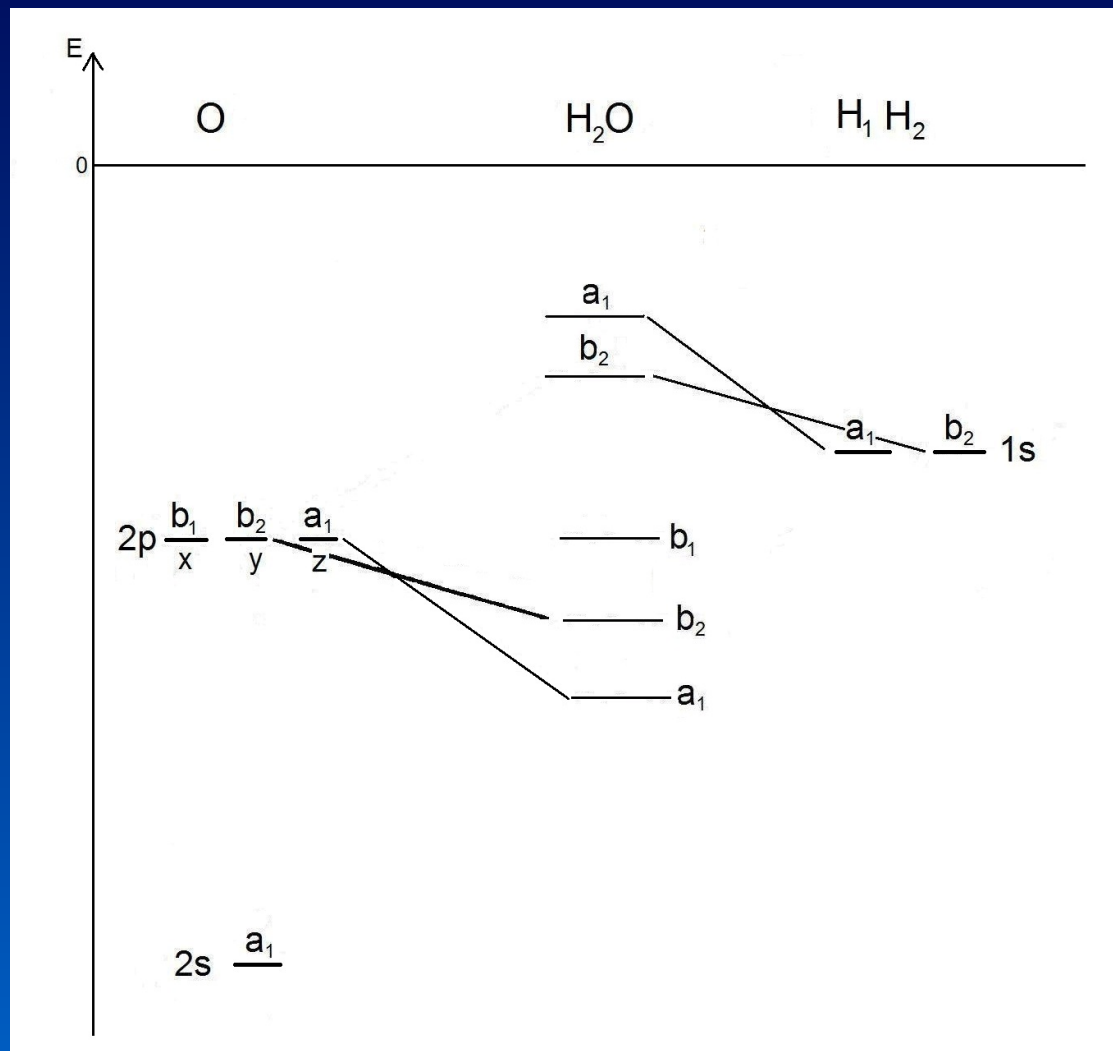
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



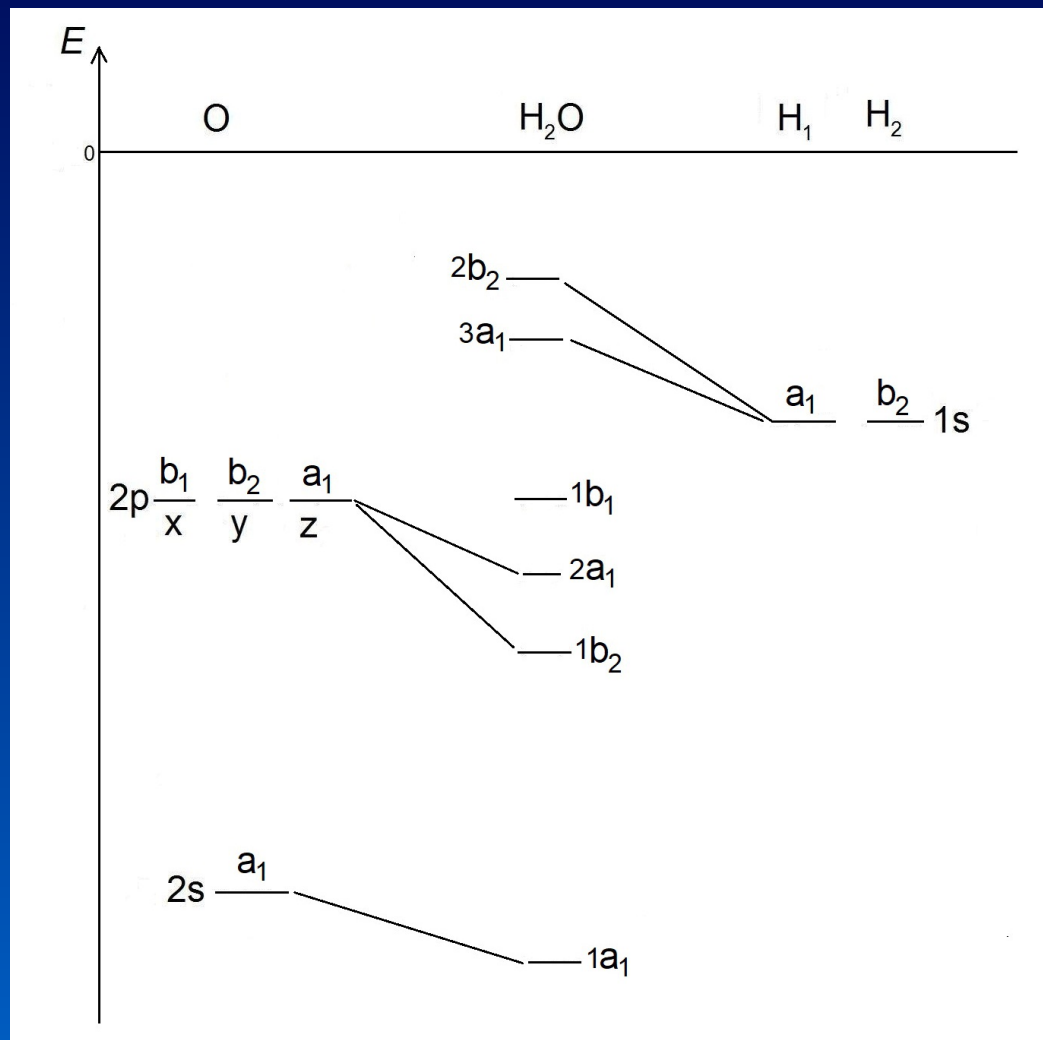
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



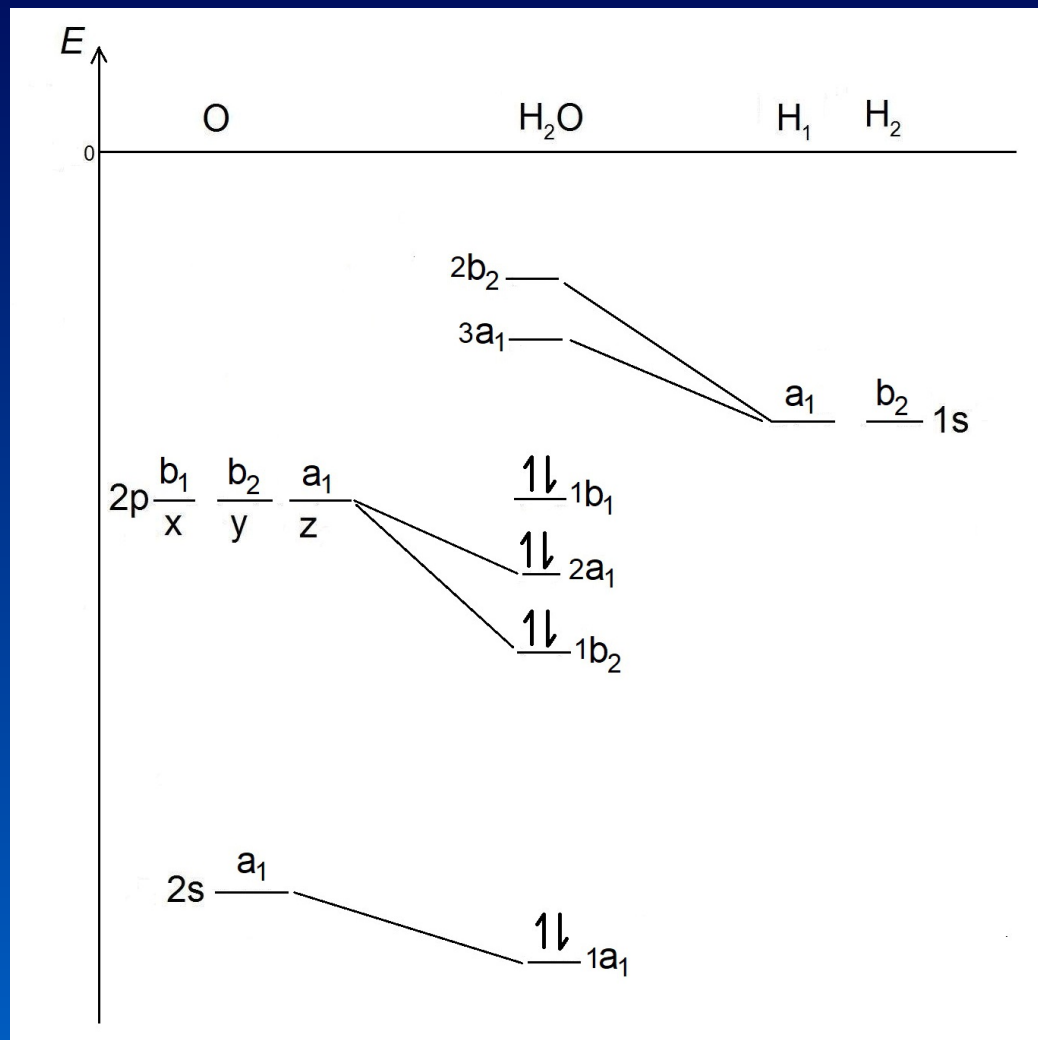
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares

