



# 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

21/05/2024

# 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.

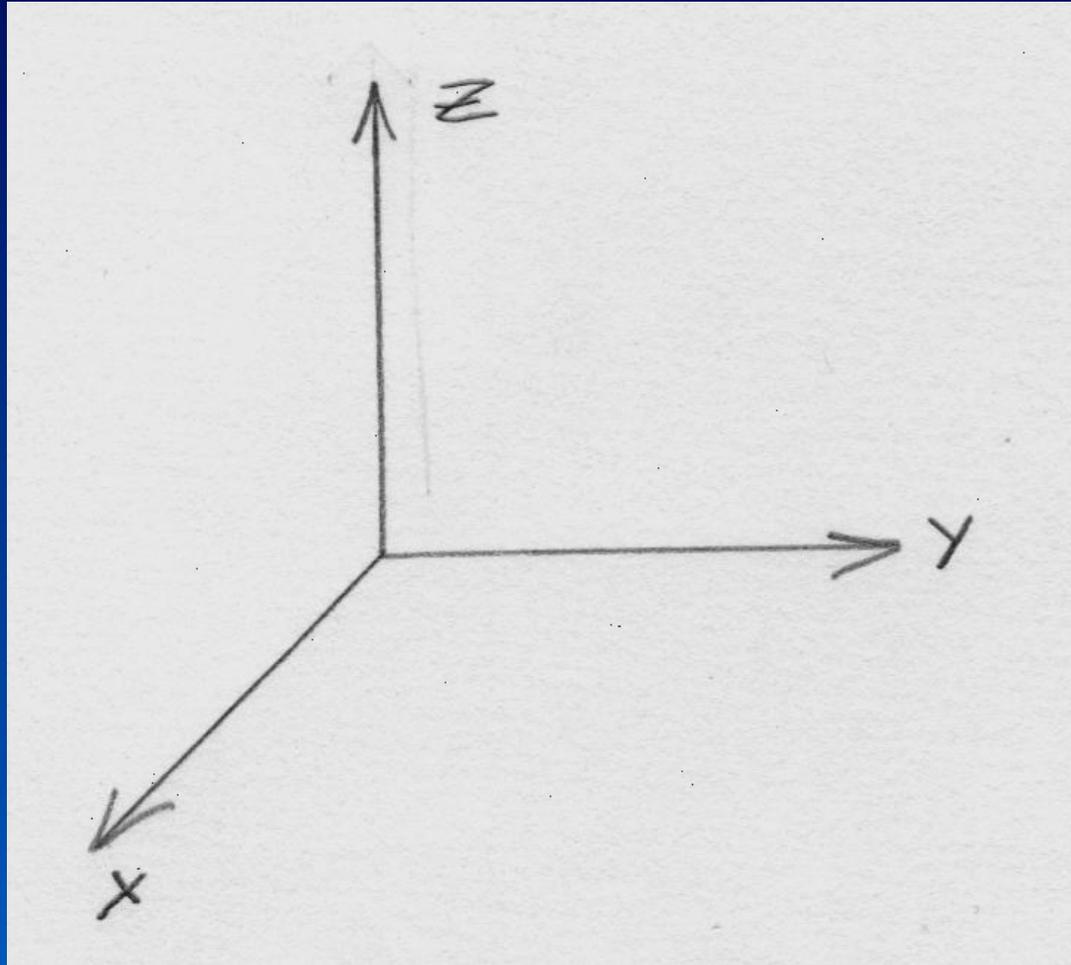
# Água - $C_{2v}$

---

$C_{2v}$	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

---

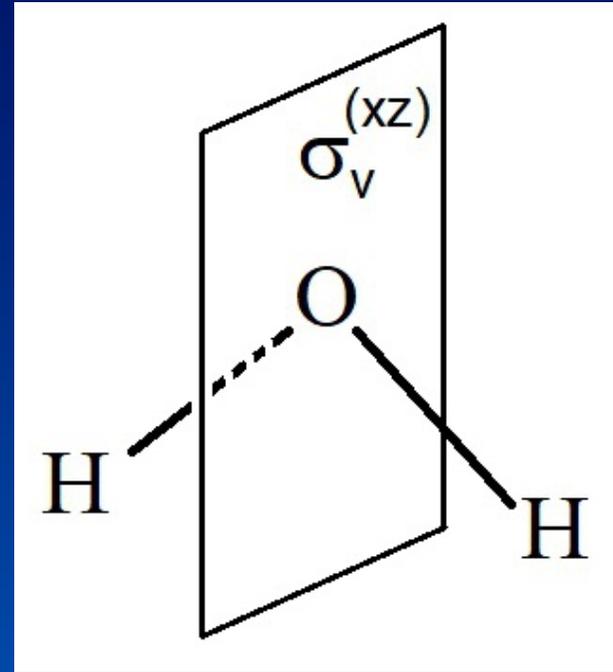
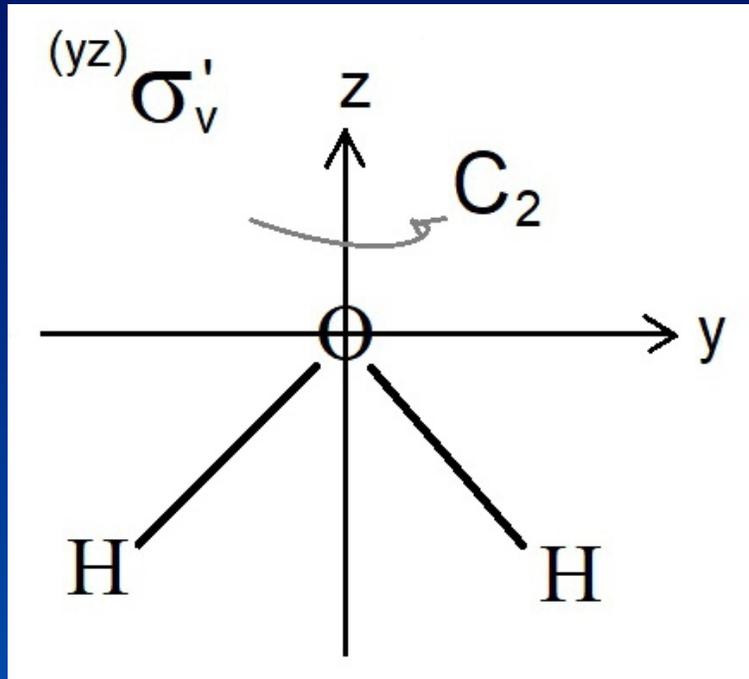


