



Simetria e Orbitais Moleculares



Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Simetria - Aula 1 Orbitais Moleculares da água e Método do Operador Projeção

27/01/2024

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.

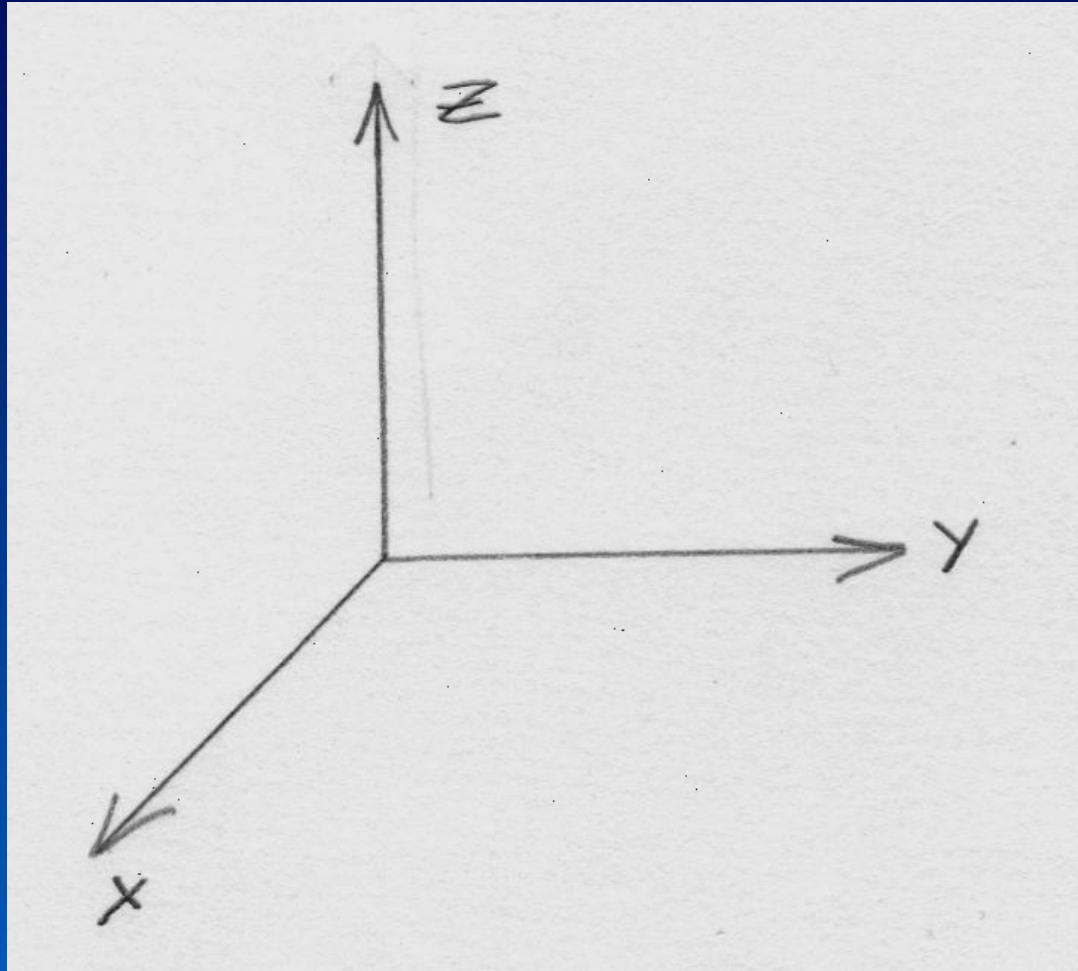
Etapas

- 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

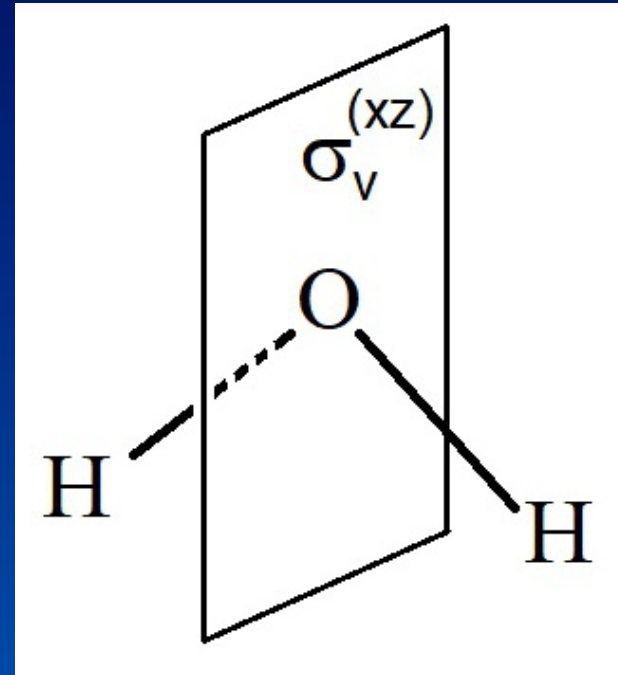
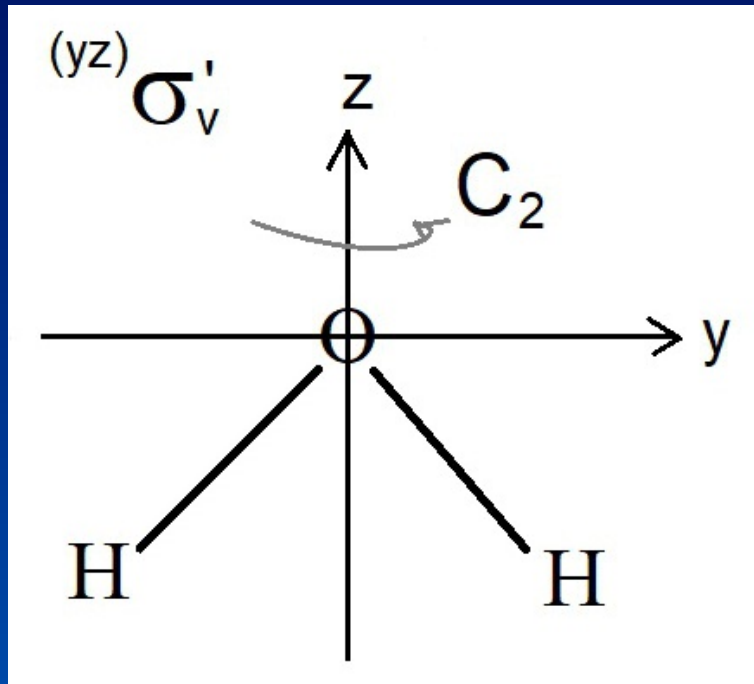
Convenção dos eixos



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.

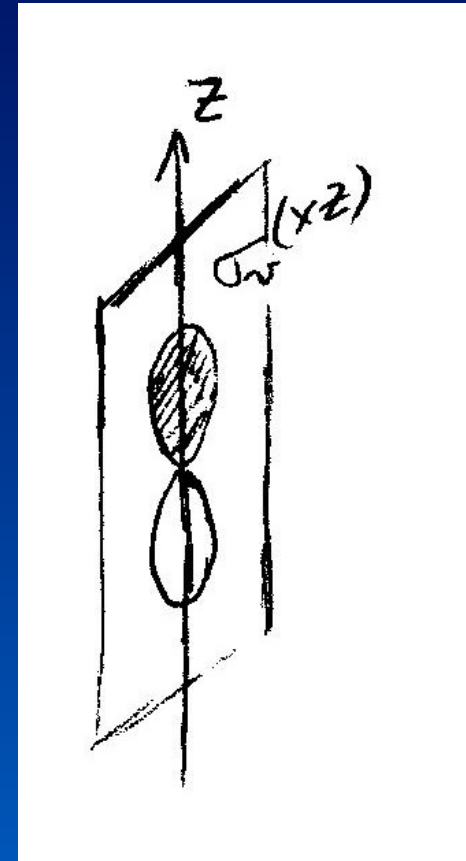
Água - C_{2v}



Água - C_{2v}

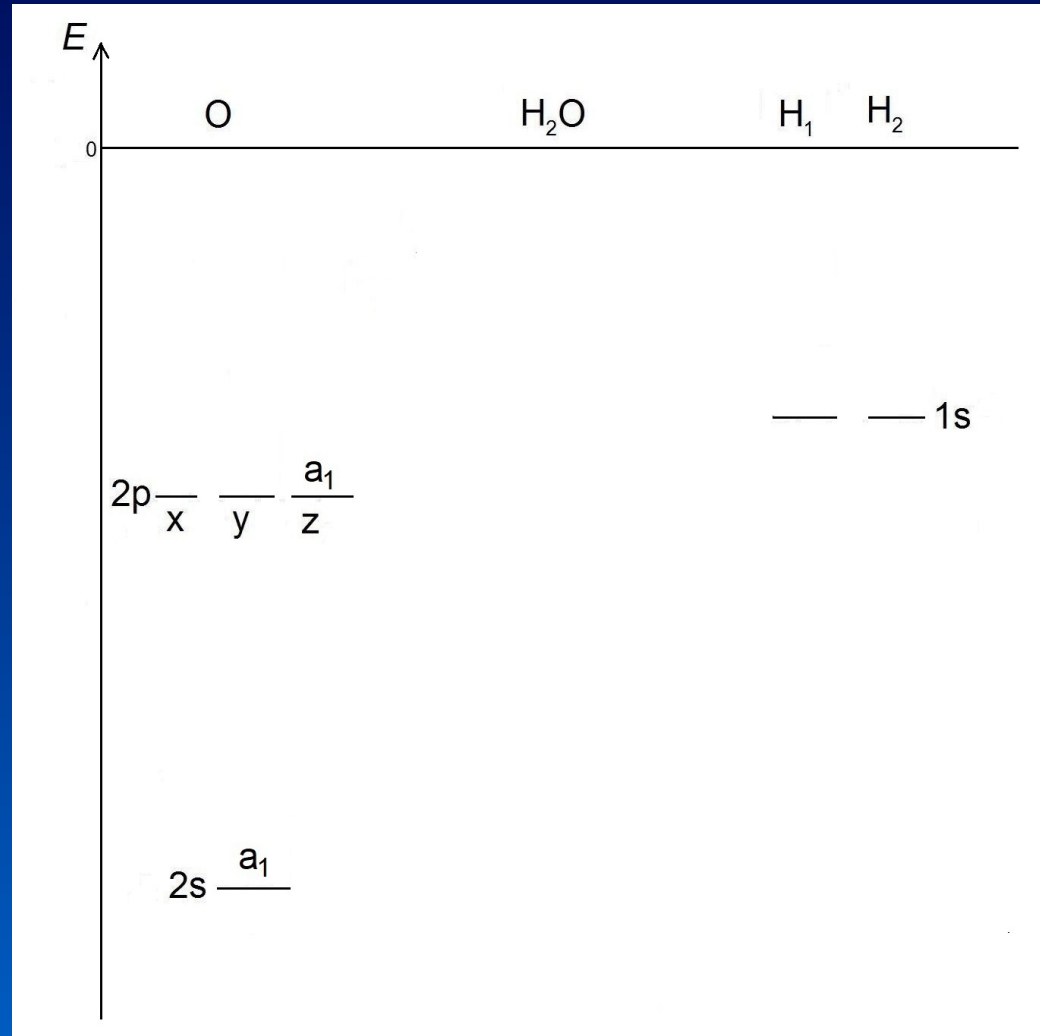
Classificando os orbitais $2s$ e $2p_z$

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



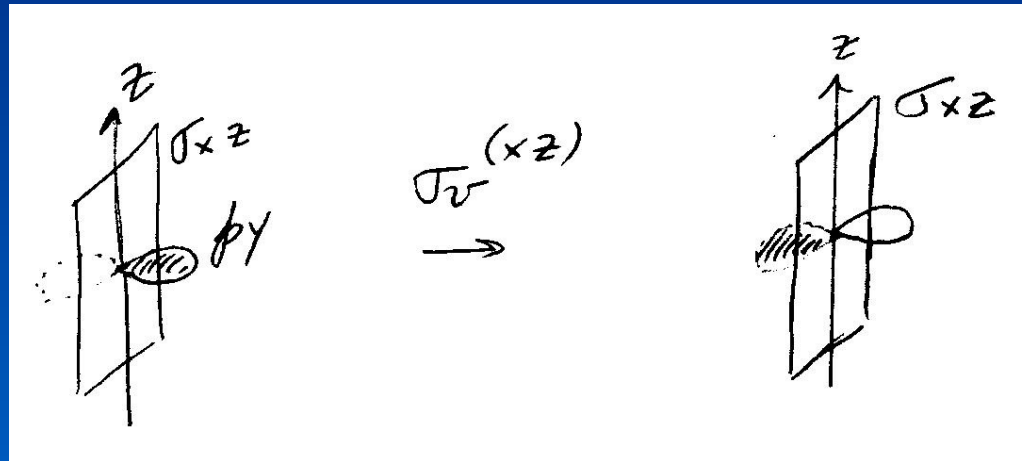
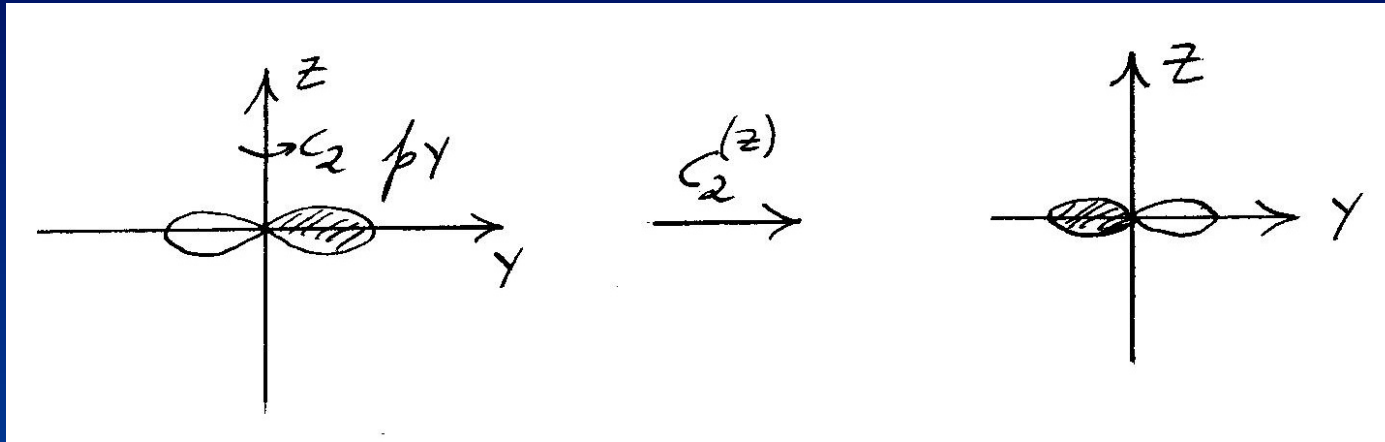
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