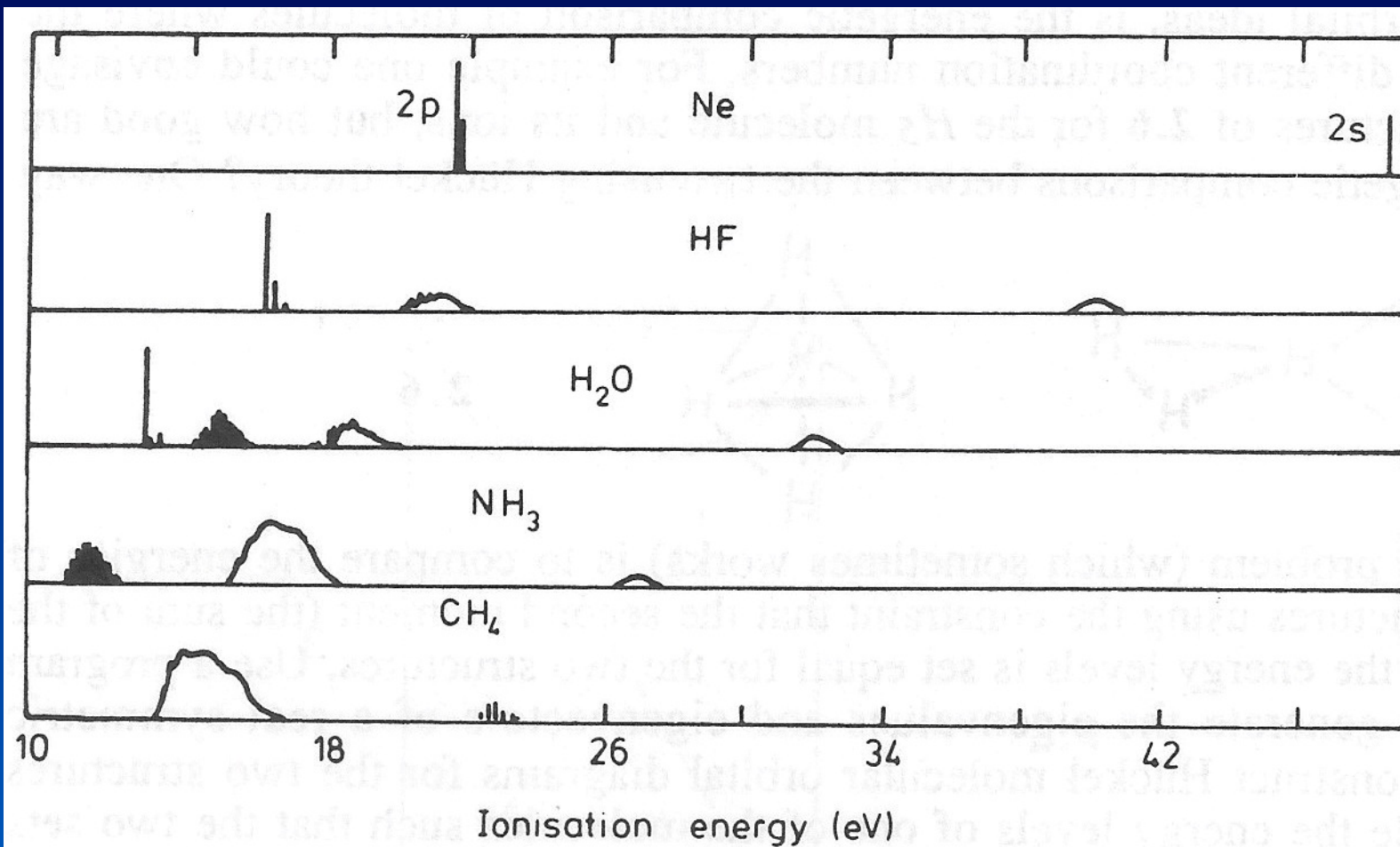


Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares

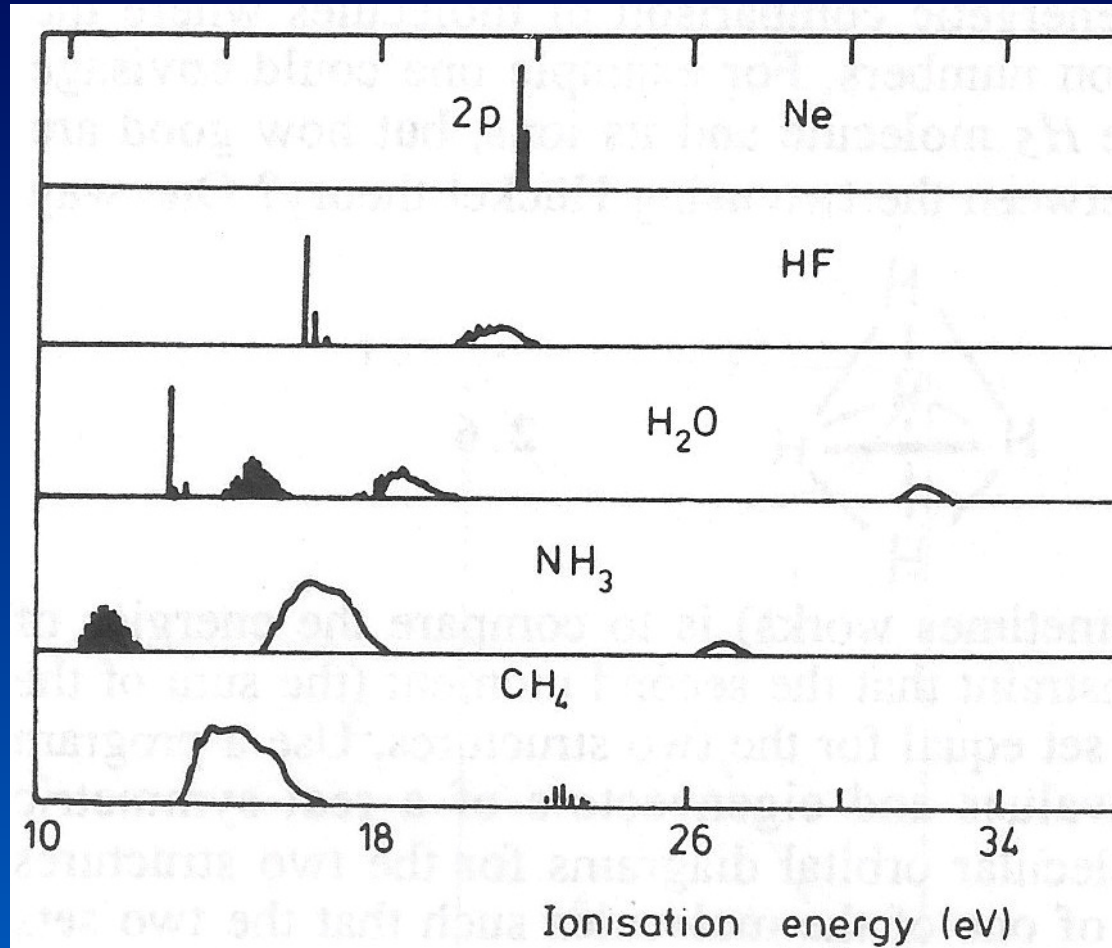
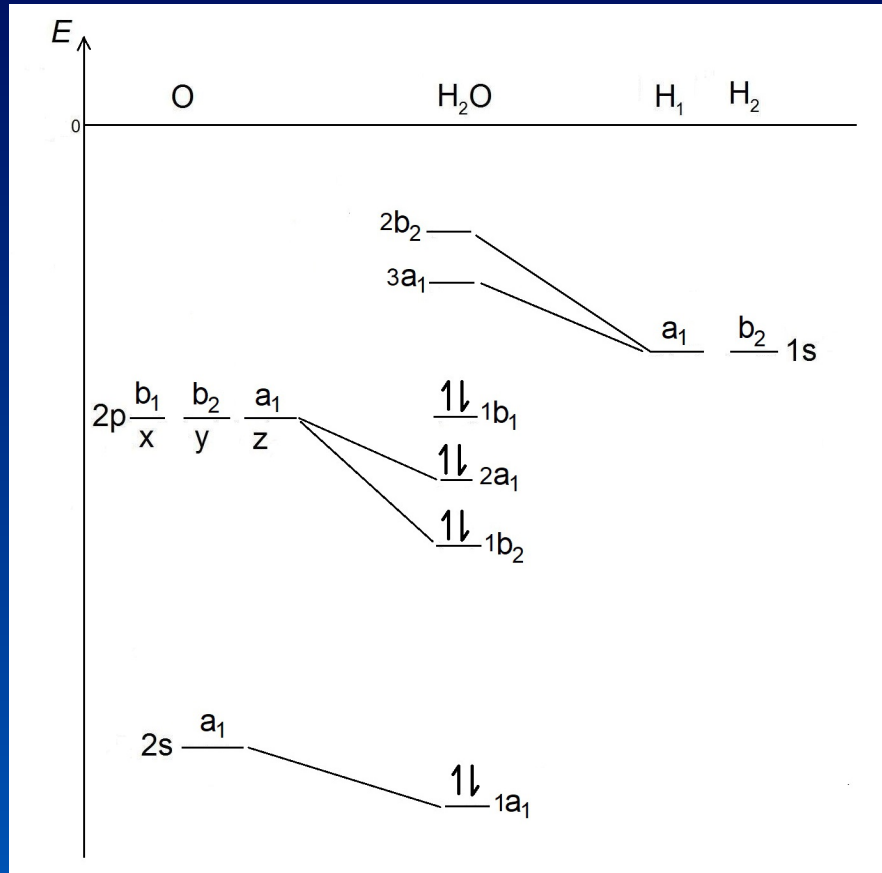


Espectros de fotoelétron



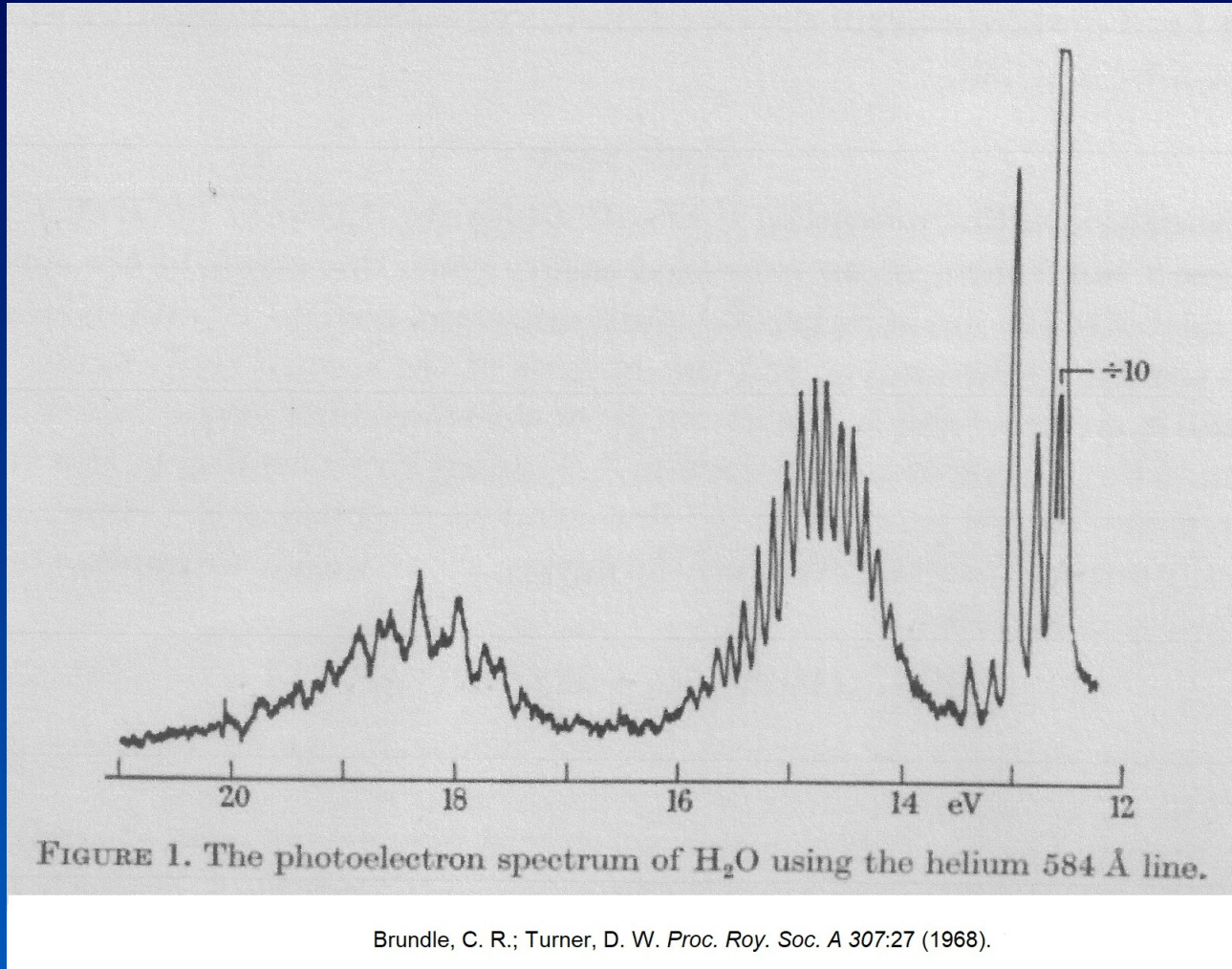
Albright, T. A.; Burdett, J. K. *Problems in Molecular Orbital Theory*, Oxford University Press, 1992. pg. 32

Espectros de fotoelétron



Albright, T. A.; Burdett, J. K. *Problems in Molecular Orbital Theory*, Oxford University Press, 1992.