# Convenção dos eixos

---

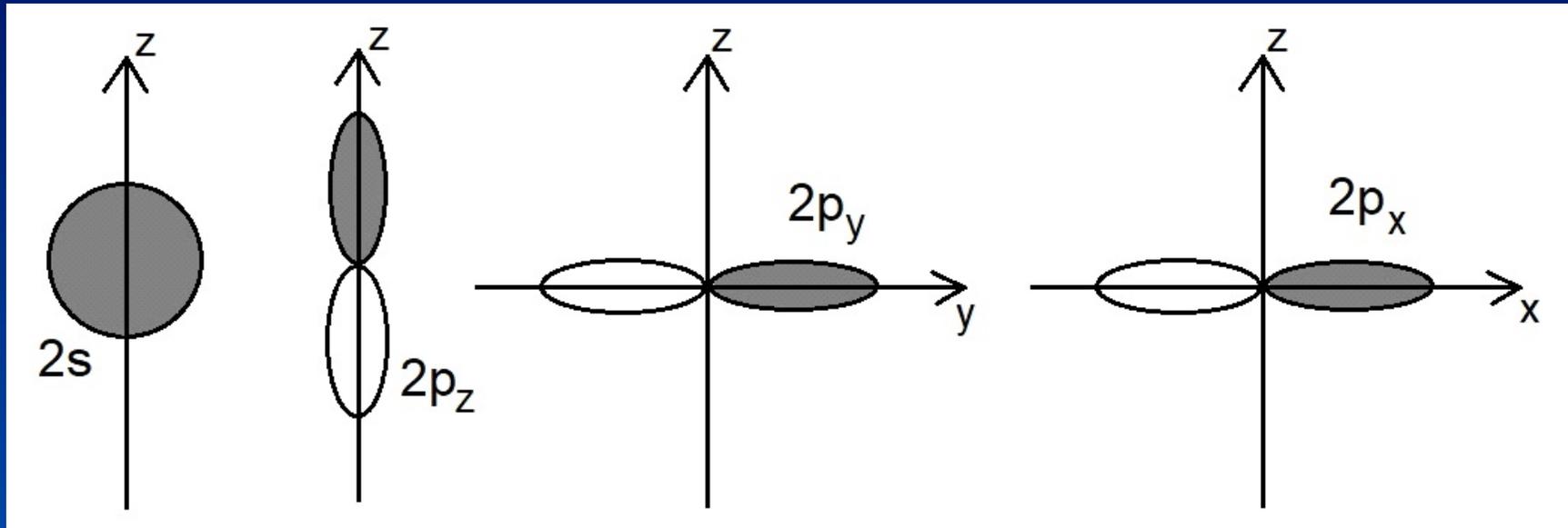
- 1- O eixo z é sempre vertical
- 2- O eixo z é sempre o eixo de rotação de maior ordem
- 3- O eixo x é perpendicular ao plano da molécula
  - 3.1- O eixo x passa pelo maior número de átomos
  - 3.2- O eixo x pertence a um plano que contém o maior número de átomos.