Água - C_{2v}

Classificando o orbital $2p_y$



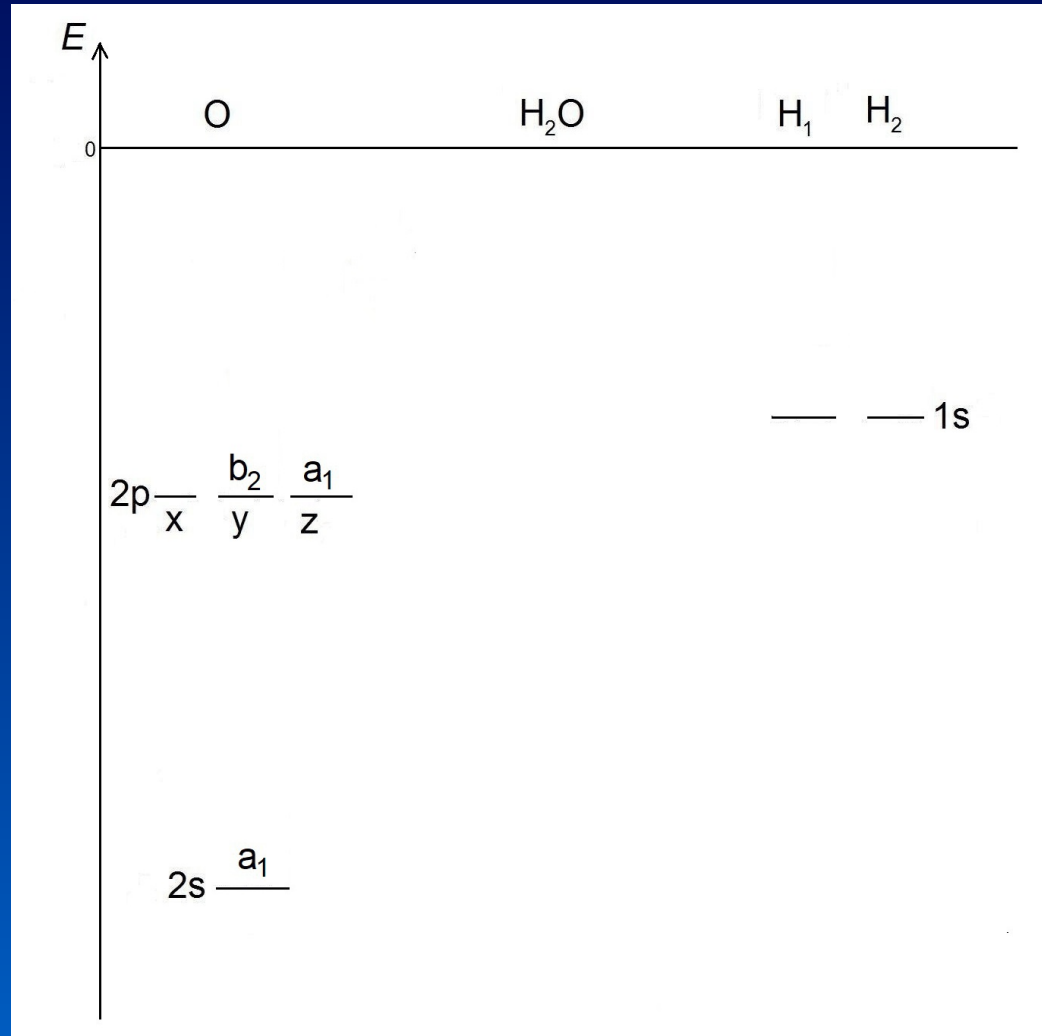
Água - C_{2v}

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

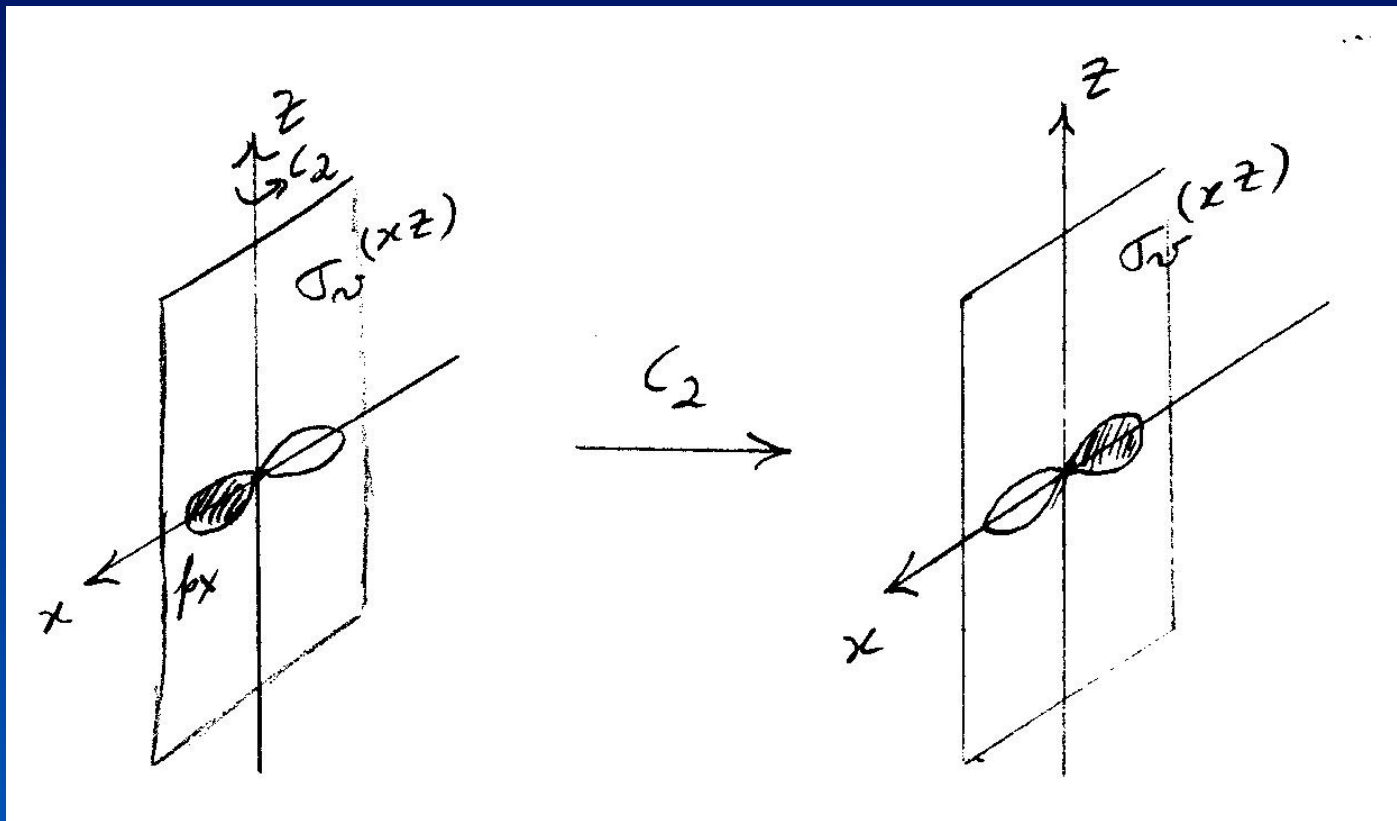
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