Espectros de fotoelétron



Desenhando os orbitais moleculares

Método do Operador Projeção

Etapas

- 1- Conhecimento prévio da geometria da molécula;
- 2- Identificação do grupo de pontos da molécula;
- 3- Identificação das representações irreduzíveis às quais pertencem os orbitais atômicos do átomo central;
- 4- Identificação das representações irreduzíveis dos orbitais atômicos dos átomos periféricos;
- 5- Montagem do diagrama de orbitais moleculares, combinando-se os orbitais que pertencem às mesmas representações irreduzíveis;
- 6- Desenhando os orbitais moleculares:
 - 6a- Determinação das combinações lineares dos orbitais inseparáveis dos átomos periféricos;
 - 6b- Combinação das regiões de mesma fase matemática dos orbitais do átomo central e dos átomos periféricos.

Água - C_{2v}

6a- Determinando as combinações lineares dos orbitais 1s dos H pelo
MÉTODO DO OPERADOR PROJEÇÃO

$$\hat{P}(\varphi_i) = \sum_R \chi_R \hat{R}(\varphi_i)$$

Água - C_{2v}

MÉTODO DO OPERADOR PROJEÇÃO

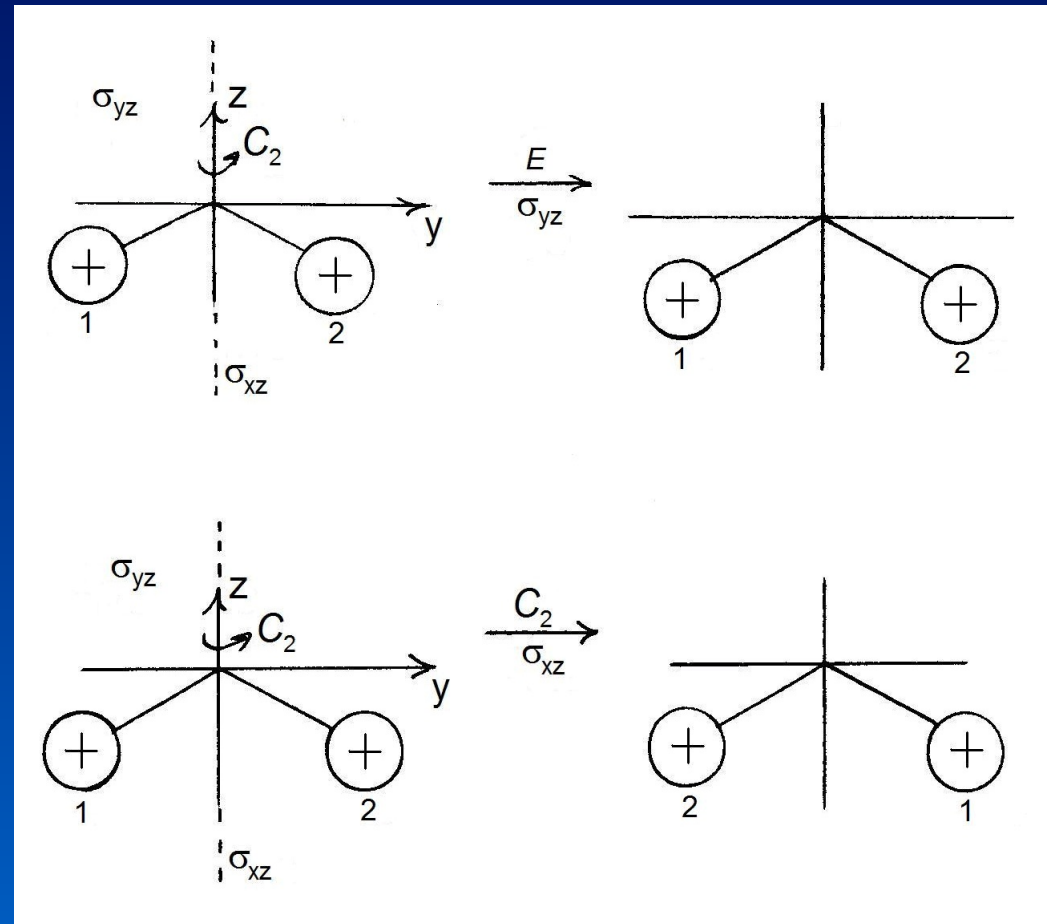
Lista das projeções

E φ_1

C_2 φ_2

$\sigma_v^{(xz)}$ φ_2

$\sigma'_v^{(yz)}$ φ_1



Água - C_{2v}

E	φ_1	C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma'_v^{(yz)}$
C_2	φ_2	A_1	1	1	1	1
$\sigma_v^{(xz)}$	φ_2	A_2	1	1	-1	-1
$\sigma'_v^{(yz)}$	φ_1	B_1	1	-1	1	-1
		B_2	1	-1	-1	1

$$\hat{P}_{A_1}(\varphi_1) = 1 \times \varphi_1 + 1 \times \varphi_2 + 1 \times \varphi_2 + 1 \times \varphi_1$$

$$\hat{P}_{B_2}(\varphi_1) = 1 \times \varphi_1 - 1 \times \varphi_2 - 1 \times \varphi_2 + 1 \times \varphi_1$$

Água - C_{2v}

		A_1	B_2	C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma'_v^{(yz)}$
E	φ_1	1	1	A_1	1	1	1	1
C_2	φ_2	1	-1	A_2	1	1	-1	-1
$\sigma_v^{(xz)}$	φ_2	1	-1	B_1	1	-1	1	-1
$\sigma'_v^{(yz)}$	φ_1	1	1	B_2	1	-1	-1	1

$$\hat{P}_{A_1}(\varphi_1) = 1 \times \varphi_1 + 1 \times \varphi_2 + 1 \times \varphi_2 + 1 \times \varphi_1$$

$$\hat{P}_{B_2}(\varphi_1) = 1 \times \varphi_1 - 1 \times \varphi_2 - 1 \times \varphi_2 + 1 \times \varphi_1$$

Água - C_{2v}

		A_1	B_2
E	φ_1	1	1
C_2	φ_2	1	-1
$\sigma_v^{(xz)}$	φ_2	1	-1
$\sigma'_v^{(yz)}$	φ_1	1	1

$$\hat{P}_{A_1}(\varphi_1) = 2\varphi_1 + 2\varphi_2$$

$$\hat{P}_{B_2}(\varphi_1) = 2\varphi_1 - 2\varphi_2$$

Água - C_{2v}

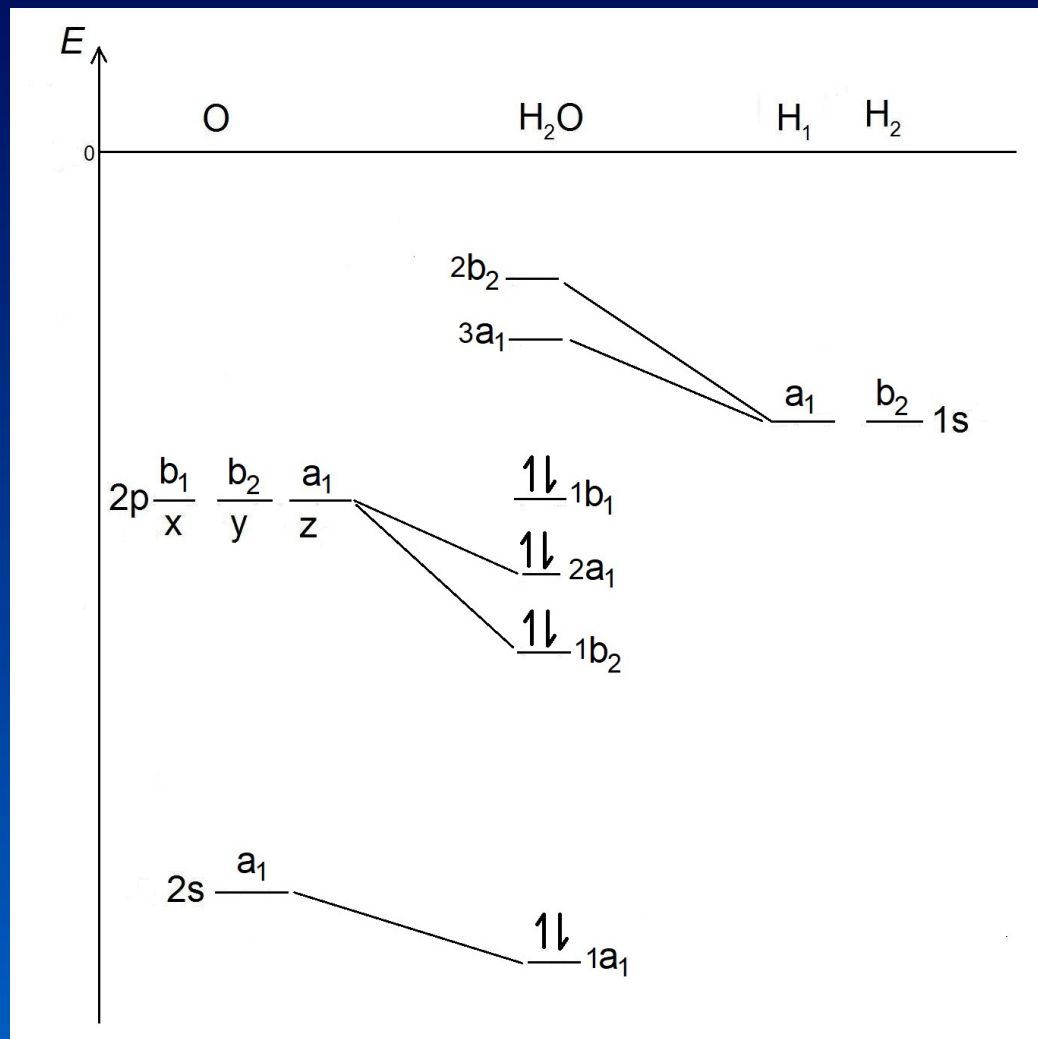
		A_1	B_2
E	φ_1	1	1
C_2	φ_2	1	-1
$\sigma_v^{(xz)}$	φ_2	1	-1
$\sigma'_v^{(yz)}$	φ_1	1	1