# Água - $C_{2v}$



# Água - $C_{2v}$

Classificando os orbitais do oxigênio



# Água - $C_{2v}$

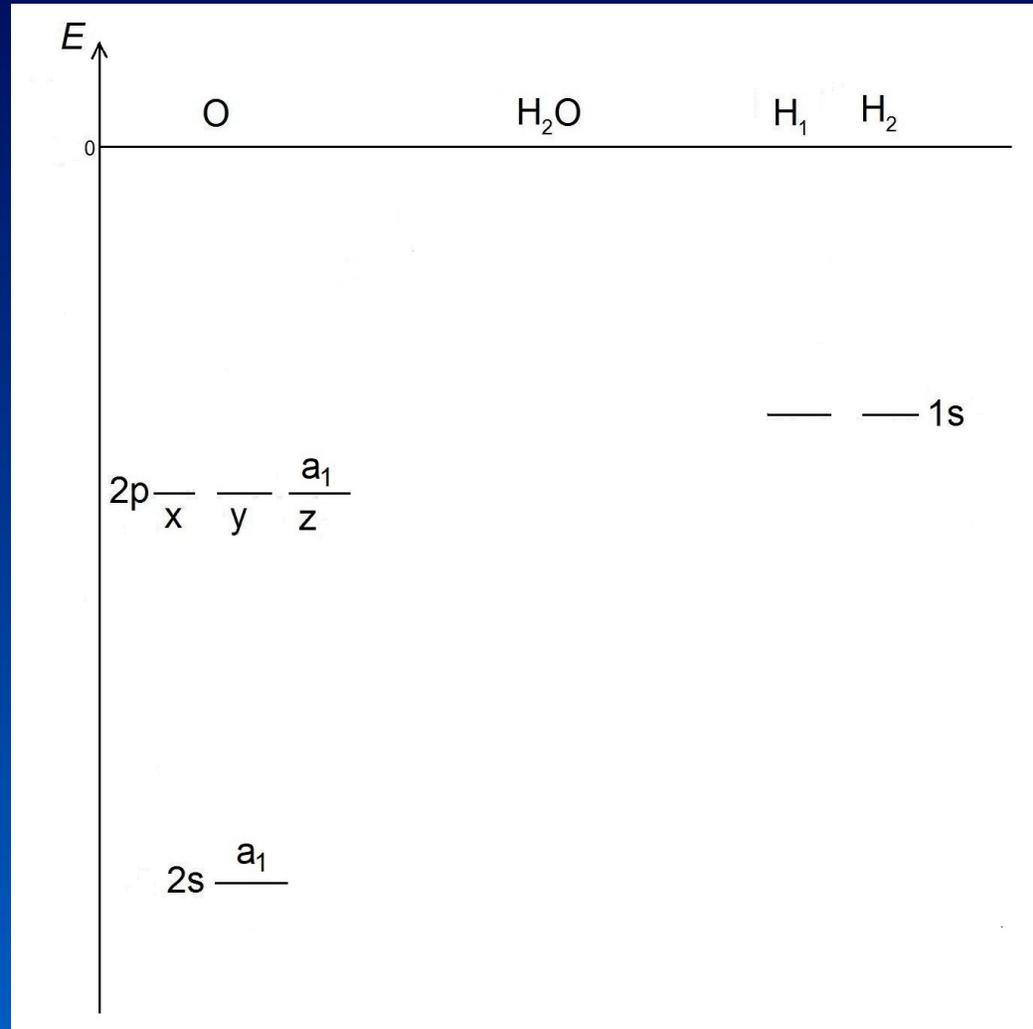
---

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	$A_1$