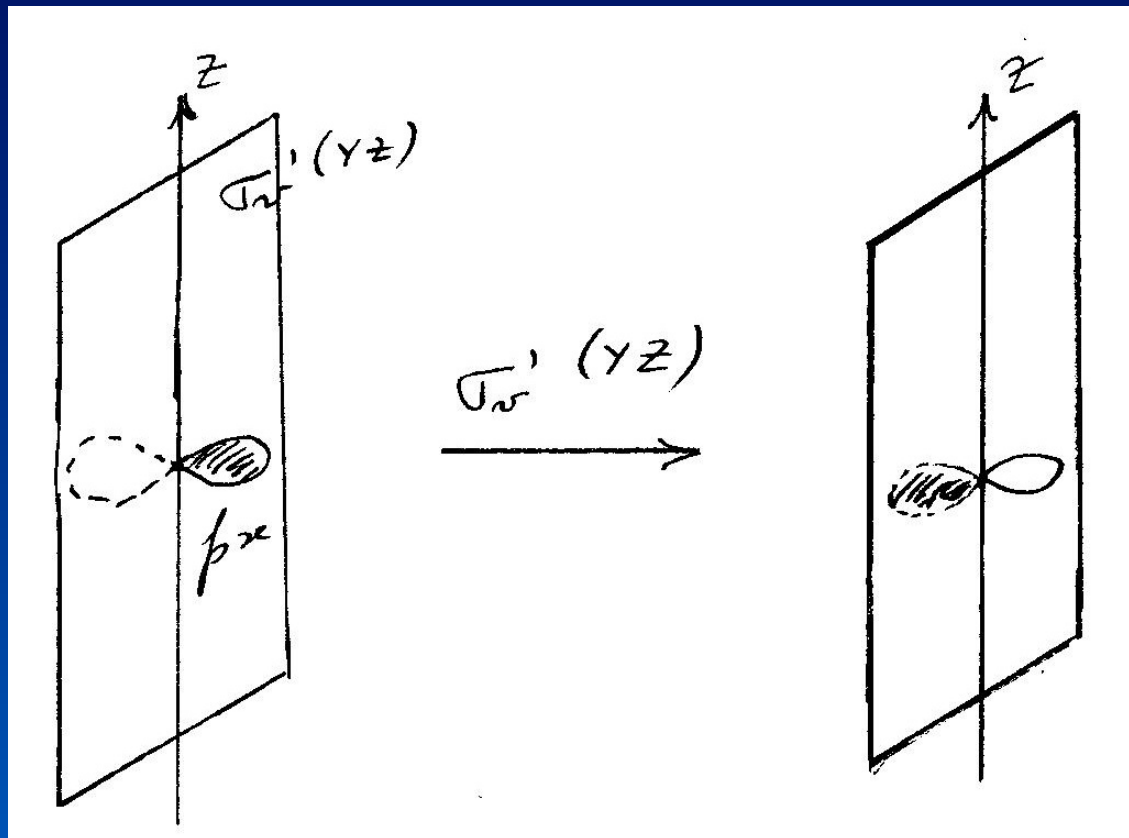
Água - C_{2v}

Classificando o orbital $2p_x$



Água - C_{2v}

Classificando o orbital $2p_x$



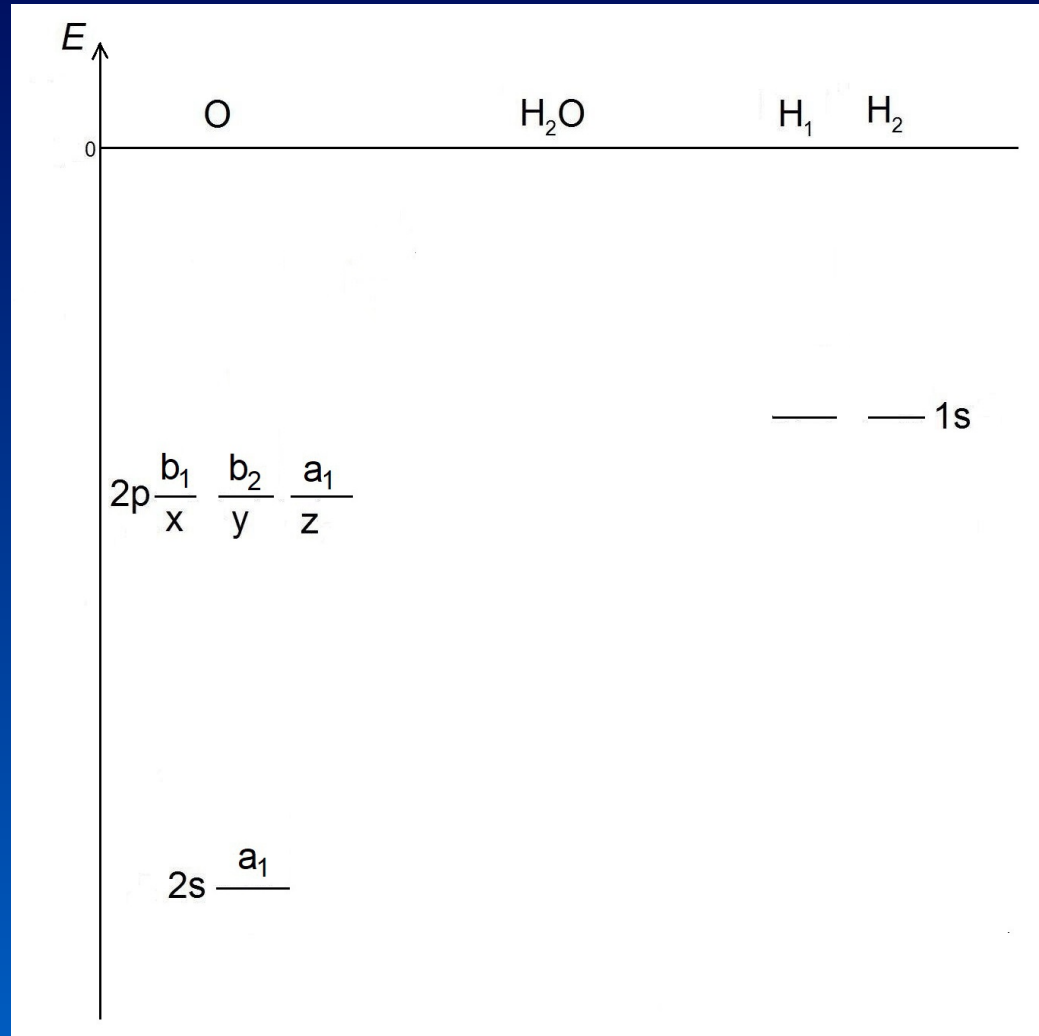
Água - C_{2v}

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

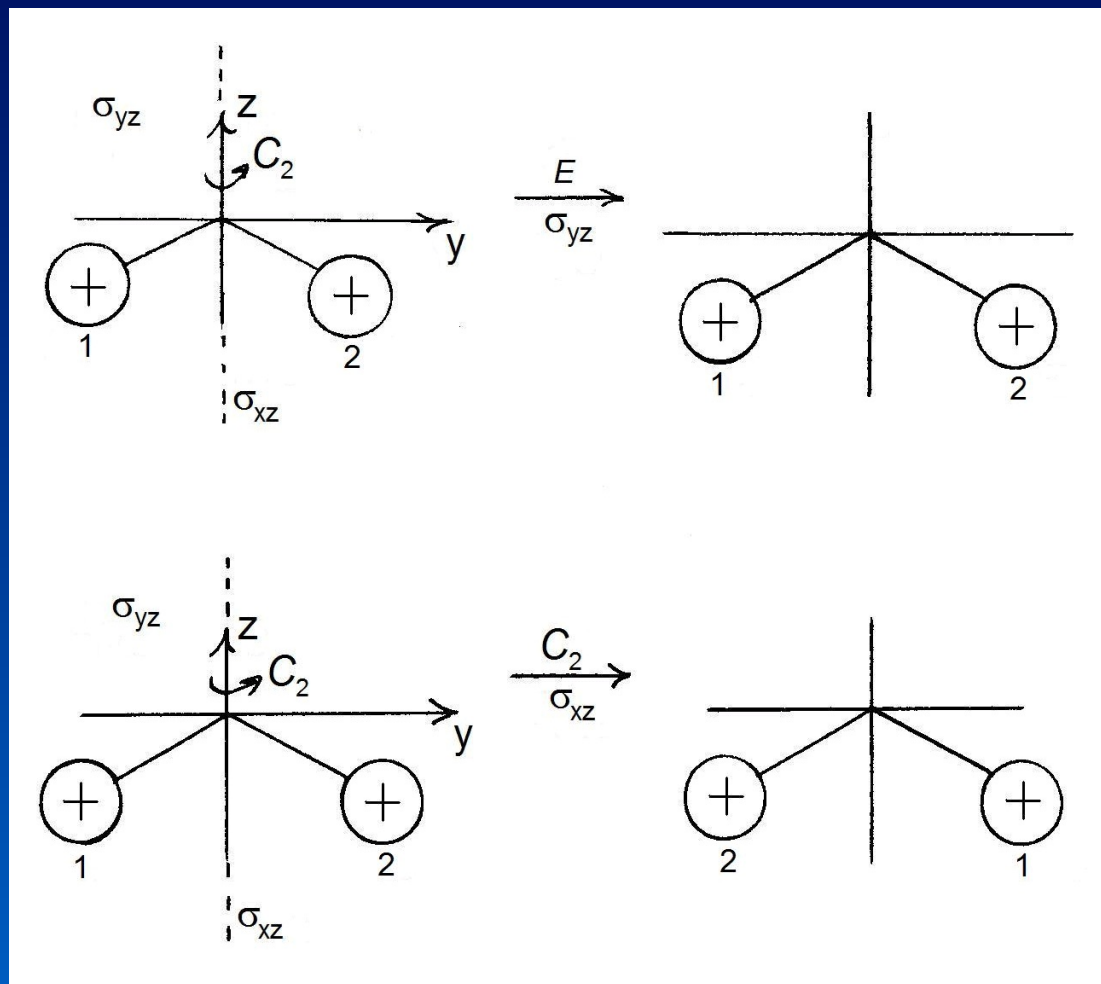
Água - C_{2v}

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

$\sigma_v (xz)$

$\chi = 0$

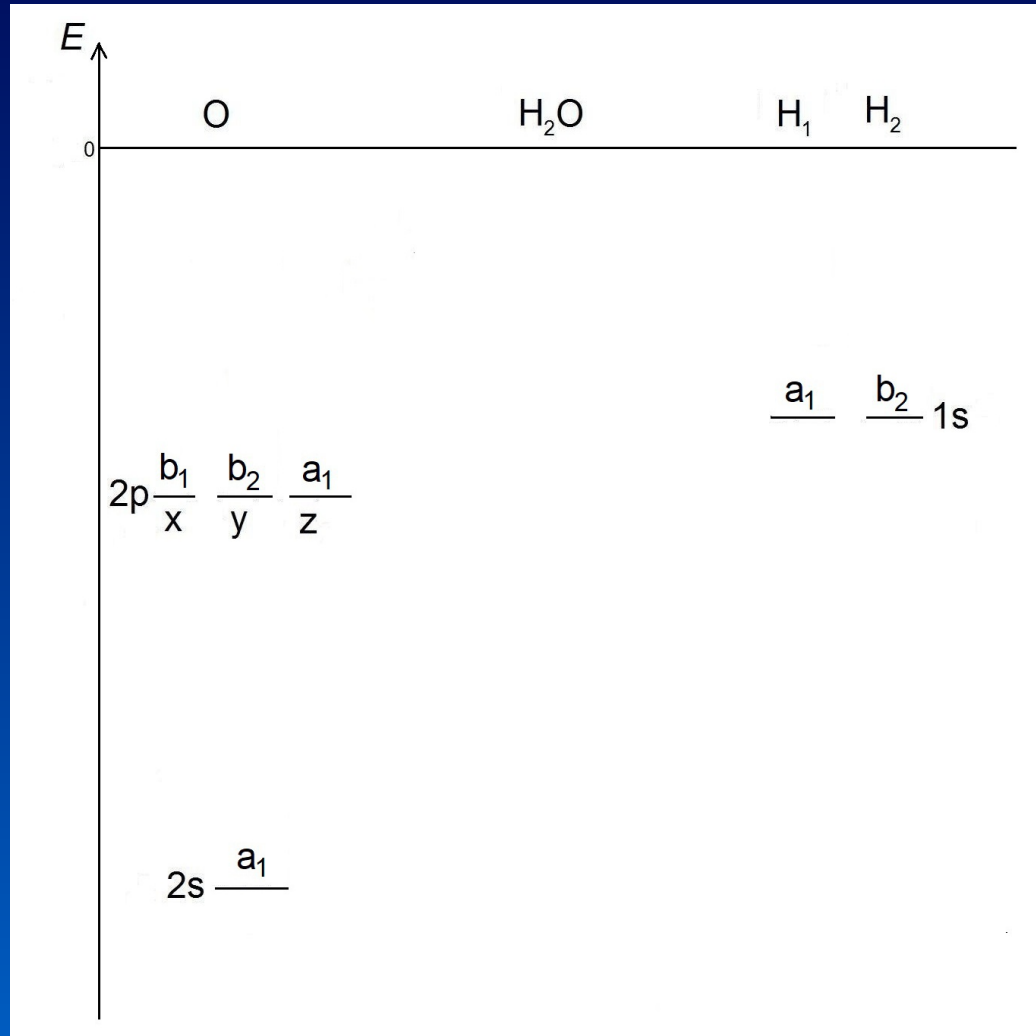
Água - C_{2v}

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

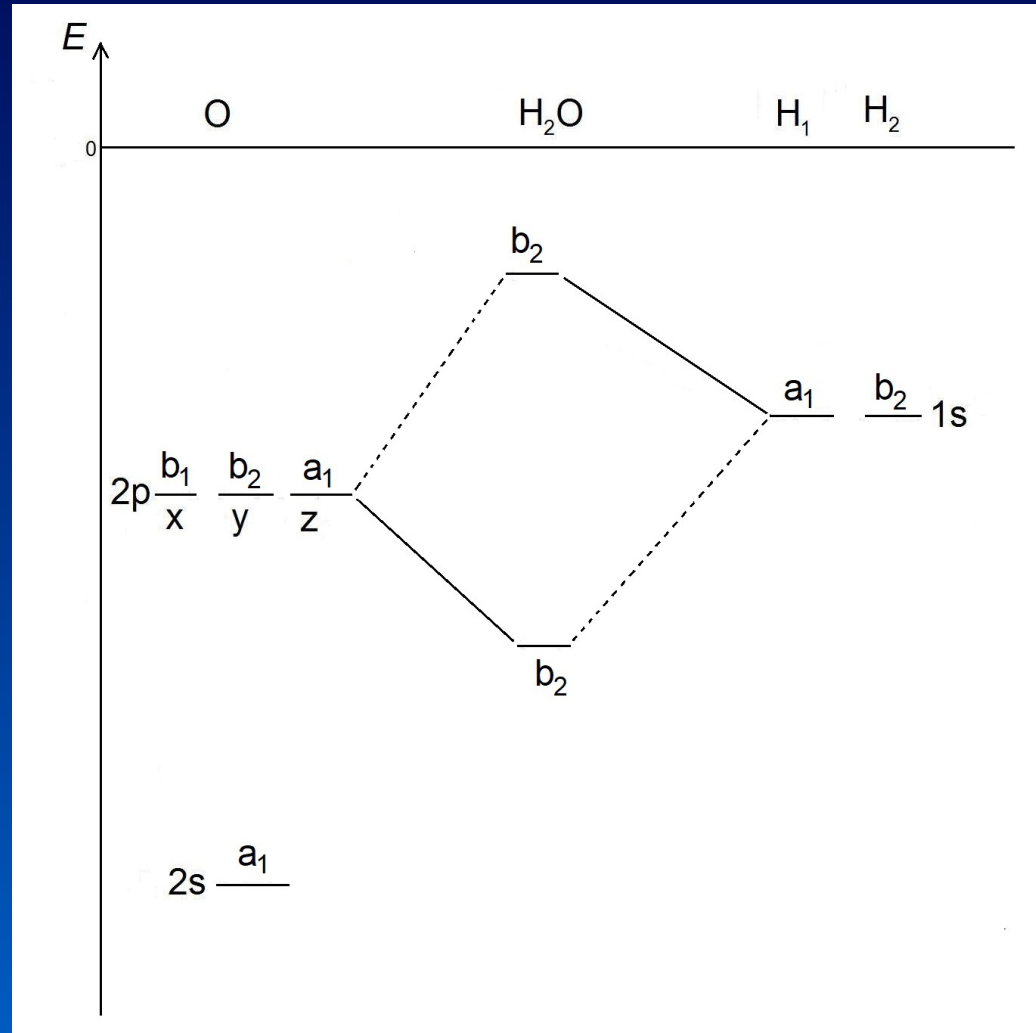


Princípios da Teoria de Orbitais Moleculares

- 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.

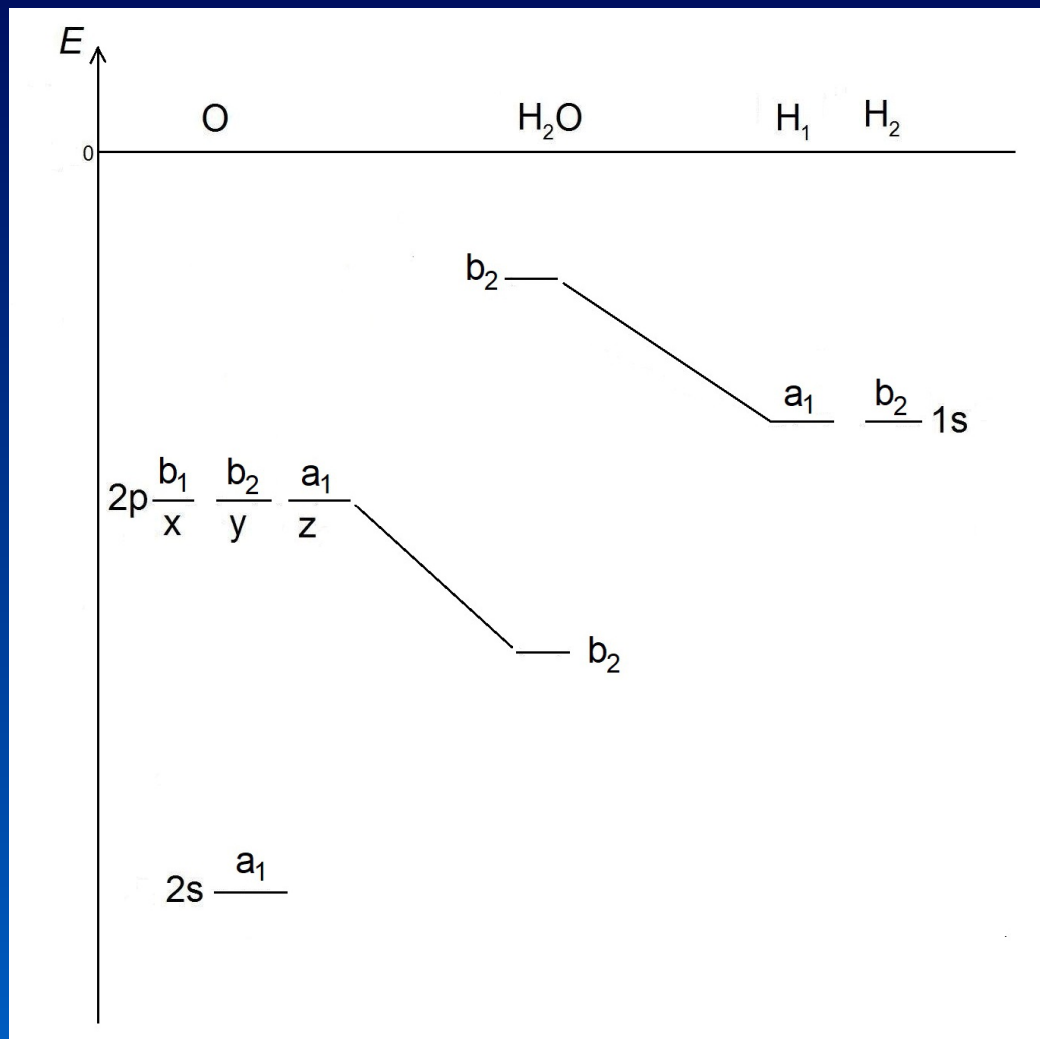
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