$$\hat{P}_{A_1}(\varphi_1) = \varphi_1 + \varphi_2$$

$$\hat{P}_{B_2}(\varphi_1) = \varphi_1 - \varphi_2$$

Água - C_{2v}

Diagrama de energia dos orbitais moleculares

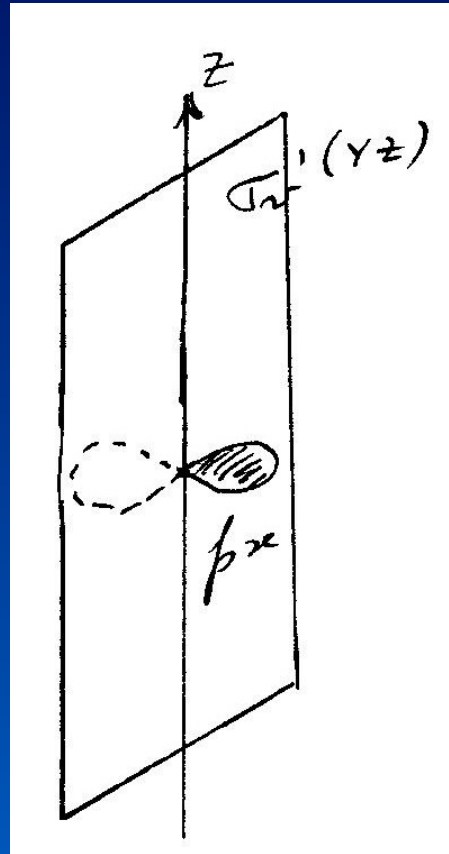


Água - C_{2v}

DESENHANDO OS ORBITAIS MOLECULARES

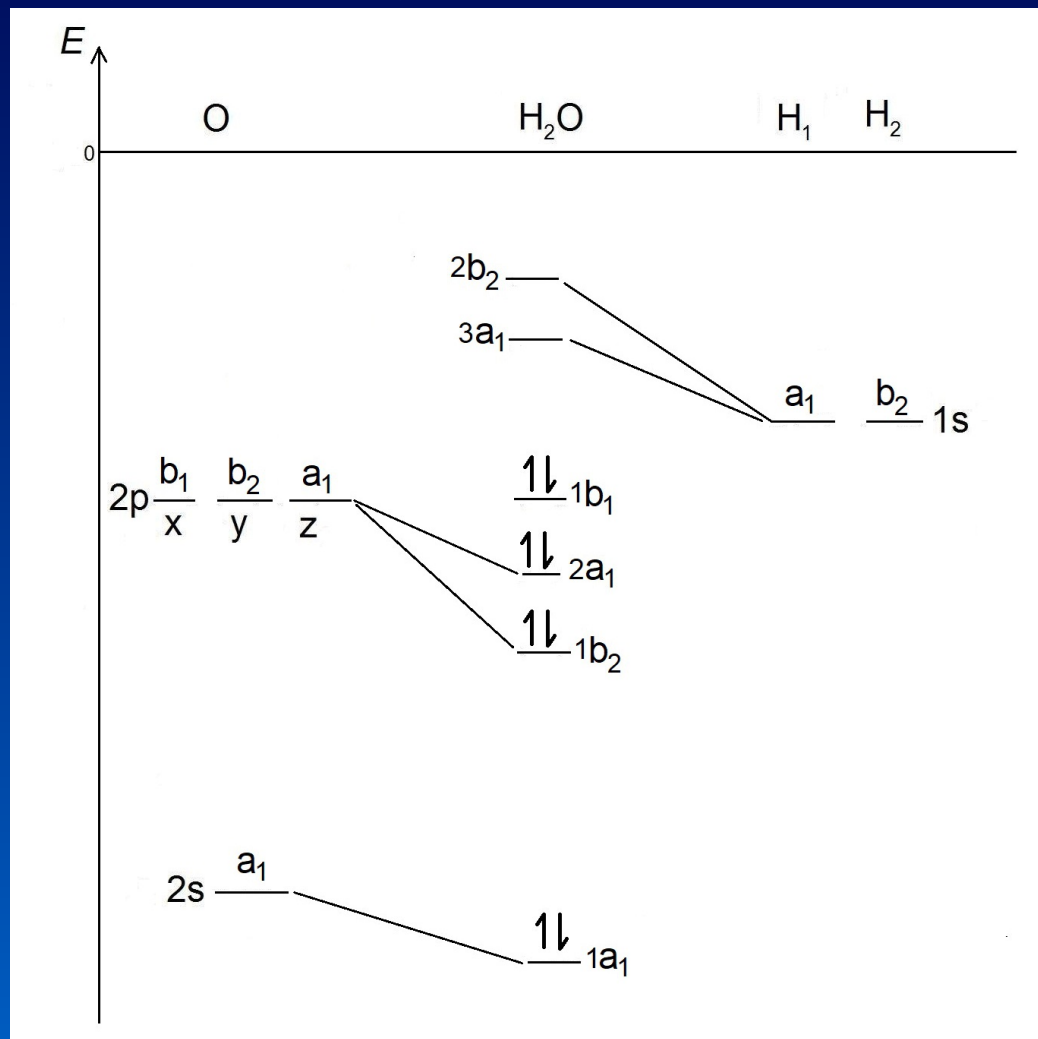
Água - C_{2v}

Orbital b_1 , não ligante = $2p_x$ do oxigênio



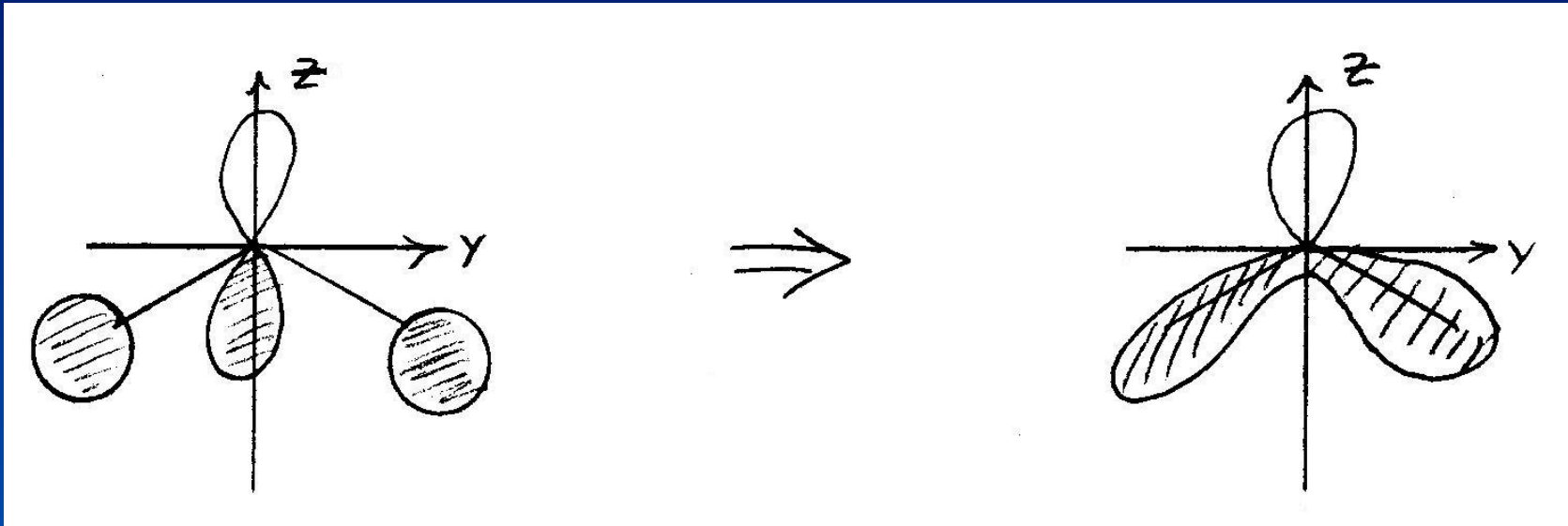
Água - C_{2v}

Diagrama de energia dos orbitais moleculares



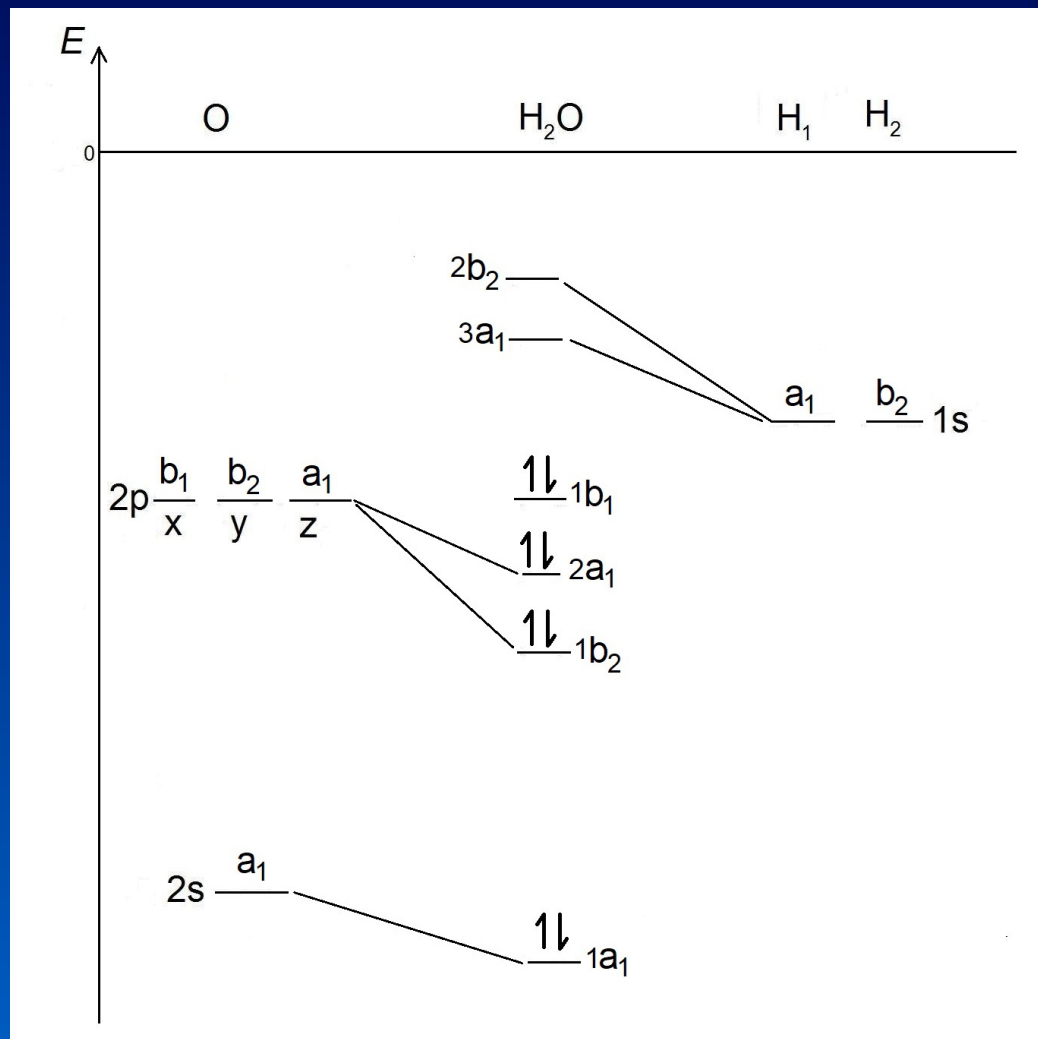
Água - C_{2v}

Orbital $2a_1$, ligante



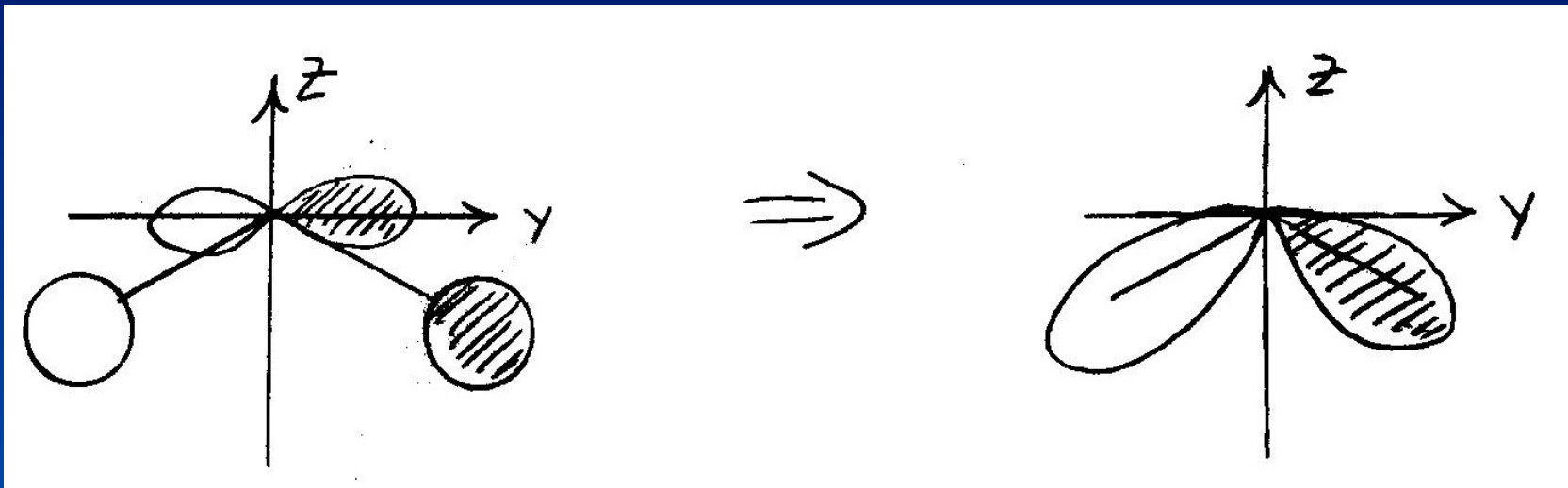
Água - C_{2v}

Diagrama de energia dos orbitais moleculares



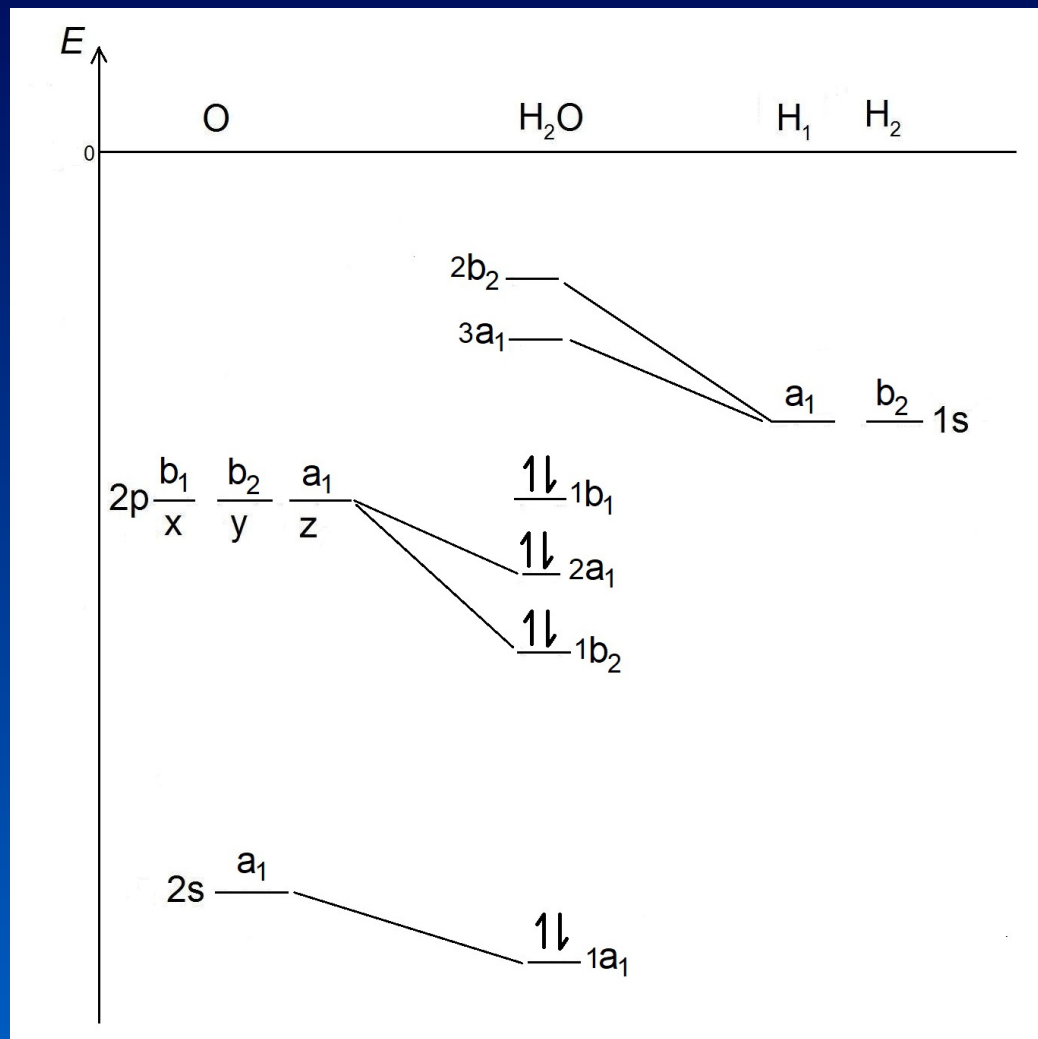
Água - C_{2v}

Orbital $1b_2$, ligante



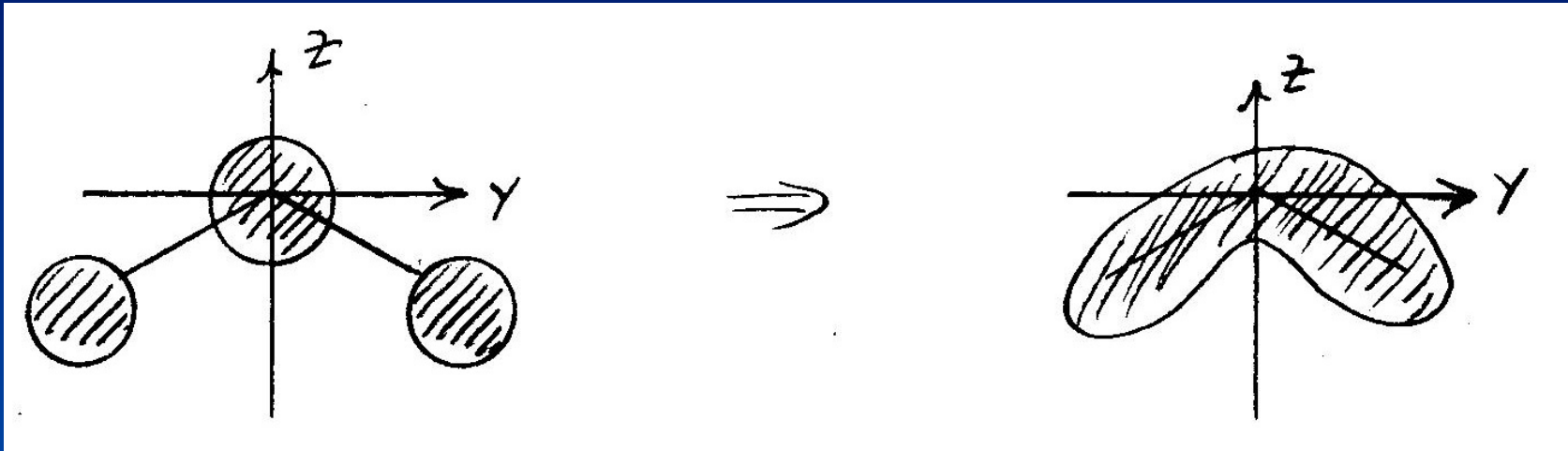
Água - C_{2v}

Diagrama de energia dos orbitais moleculares



Água - C_{2v}

Orbital $1a_1$, ligante



Mecânica Ondulatória e o conceito de orbital atômico

Mecânica Ondulatória

A Equação de Schroedinger e suas soluções (os orbitais atômicos)