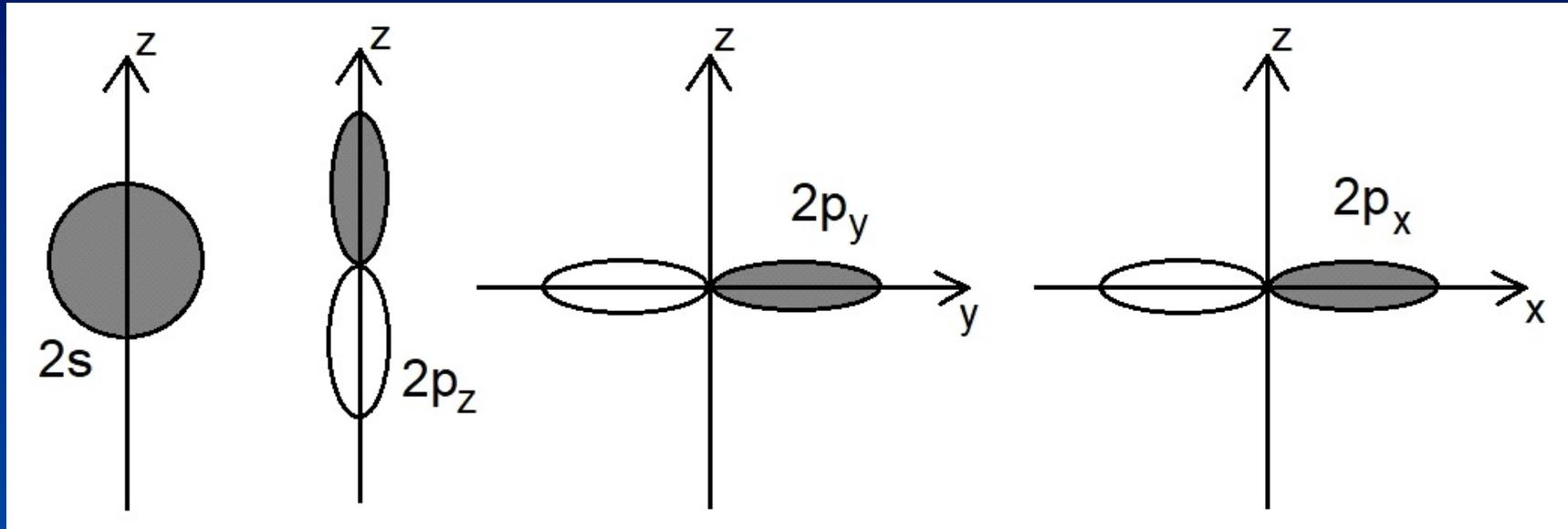
# Água - $C_{2v}$

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



# Água - $C_{2v}$

Classificando o orbital  $2p_y$



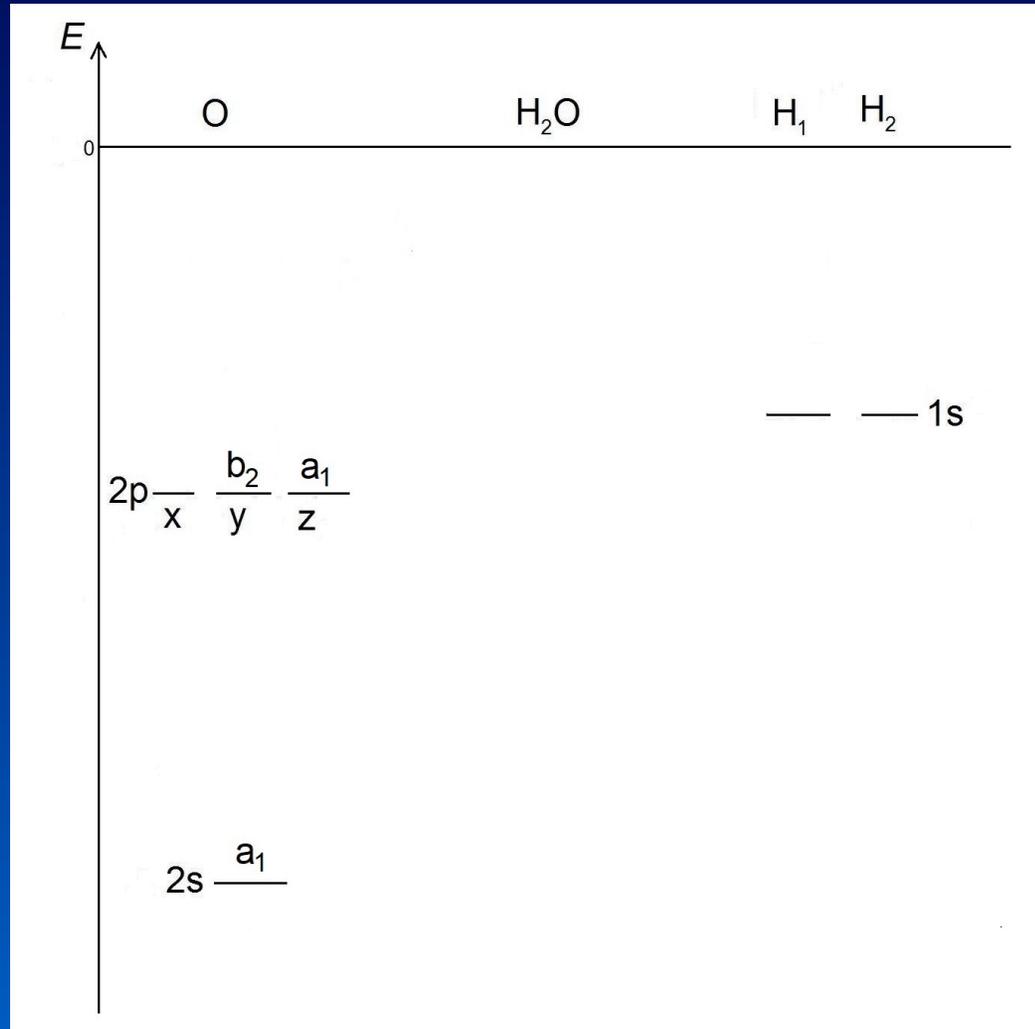