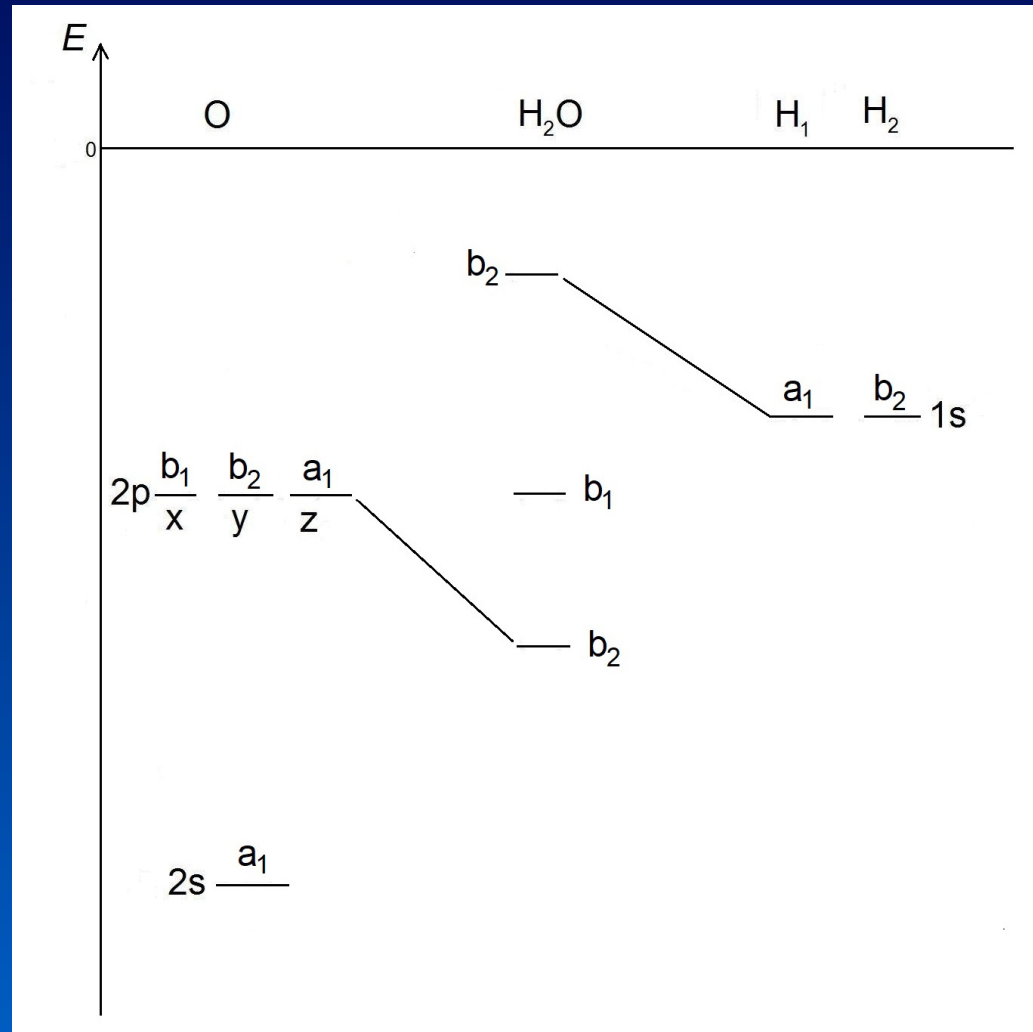
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



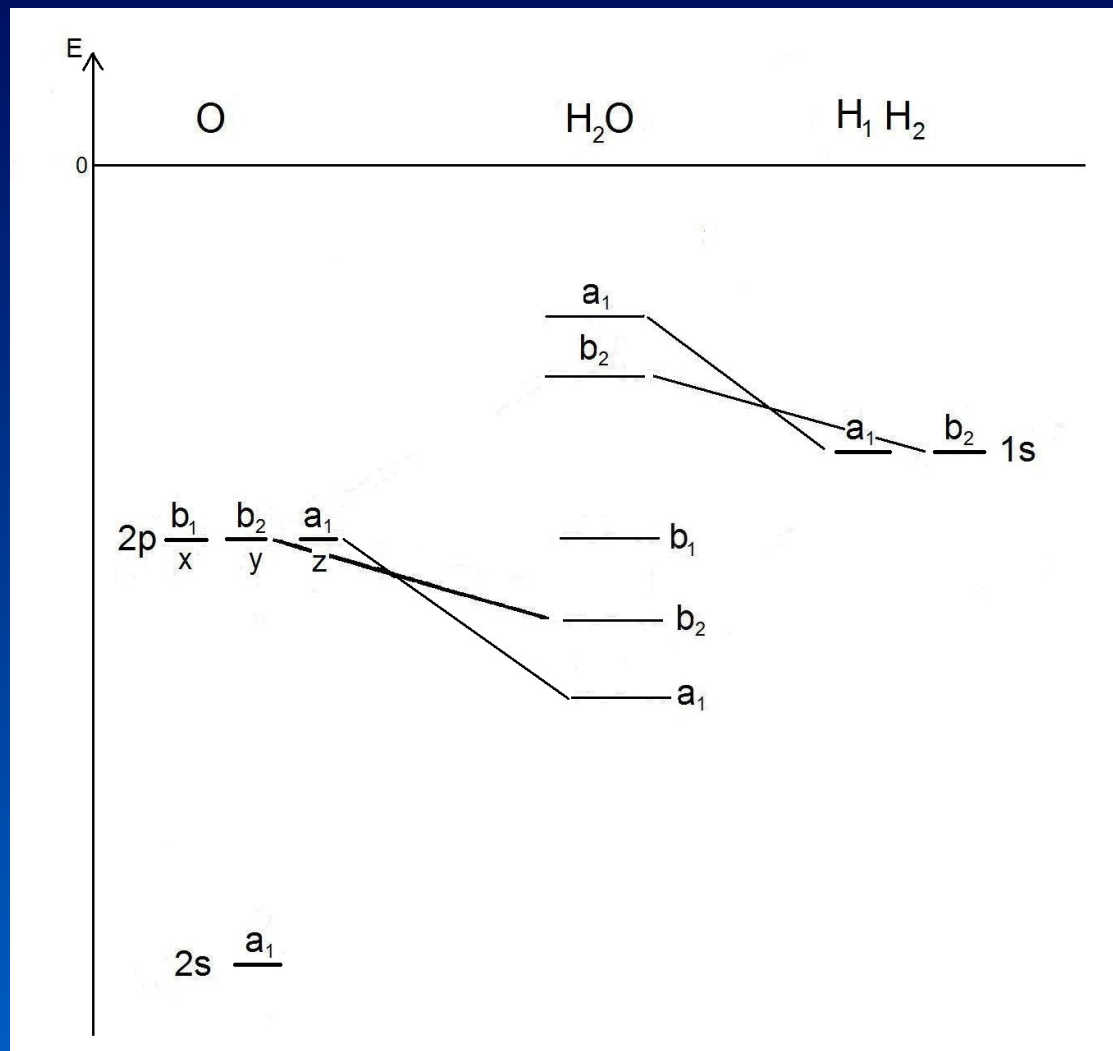
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



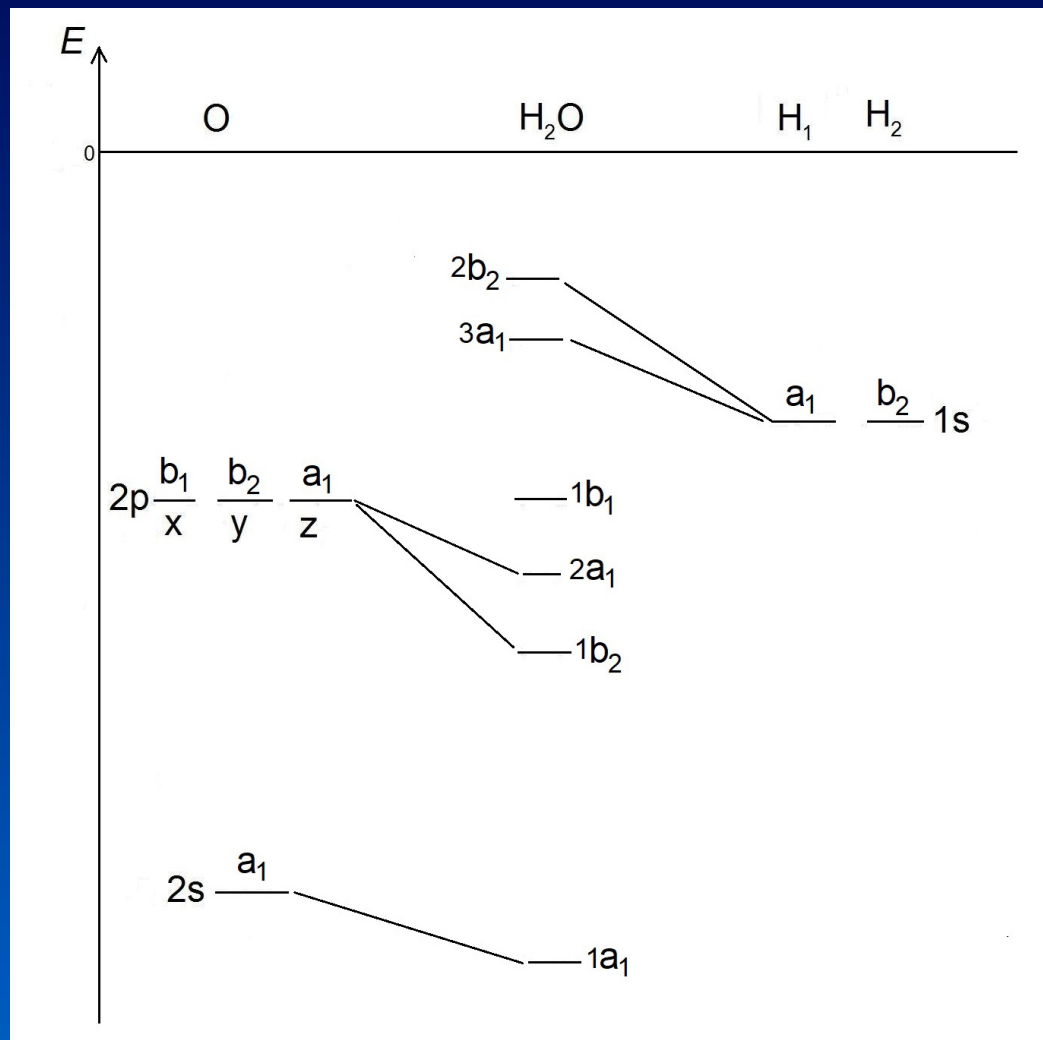
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



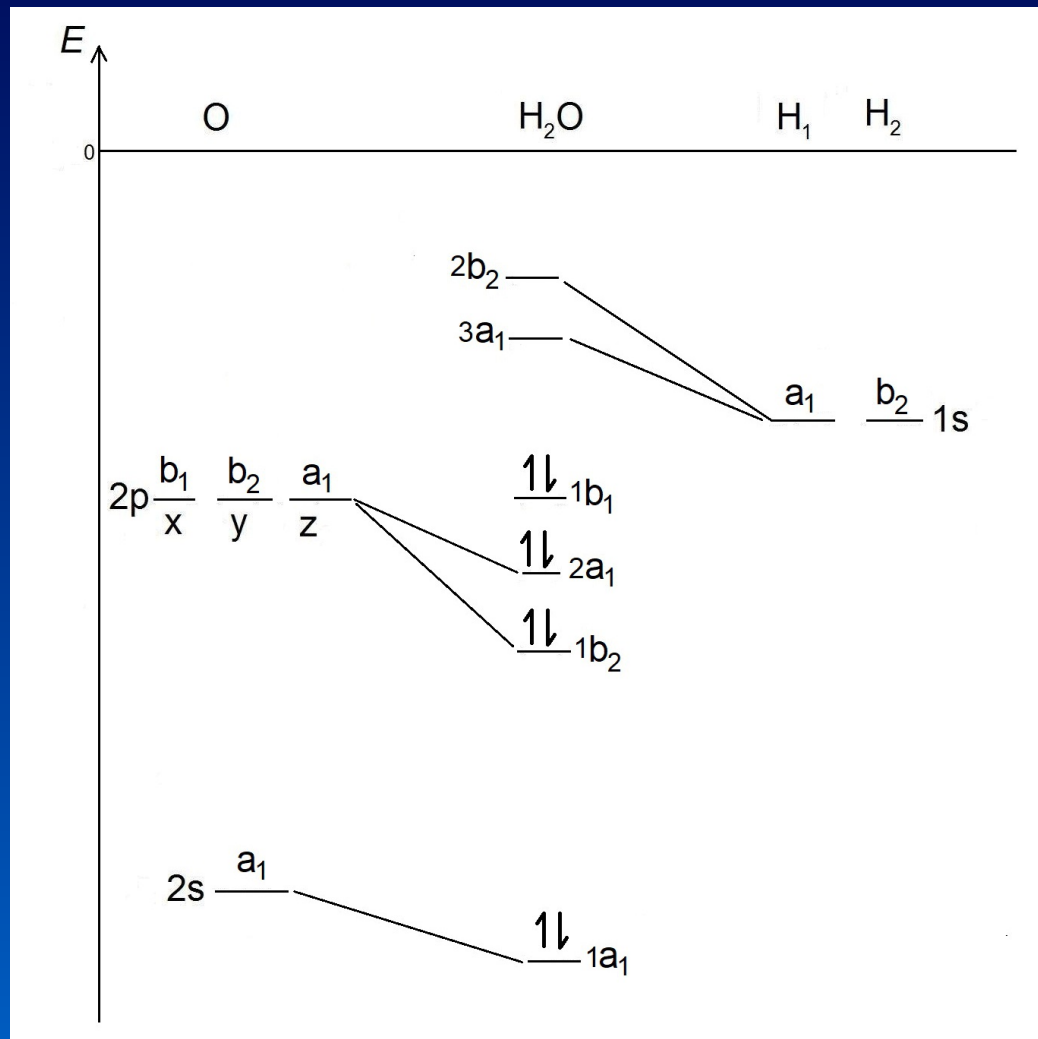
Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



Água - C_{2v}

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



Espectros de fotoelétron

1. Albright, T. A.; Burdett, J. K. *Problems in Molecular Orbital Theory*, Oxford University Press, 1992. pg 32.
2. Brundle, C. R.; Turner, D. W. *Proc. Roy Soc. A* 307:27 (1968).