Equação independente do tempo

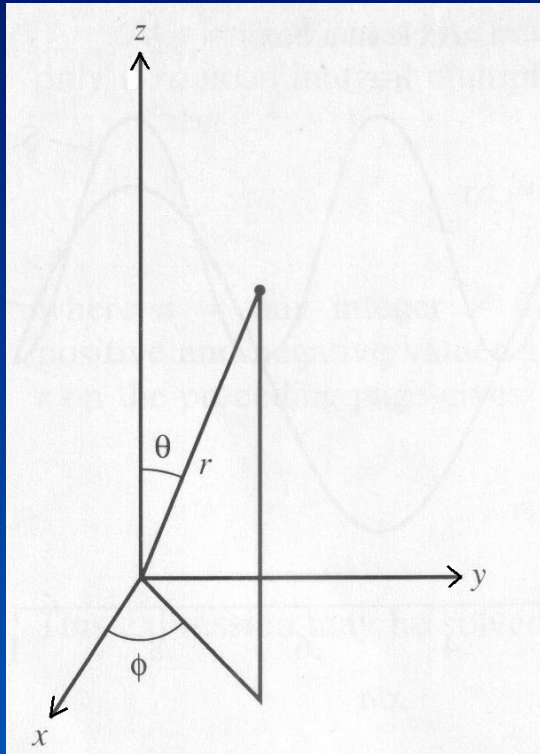
$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [W - V] \psi = 0$$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

Mecânica Ondulatória

A Equação de Schroedinger e suas soluções (os orbitais atômicos)

Soluções (orbitais atômicos)



Coordenadas polares

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

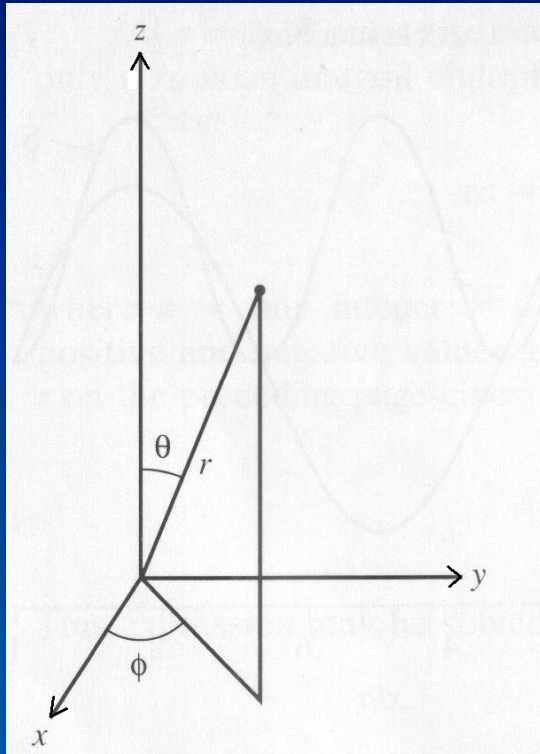
$$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$\Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \cos\theta e^{-r/2a_0}$$

Mecânica Ondulatória

A Equação de Schroedinger e suas soluções (os orbitais atômicos)

Soluções (orbitais atômicos)



Coordenadas polares

$$\Psi_{1s} = A e^{-r/a_0}$$

$$\Psi_{2s} = A \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$\Psi_{3s} = A \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$$

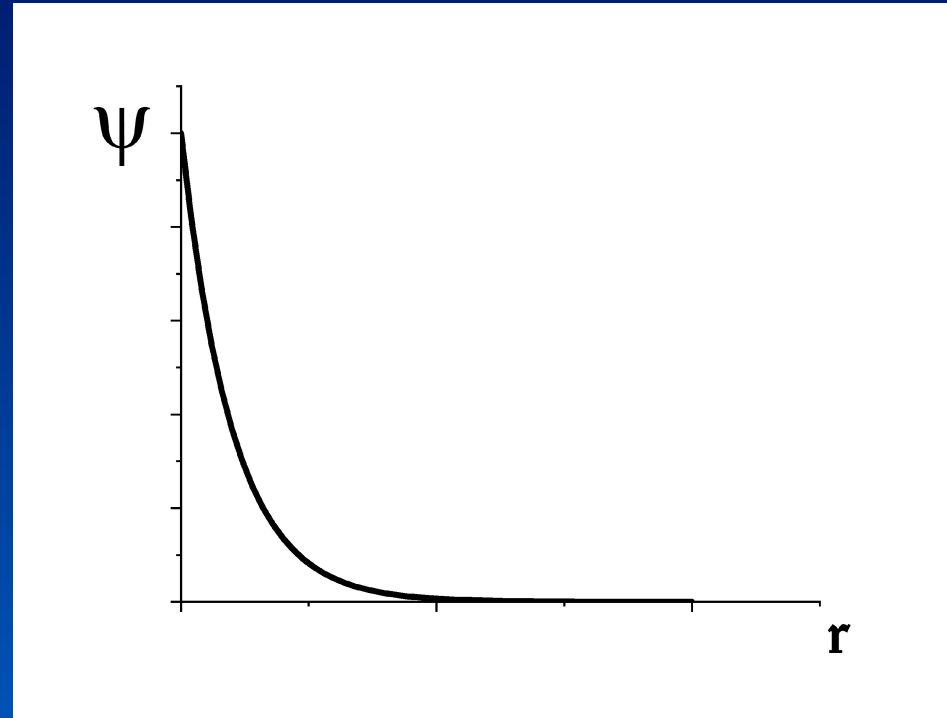
$$\Psi_{2p_z} = A \frac{r}{a_0} \cos\theta e^{-r/2a_0}$$

Mecânica Ondulatória

A Equação de Schroedinger e suas soluções (os orbitais atômicos)

Onda parada, estática,
não depende do tempo.

$$\Psi_{1s} = A e^{-r/a_0}$$

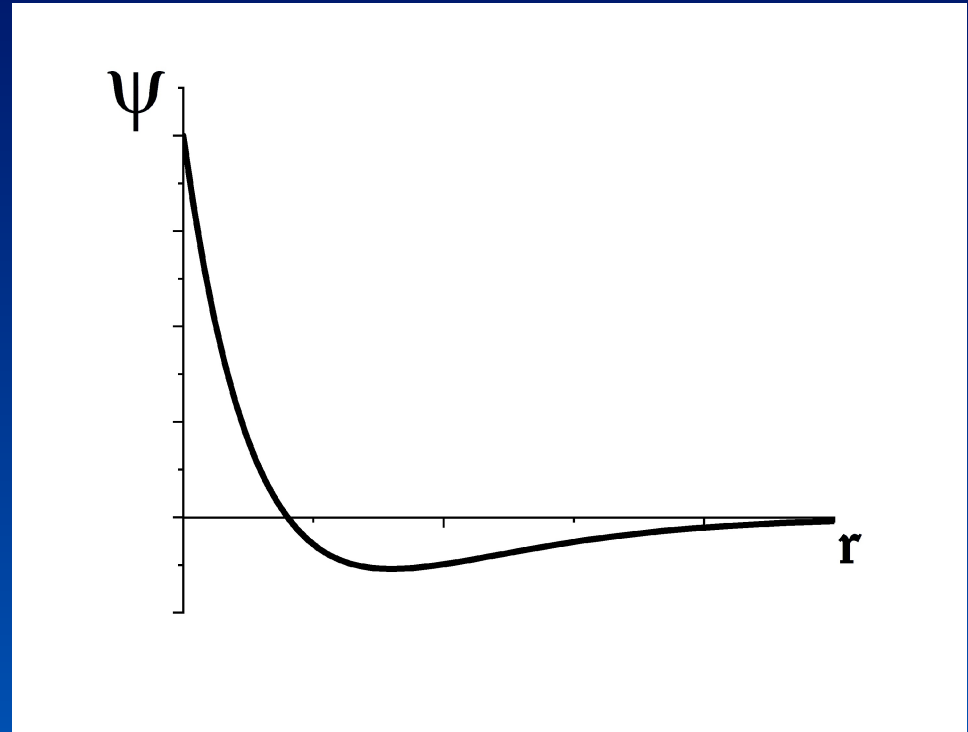


Mecânica Ondulatória

A Equação de Schroedinger e suas soluções (os orbitais atômicos)

Onda parada, estática,
não depende do tempo.

$$\Psi_{2s} = A \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

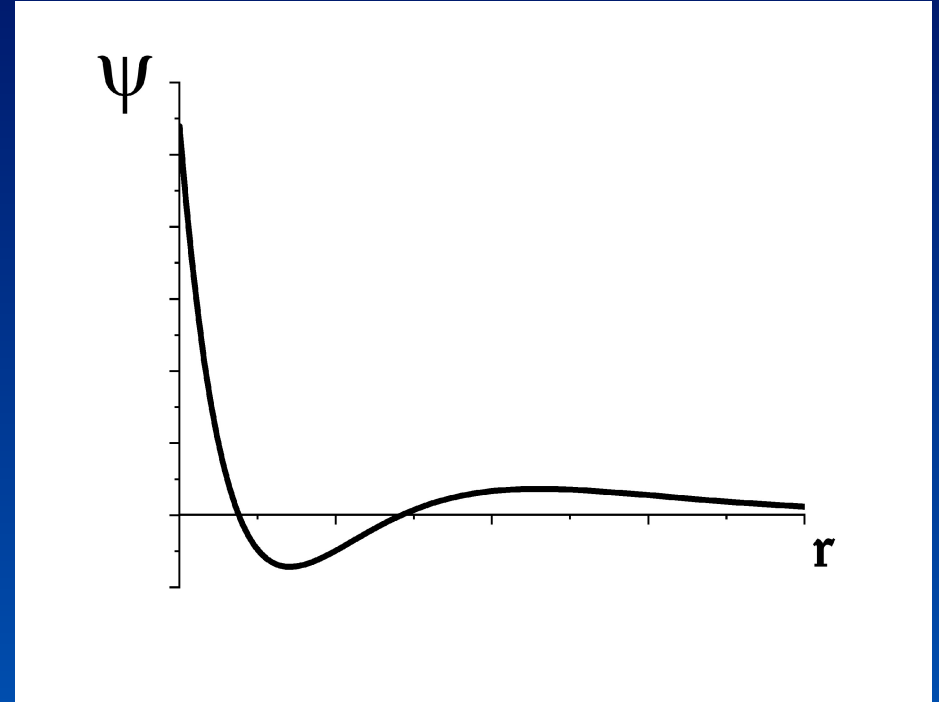


Mecânica Ondulatória

A Equação de Schroedinger e suas soluções (os orbitais atômicos)

Onda parada, estática,
não depende do tempo.

$$\Psi_{3s} = A \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$$



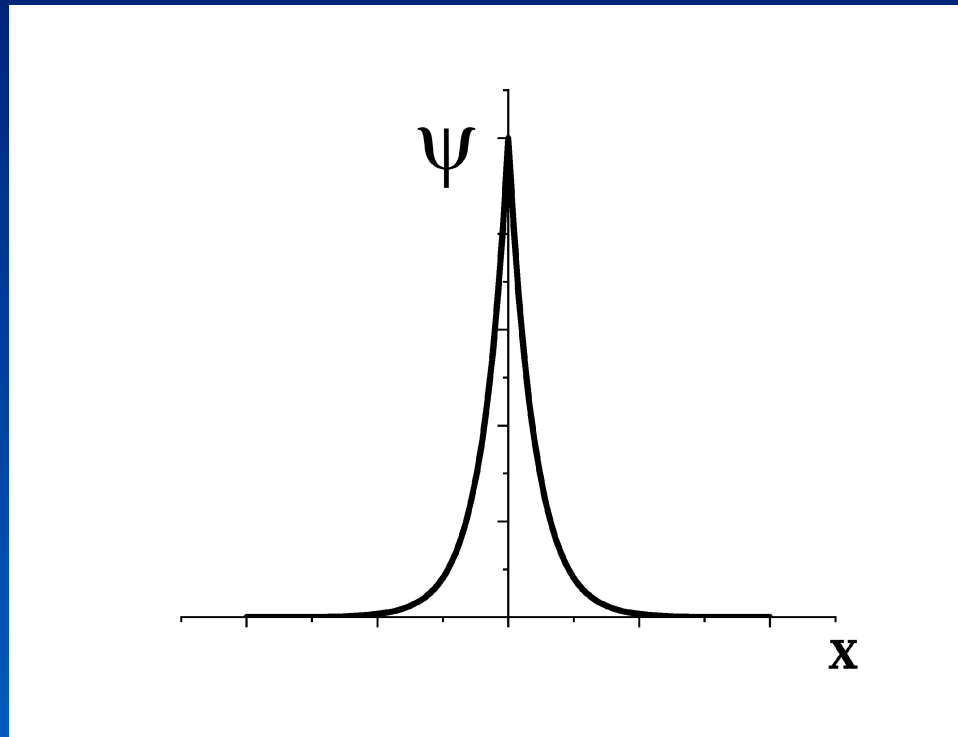
Mecânica Ondulatória

A Equação de Schroedinger e suas soluções (os orbitais atômicos)

Orbital 1s

Uma onda parada, estática, que não depende do tempo

$$\Psi_{1s} = A e^{-r/a_0}$$



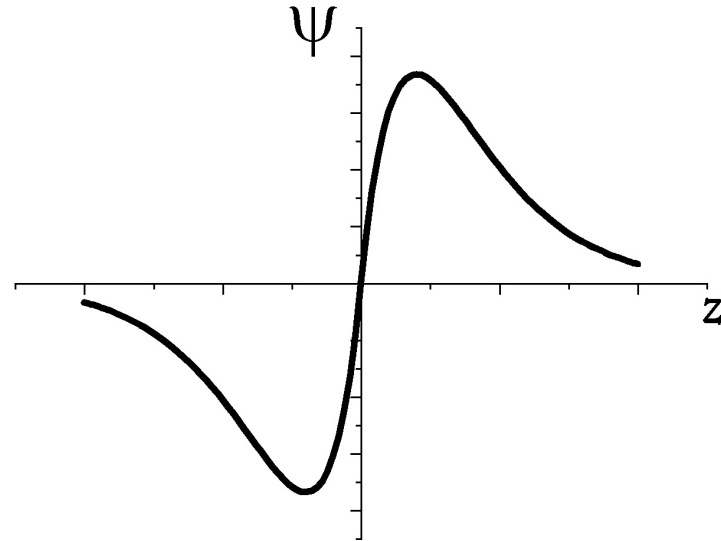
Mecânica Ondulatória

A Equação de Schroedinger e suas soluções (os orbitais atômicos)

Orbital $2p_z$

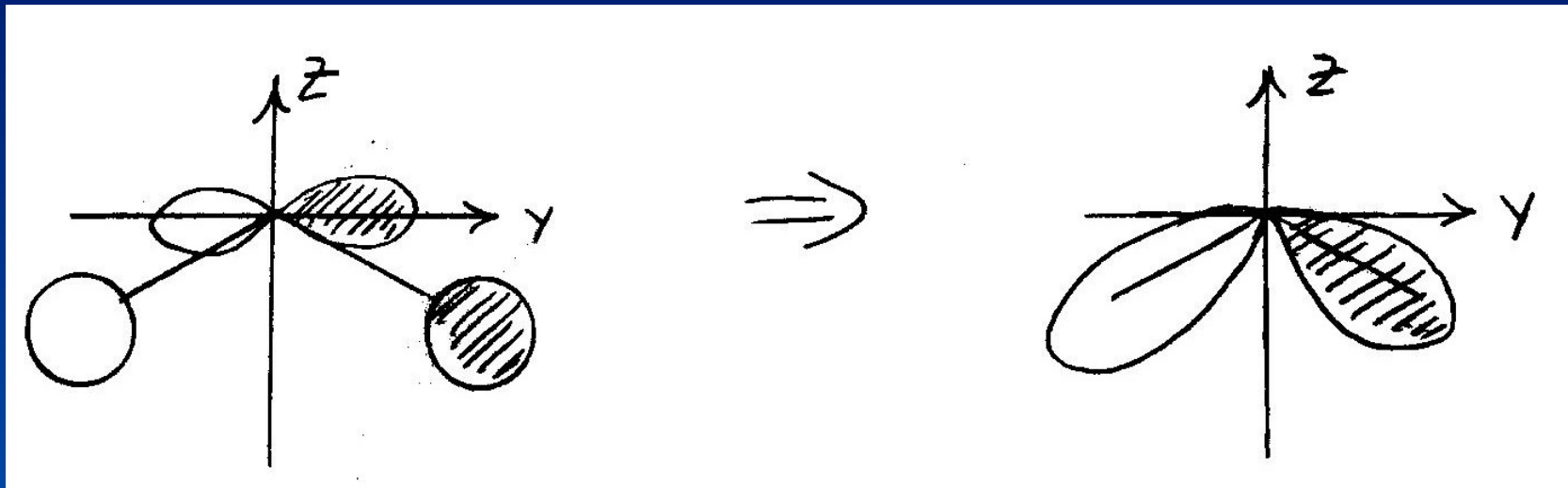
Uma onda parada, estática, que não depende do tempo