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

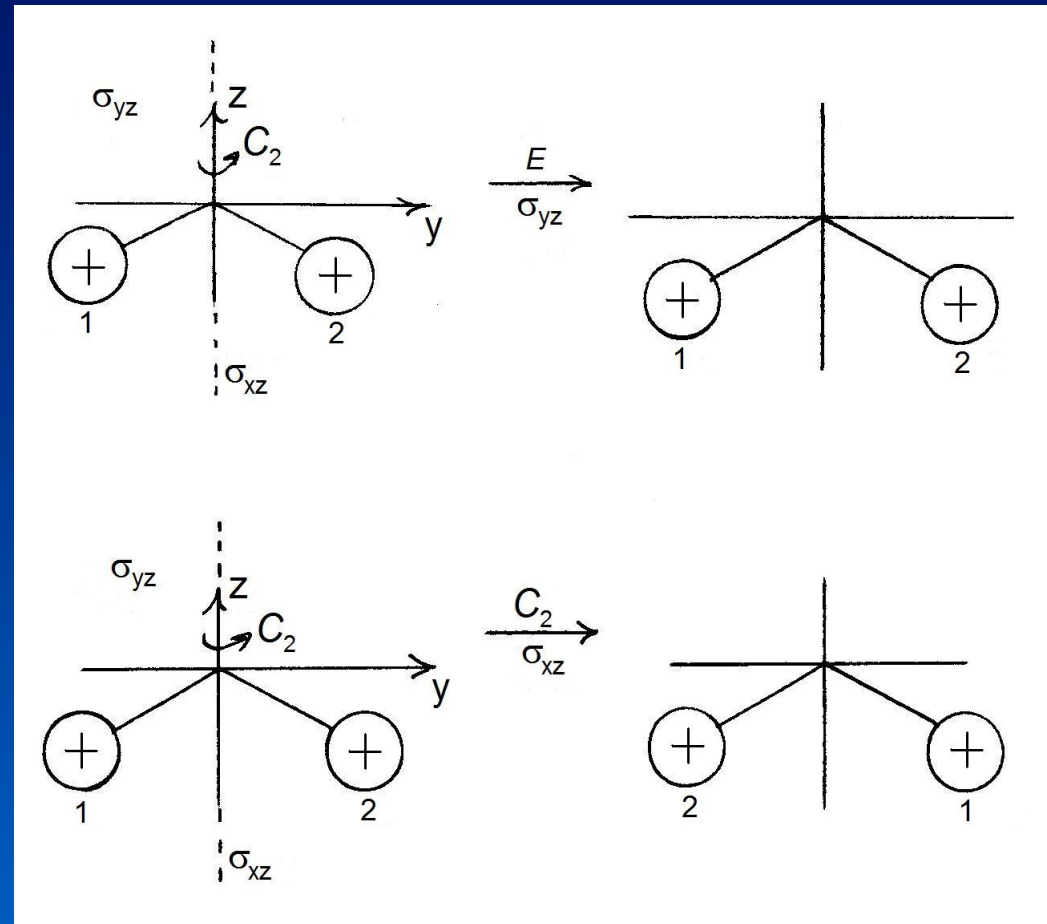
Lista das projeções

E φ_1

C_2 φ_2

$\sigma_v^{(xz)}$ φ_2

$\sigma'_v^{(yz)}$ φ_1



Água - C_{2v}

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

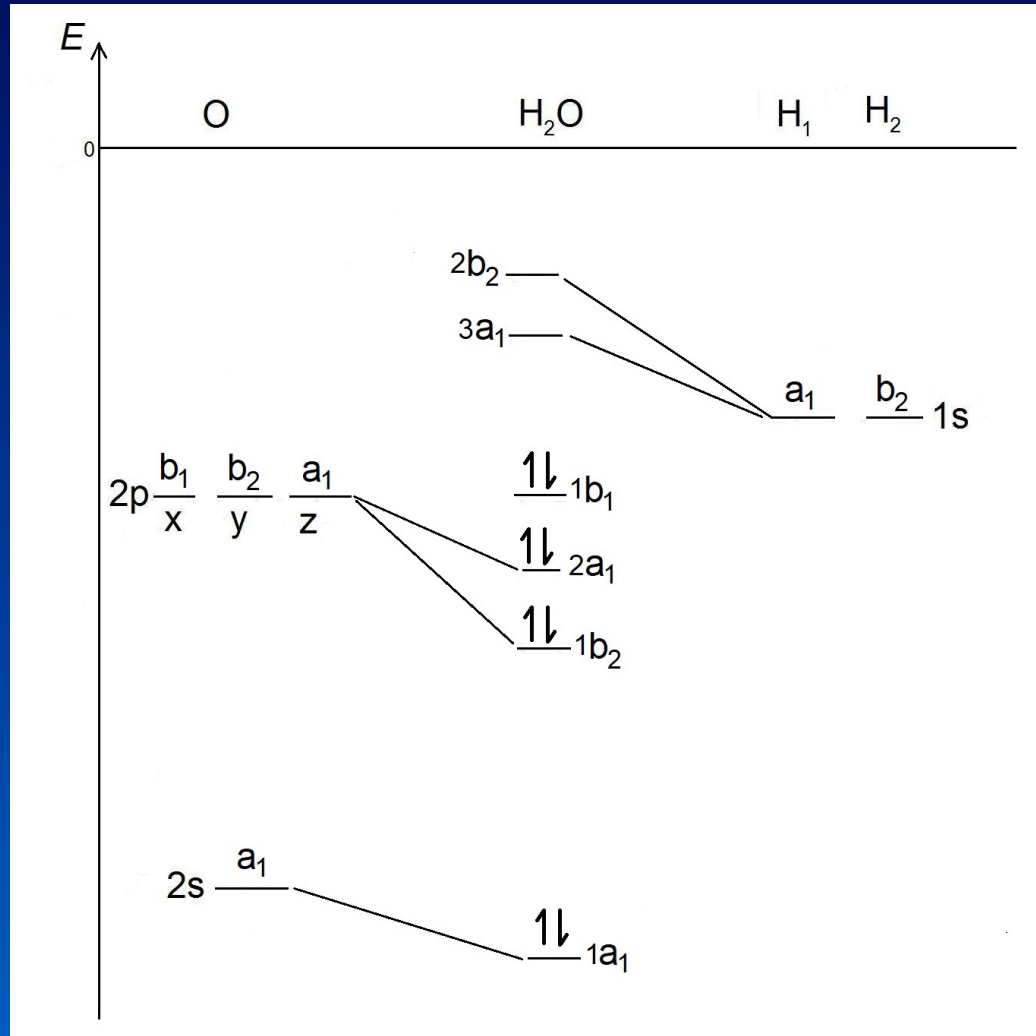
		A_1	B_2
E	φ_1	1	1
C_2	φ_2	1	-1
$\sigma_v^{(xz)}$	φ_2	1	-1
$\sigma'_v^{(yz)}$	φ_1	1	1