$$\Psi_{2p_z} = A \frac{r}{a_0} \cos\theta e^{-r/2a_0}$$



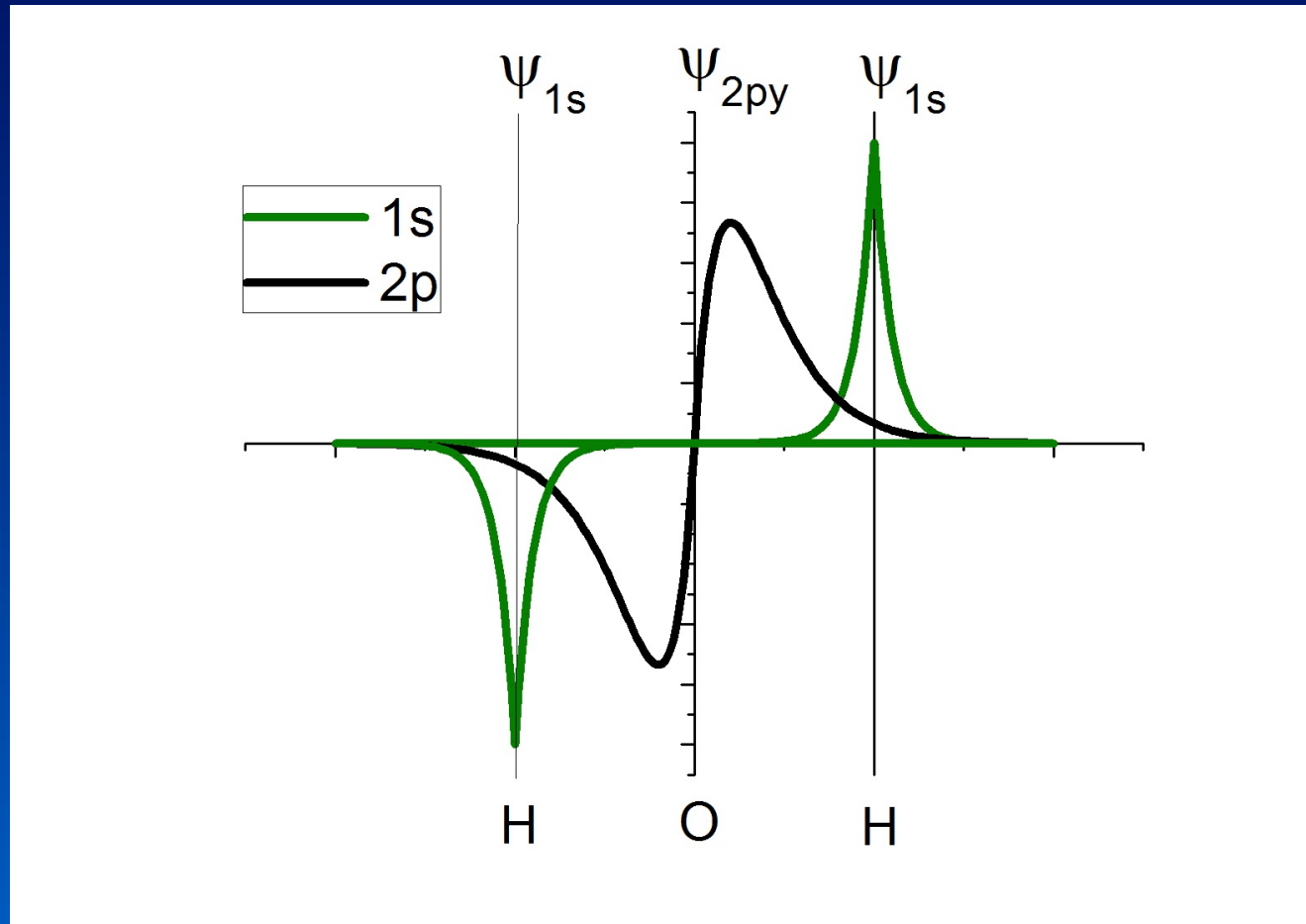
Água - C_{2v}

Orbital $1b_2$, ligante



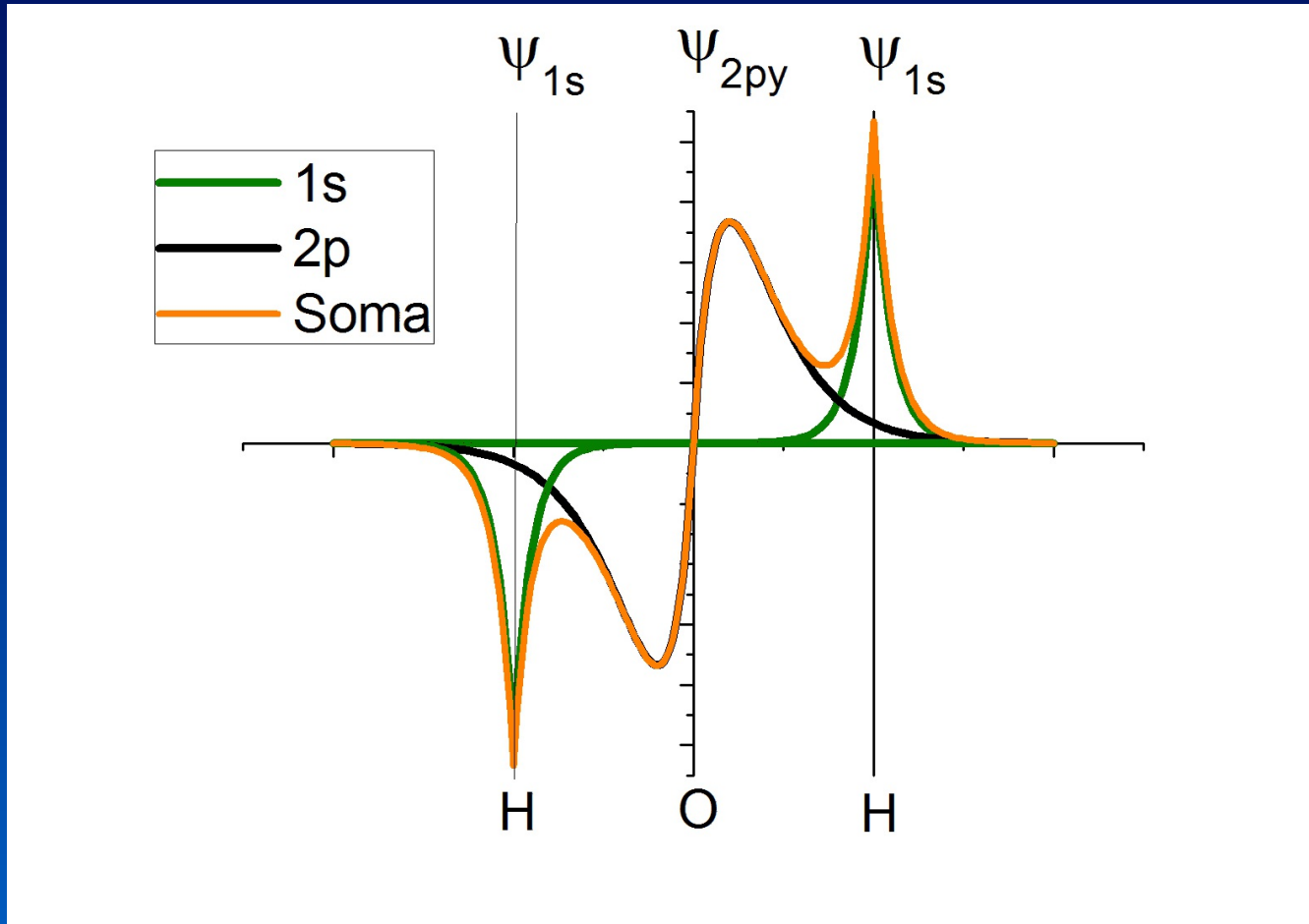
Água - C_{2v}

Orbitais 1s e 2p que formam o orbital $1b_2$, ligante



Água - C_{2v}

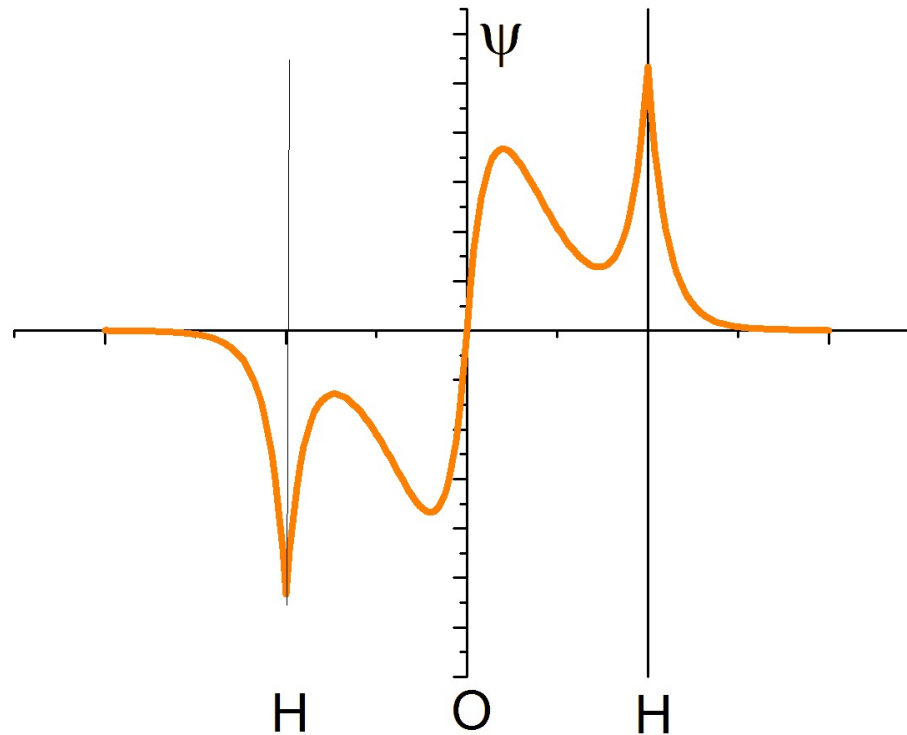
Soma dos orbitais 1s e 2p para formar o orbital $1b_2$, ligante



Água - C_{2v}

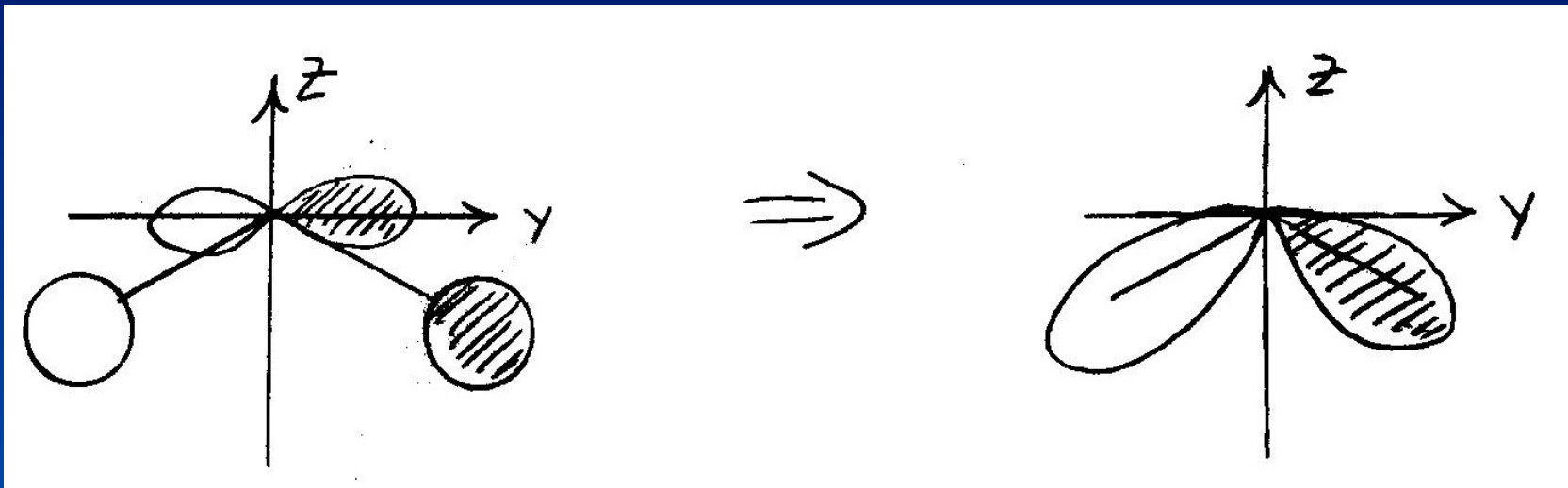
Orbital molecular $1b_2$, ligante, deslocalizado sobre os 3 átomos

Orbital Molecular



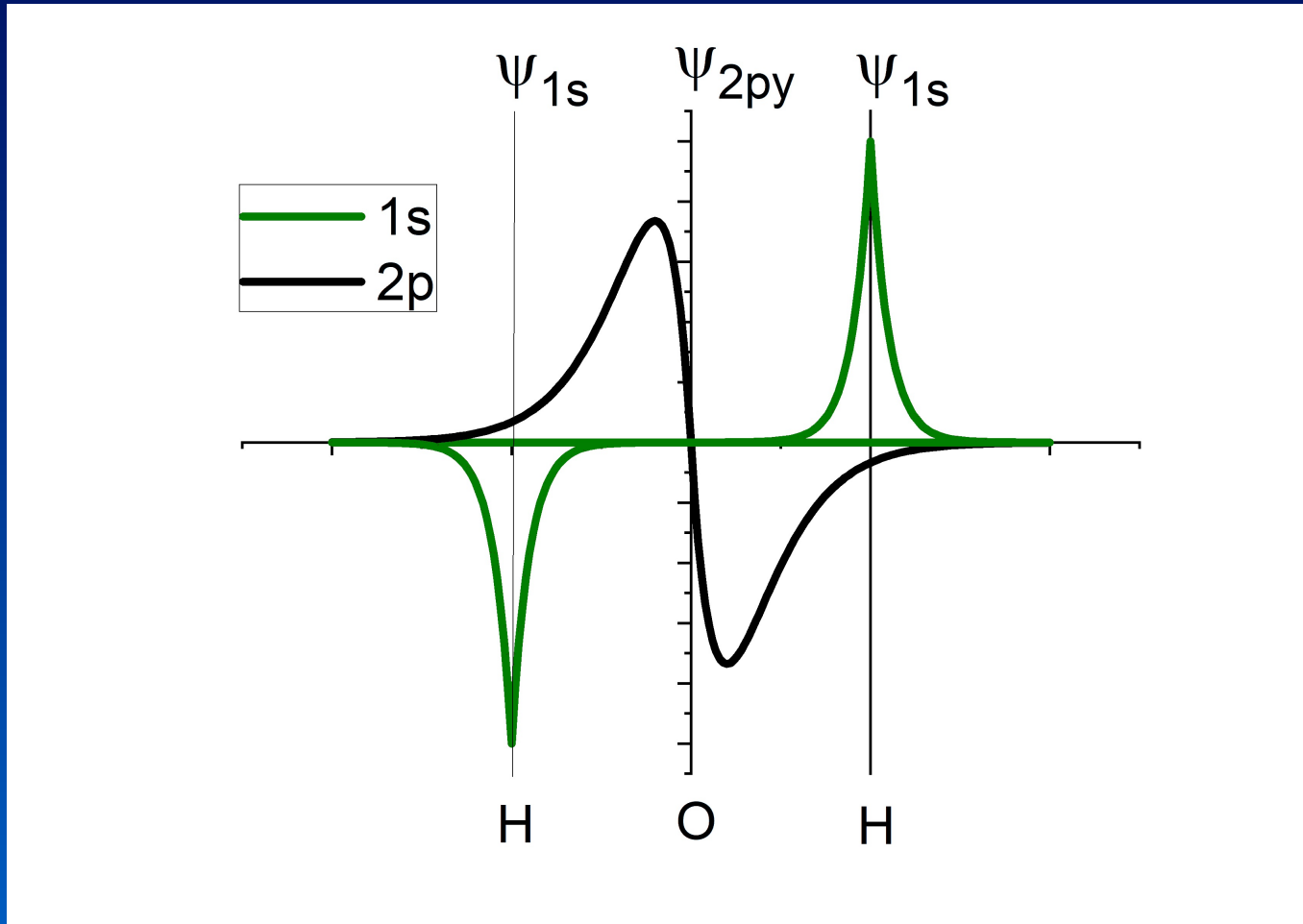
Água - C_{2v}

Orbital $1b_2$, ligante



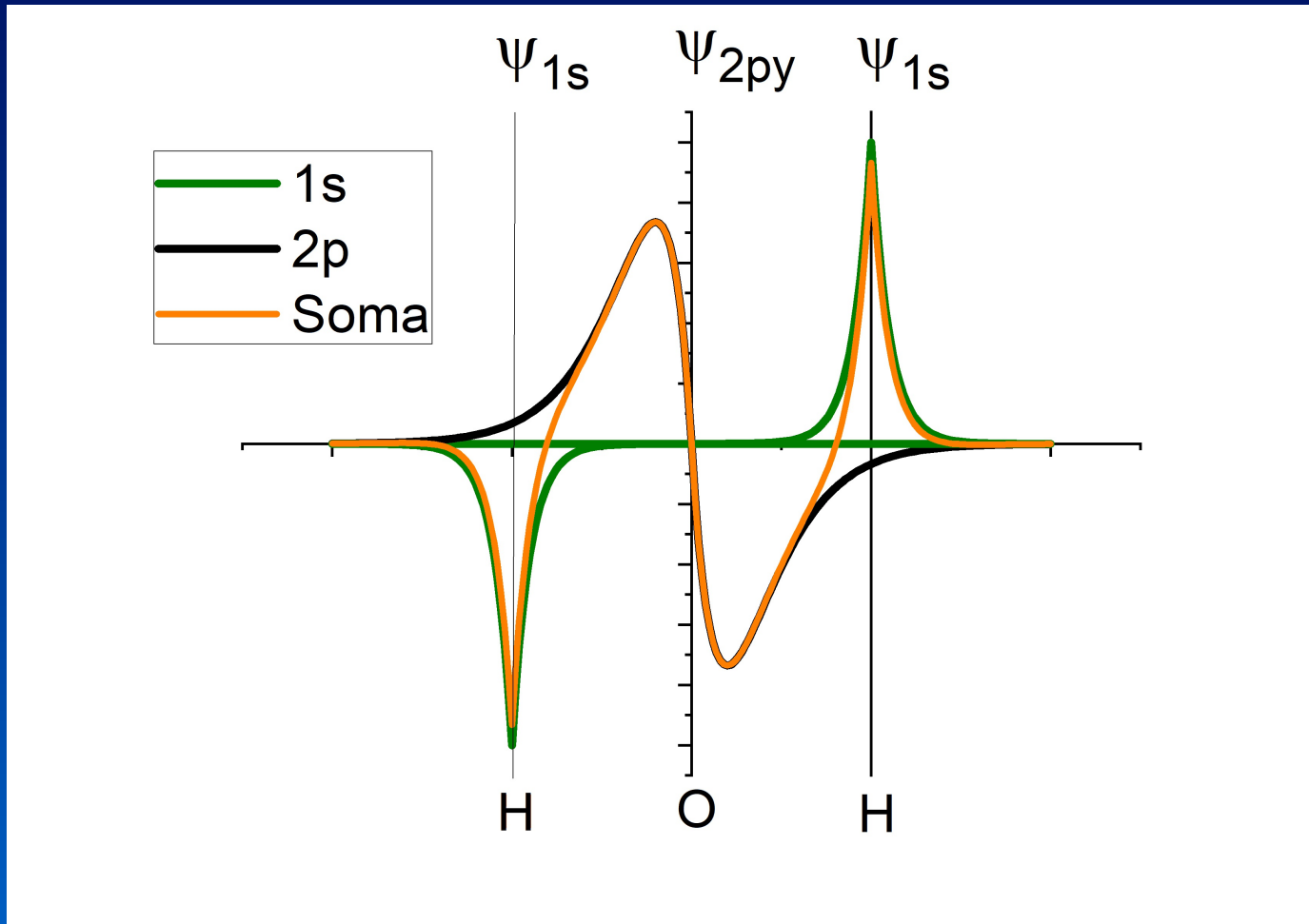
Água - C_{2v}

Orbitais 1s e 2p que formam o orbital $2b_2$, antiligante



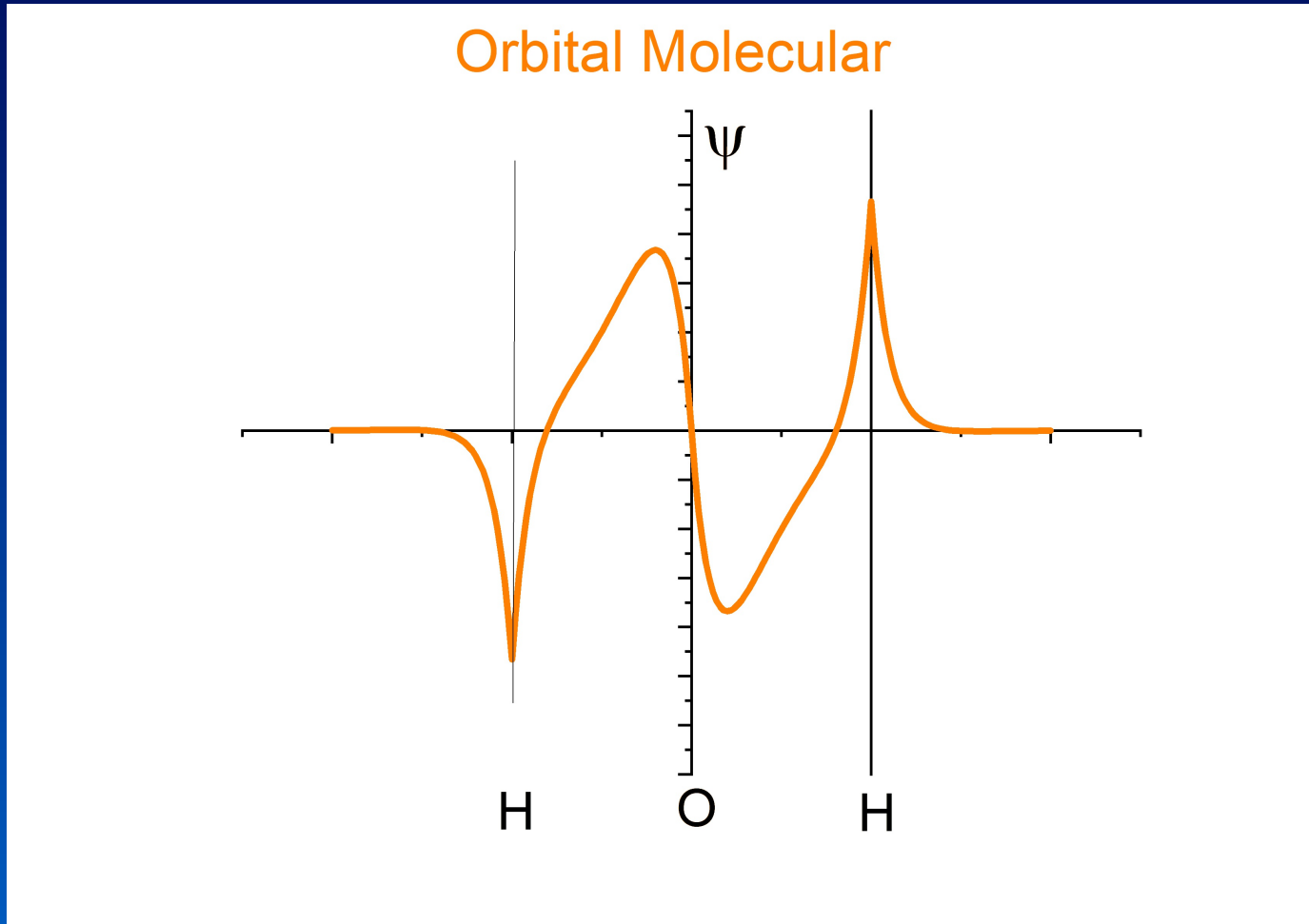
Água - C_{2v}

Soma dos orbitais 1s e 2p para formar o orbital $2b_2$, antiligante



Água - C_{2v}

Orbital molecular $2b_2$, antiligante, deslocalizado sobre os 3 átomos



FIM DA AULA 1