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

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

Água - C_{2v}

Diagrama de energia dos orbitais moleculares

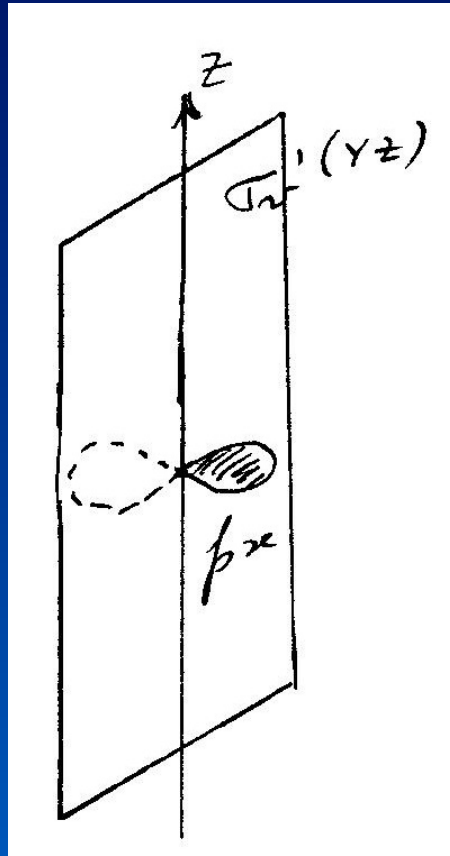


Água - C_{2v}

DESENHANDO OS ORBITAIS MOLECULARES

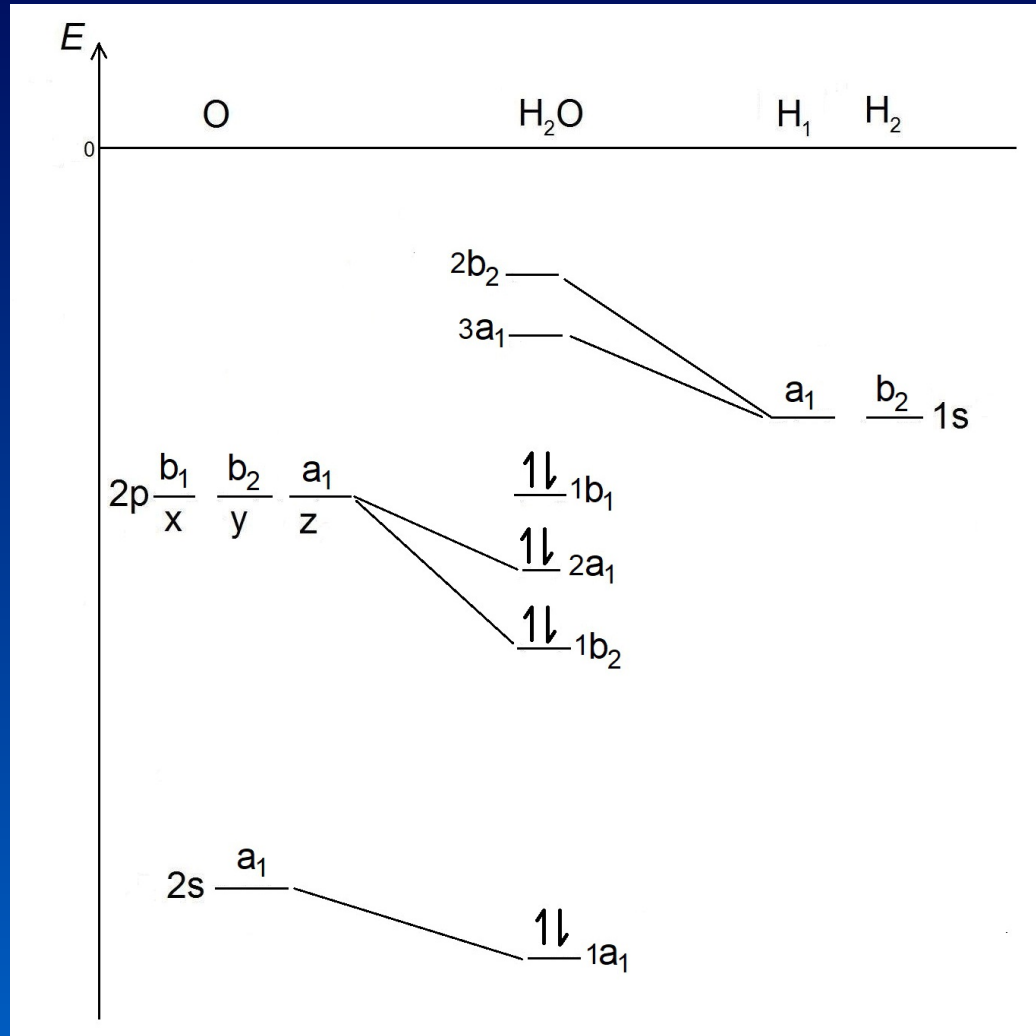
Água - C_{2v}

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



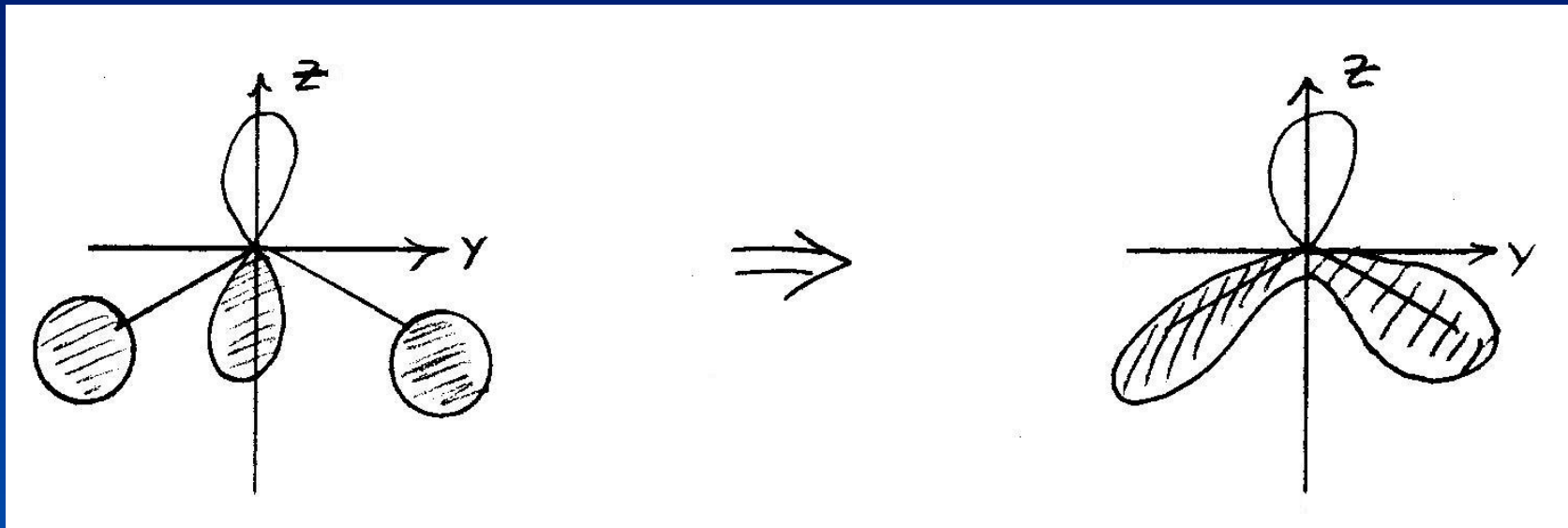
Água - C_{2v}

Diagrama de energia dos orbitais moleculares



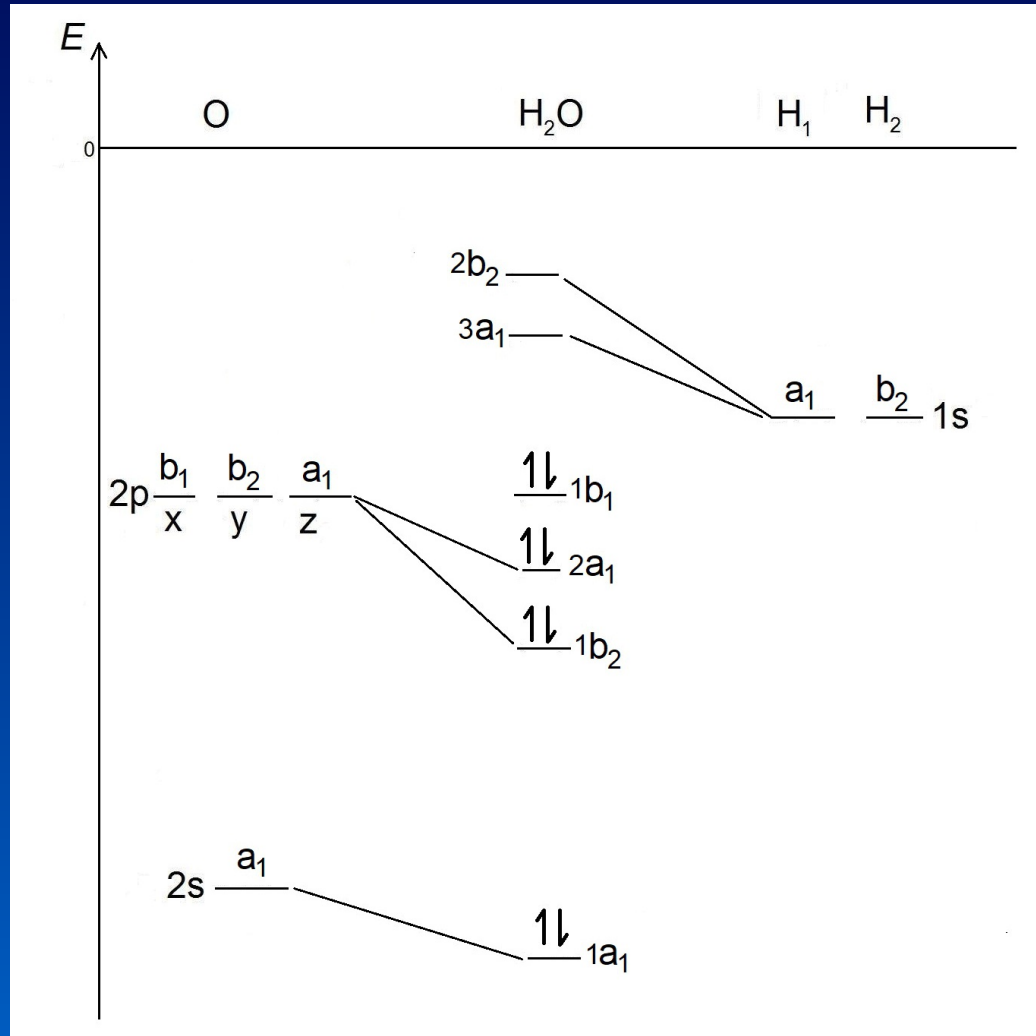
Água - C_{2v}

Orbital $2a_1$, ligante



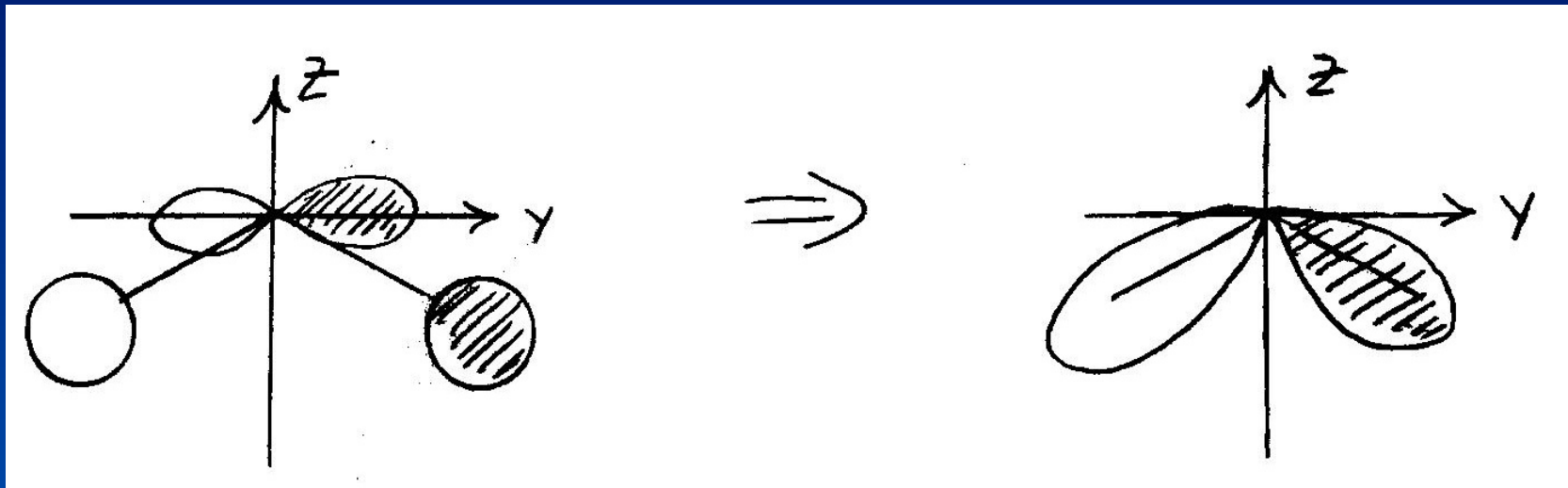
Água - C_{2v}

Diagrama de energia dos orbitais moleculares



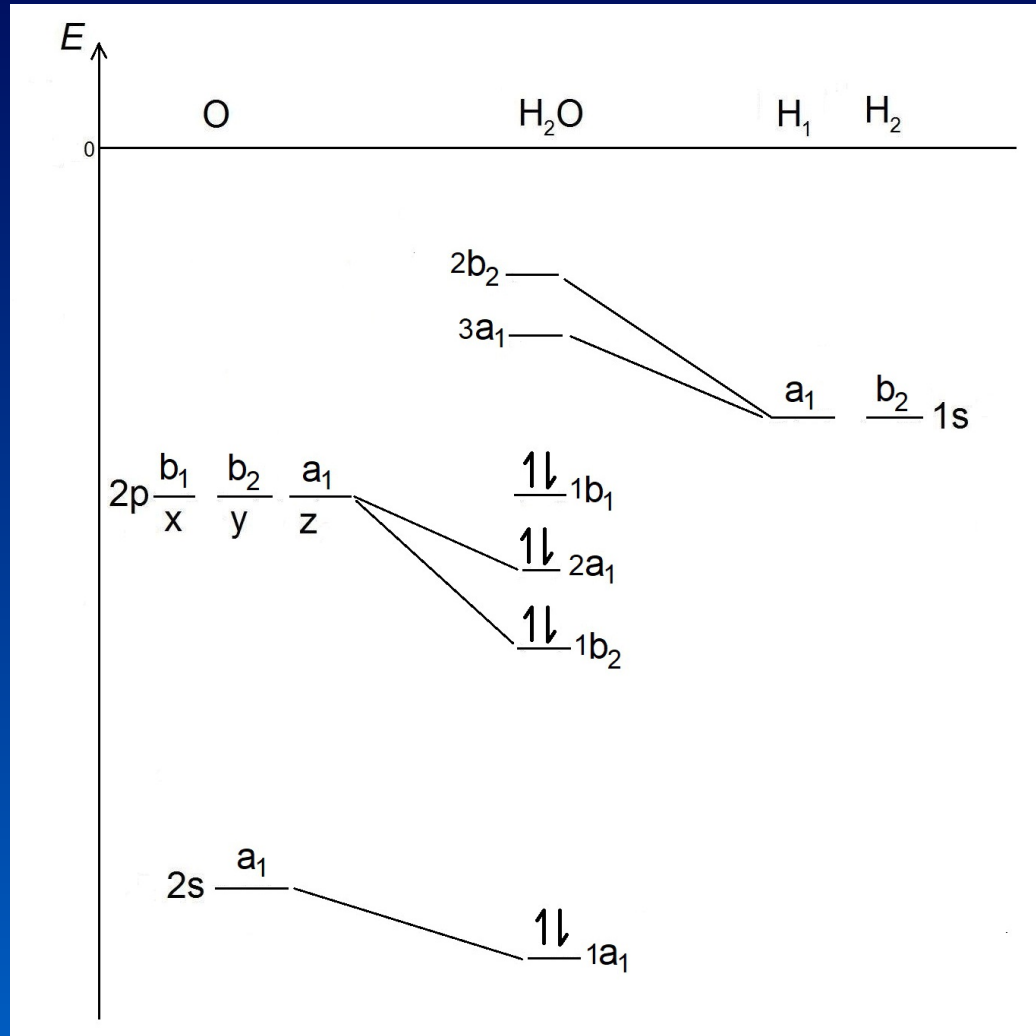
Água - C_{2v}

Orbital $1b_2$, ligante



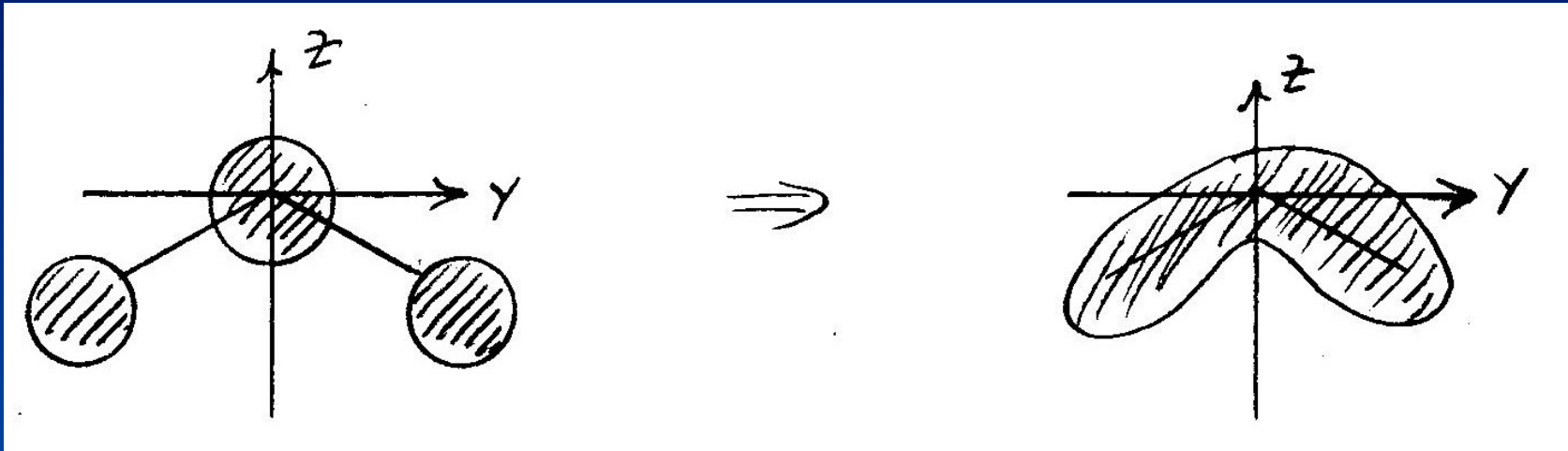
Água - C_{2v}

Diagrama de energia dos orbitais moleculares



Água - C_{2v}

Orbital $1a_1$, ligante



Mecânica Ondulatória

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

Orbital 1s

Uma onda parada, estática, que não depende do tempo

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

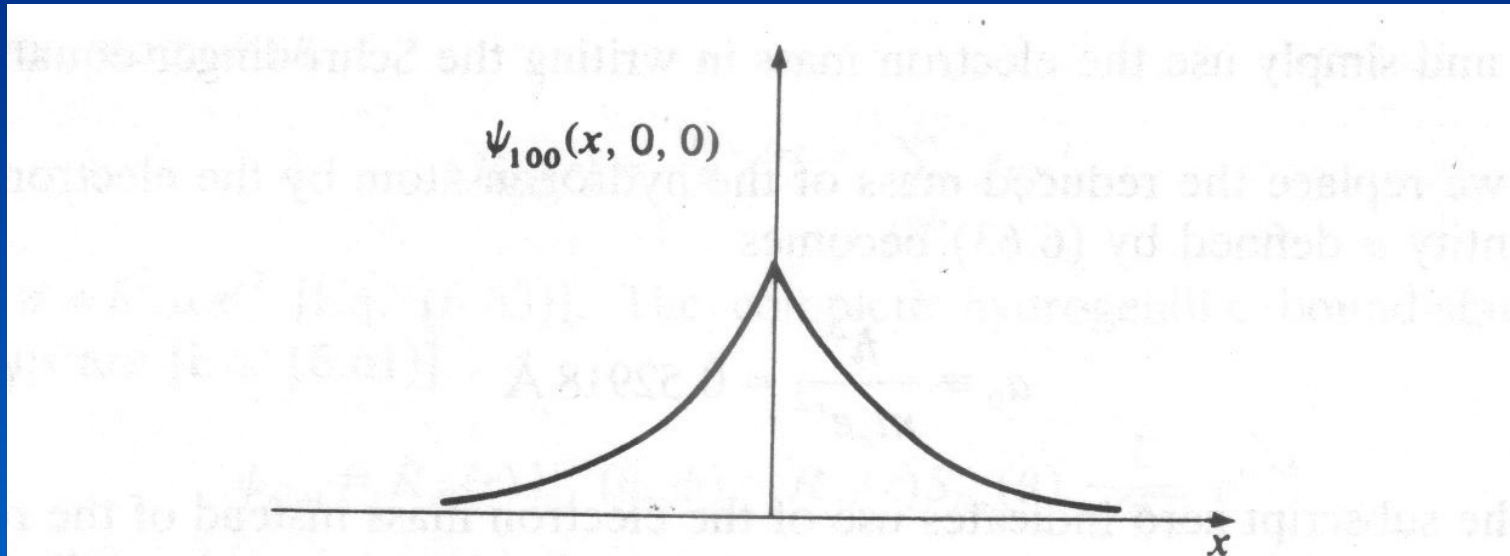


Figure 6.7 Cusp in the hydrogen-atom ground-state wave function.

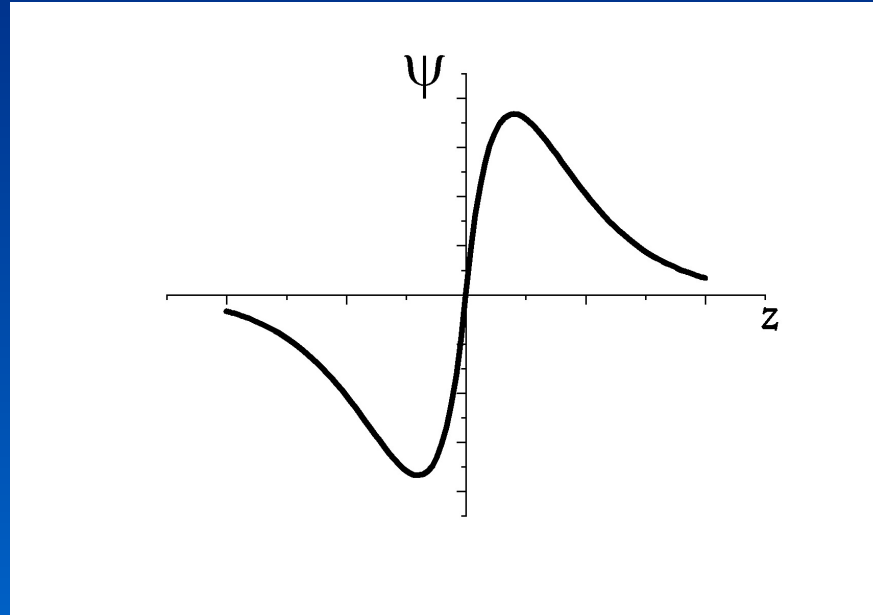
Mecânica Ondulatória

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

Orbital $2p_z$

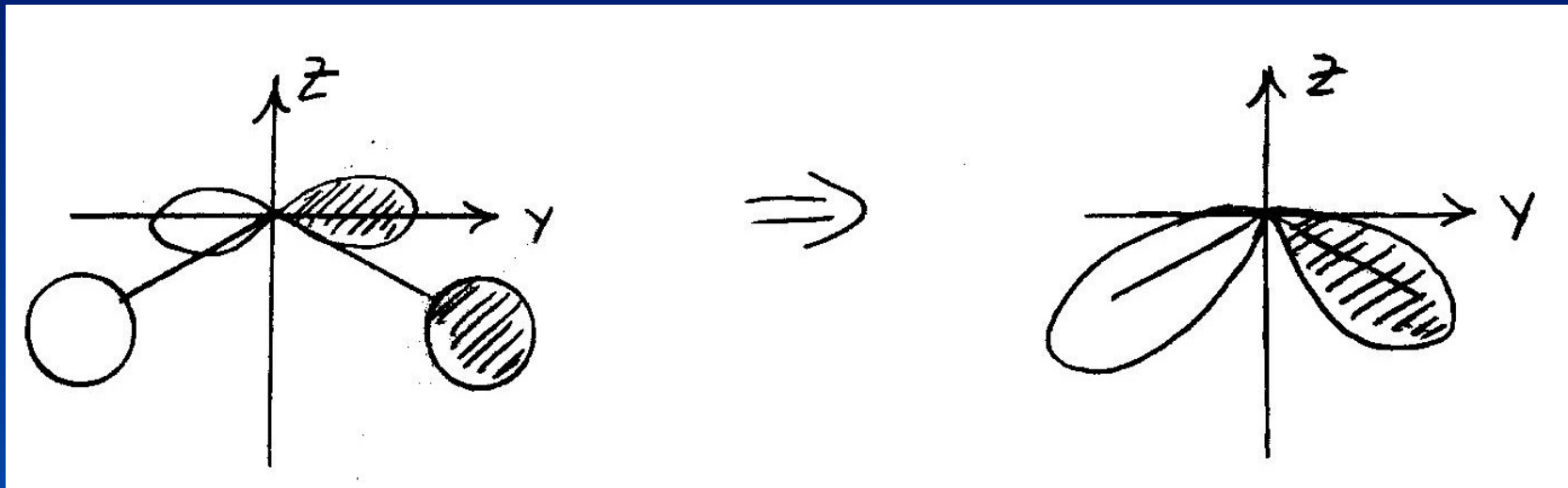
Uma onda parada, estática, que não depende do tempo

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



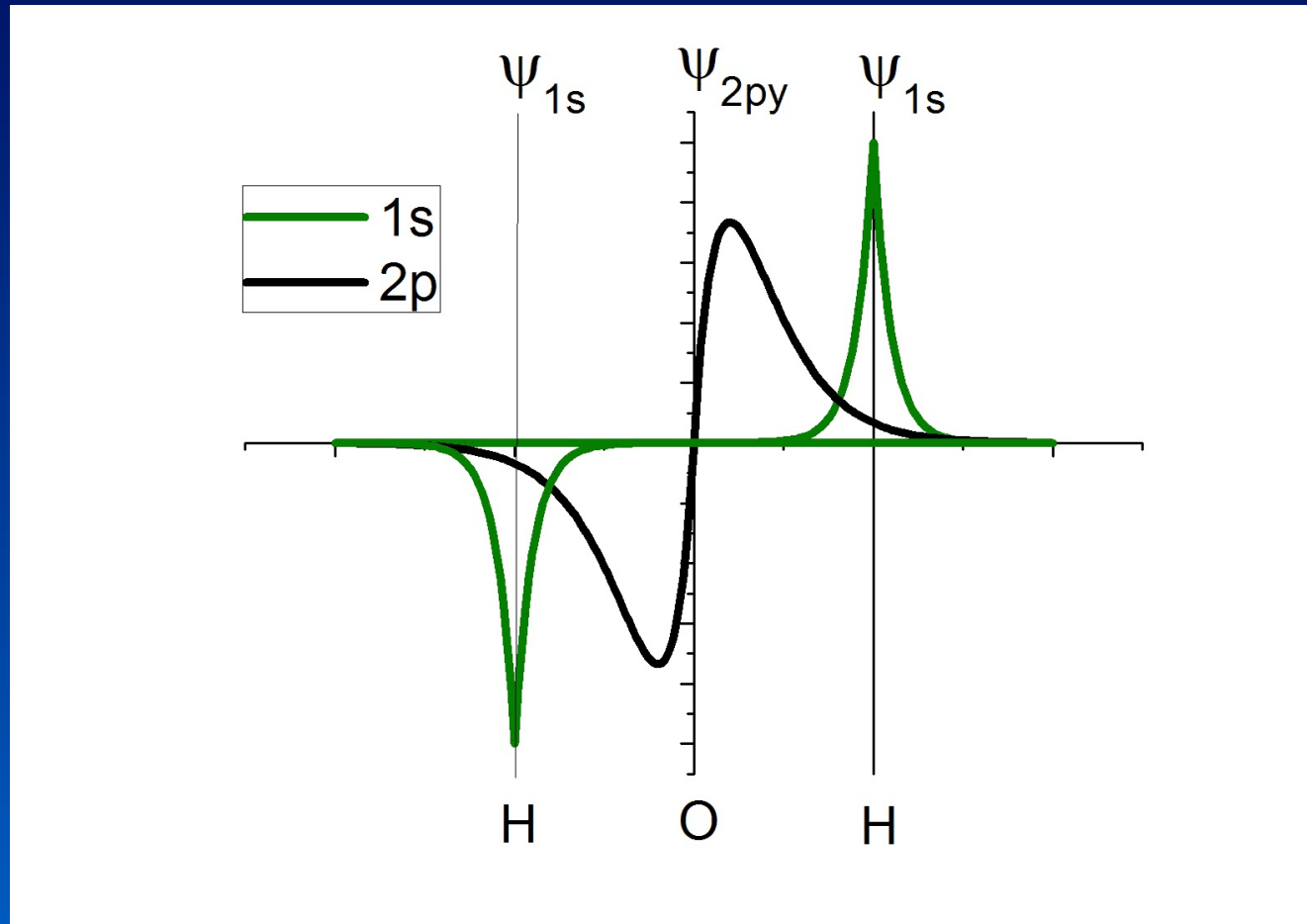
Água - C_{2v}

Orbital $1b_2$, ligante



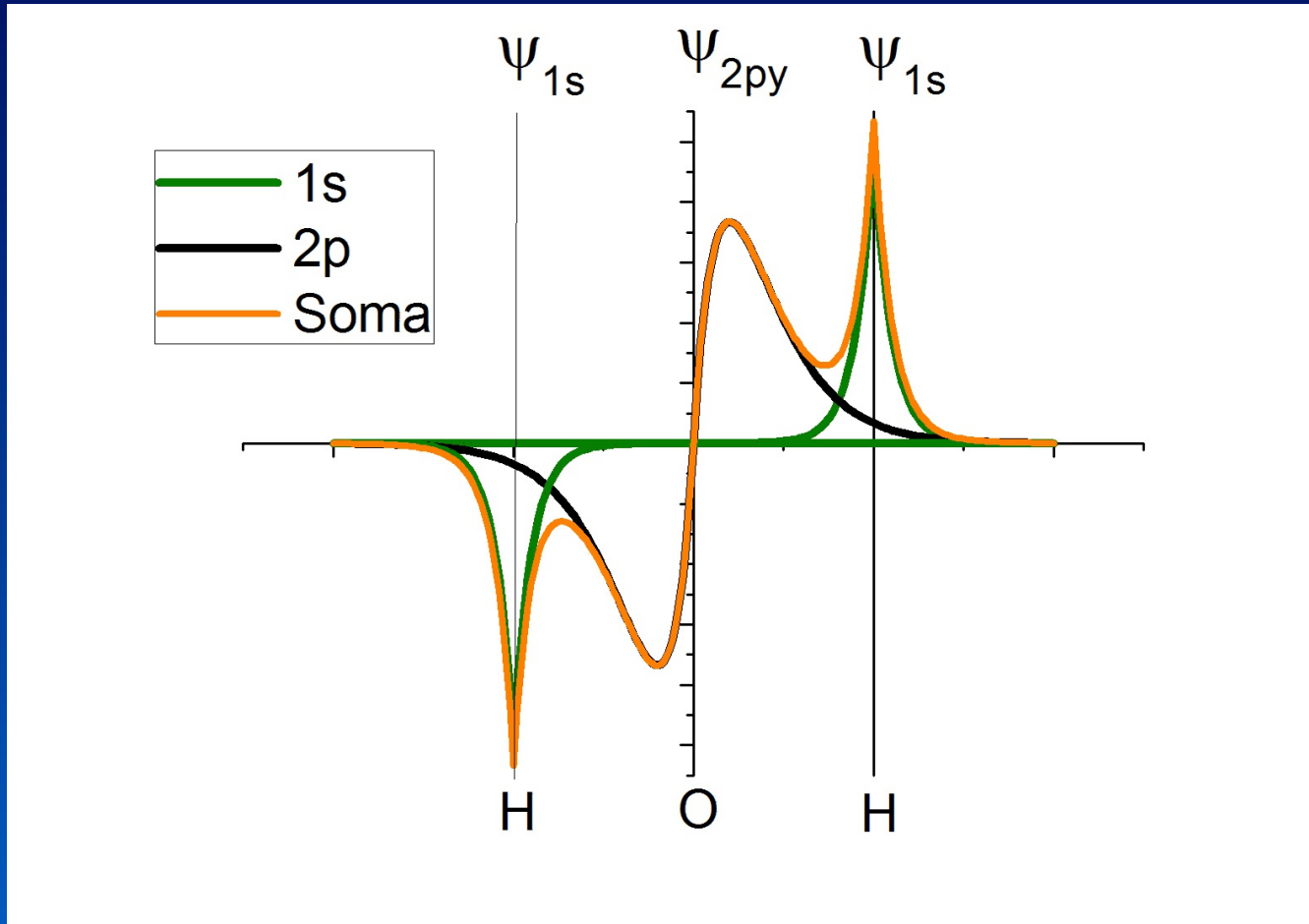
Água - C_{2v}

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



Água - C_{2v}

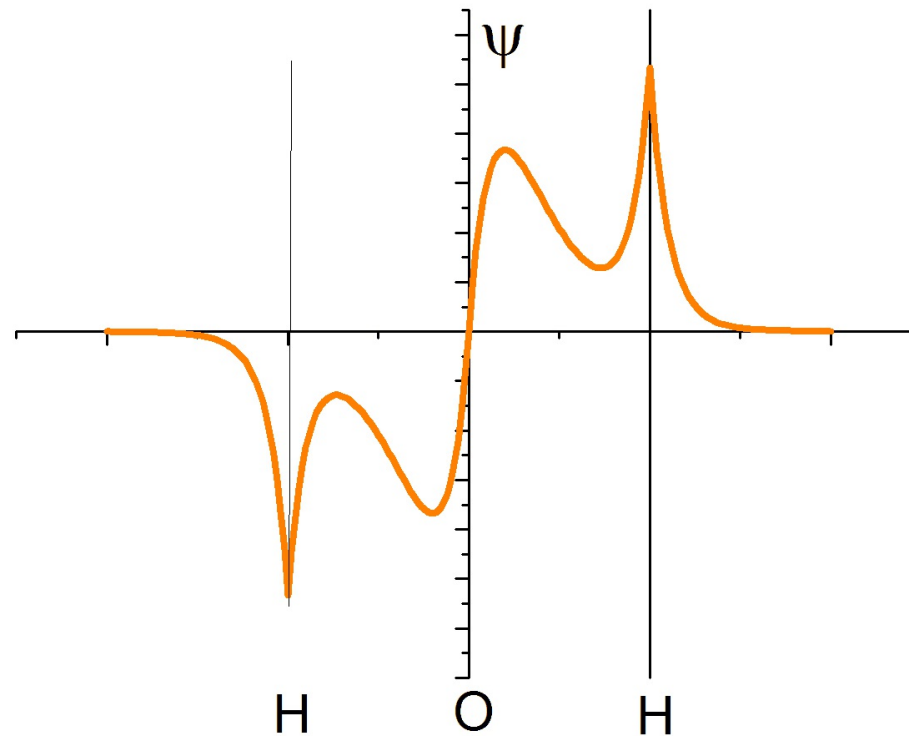
Soma dos orbitais 1s e 2p para formar o orbital $1b_2$, ligante



Água - C_{2v}

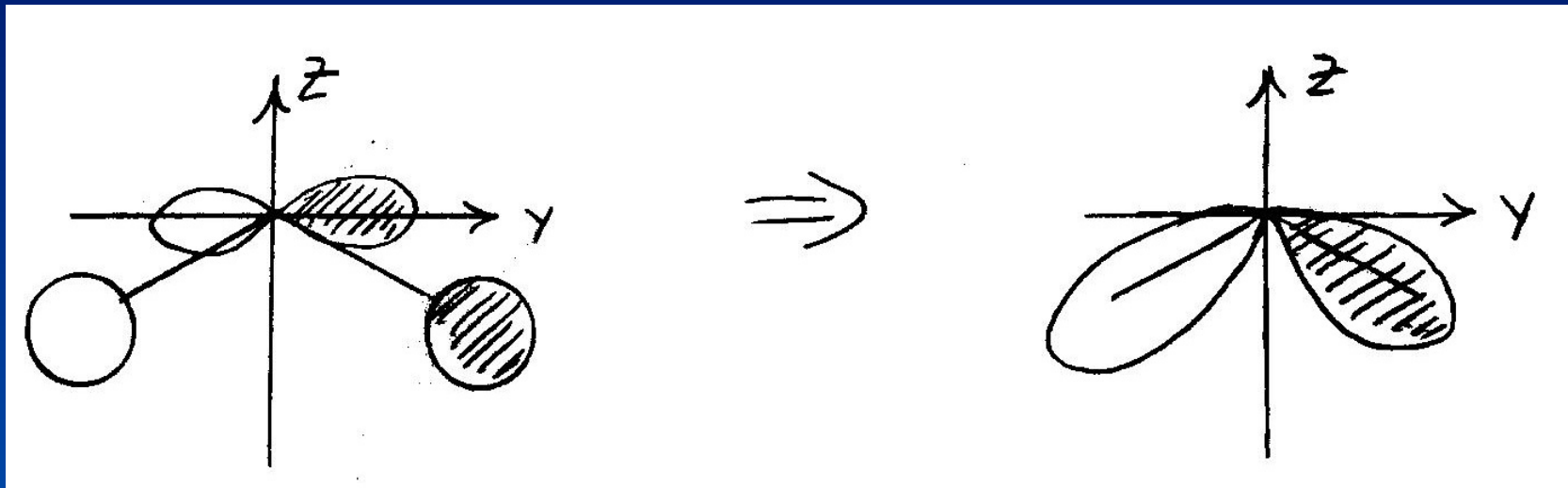
Orbital molecular $1b_2$, ligante, deslocalizado sobre os 3 átomos

Orbital Molecular



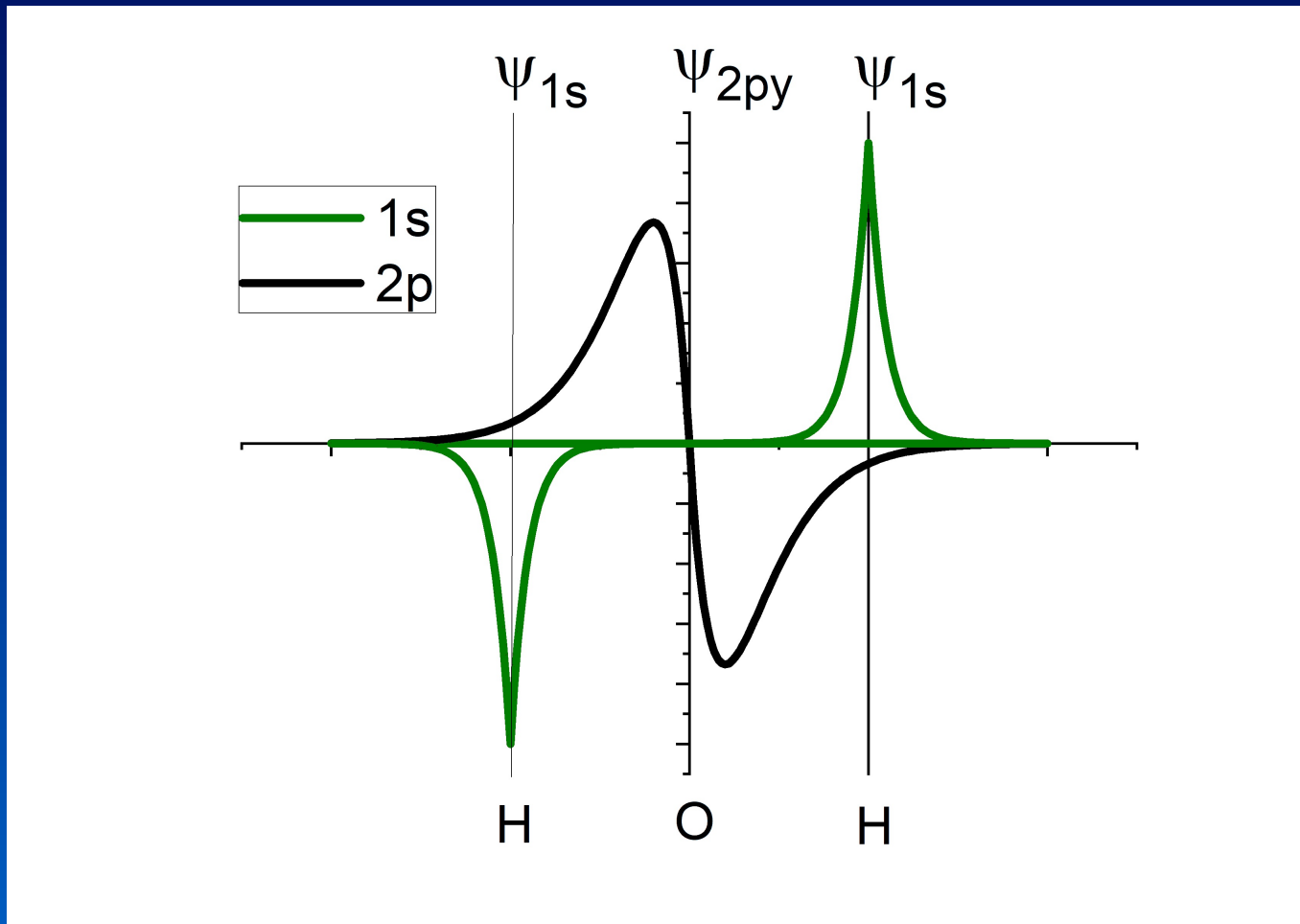
Água - C_{2v}

Orbital $1b_2$, ligante



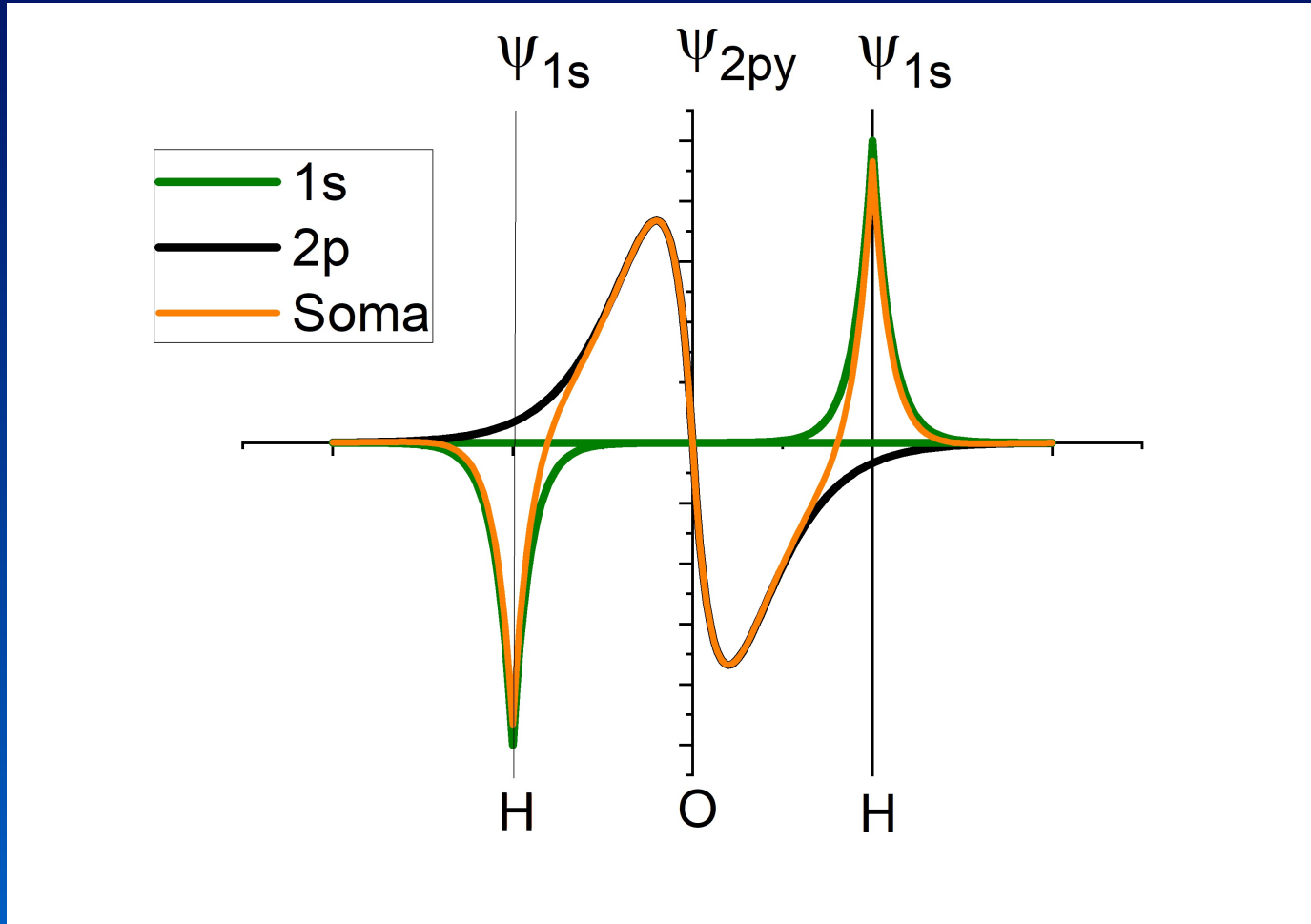
Água - C_{2v}

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



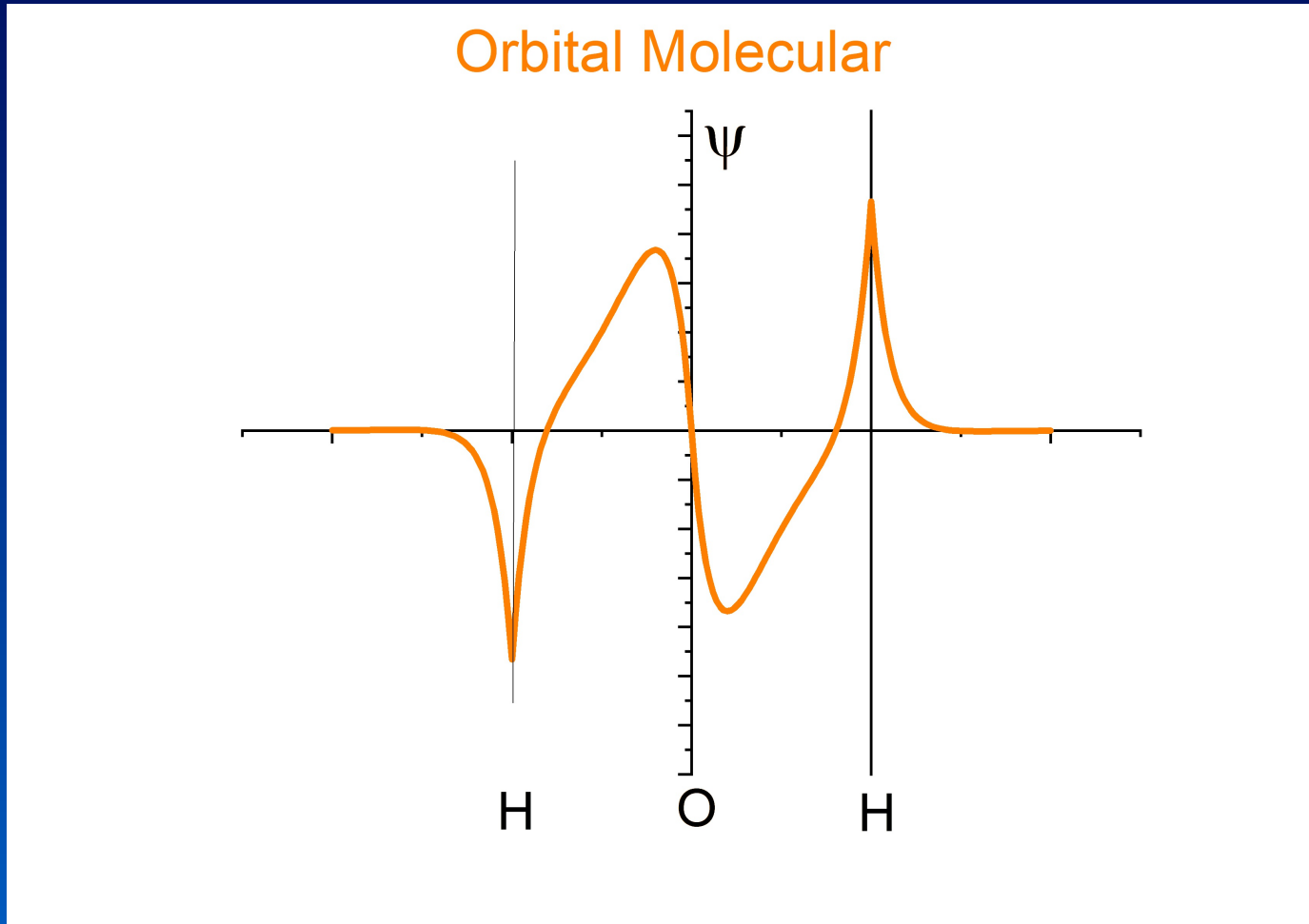
Água - C_{2v}

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