# Água - $C_{2v}$

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	$B_2$

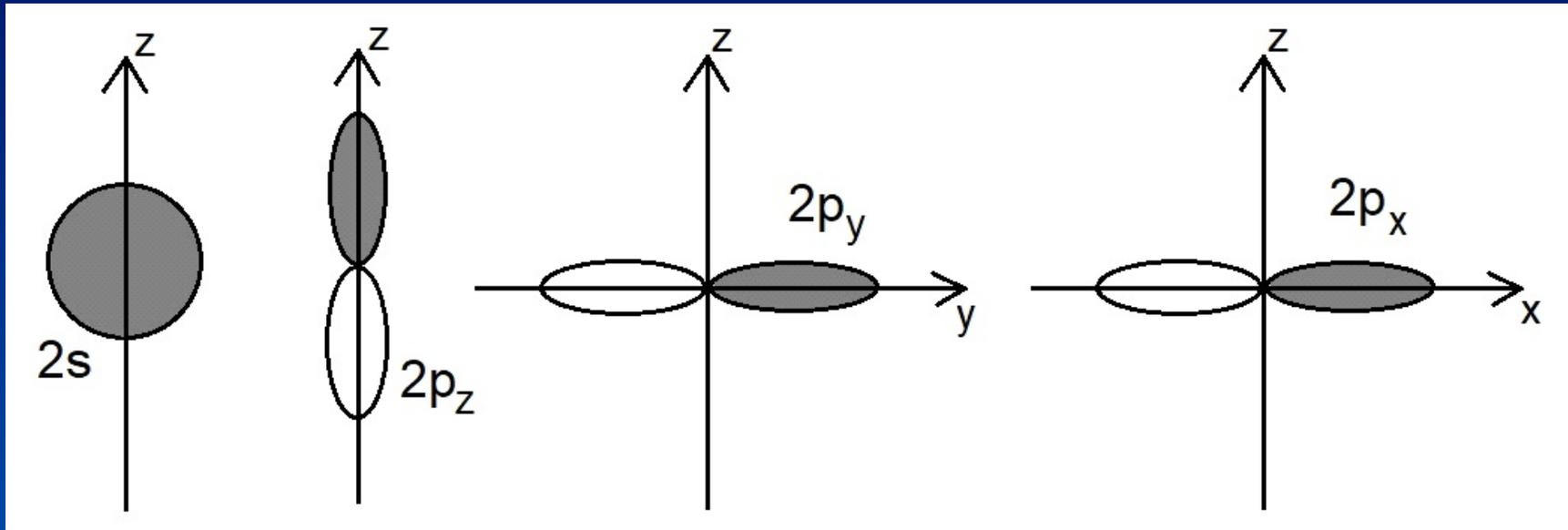
# Água - $C_{2v}$

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



# Água - $C_{2v}$

Classificando o orbital  $2p_x$



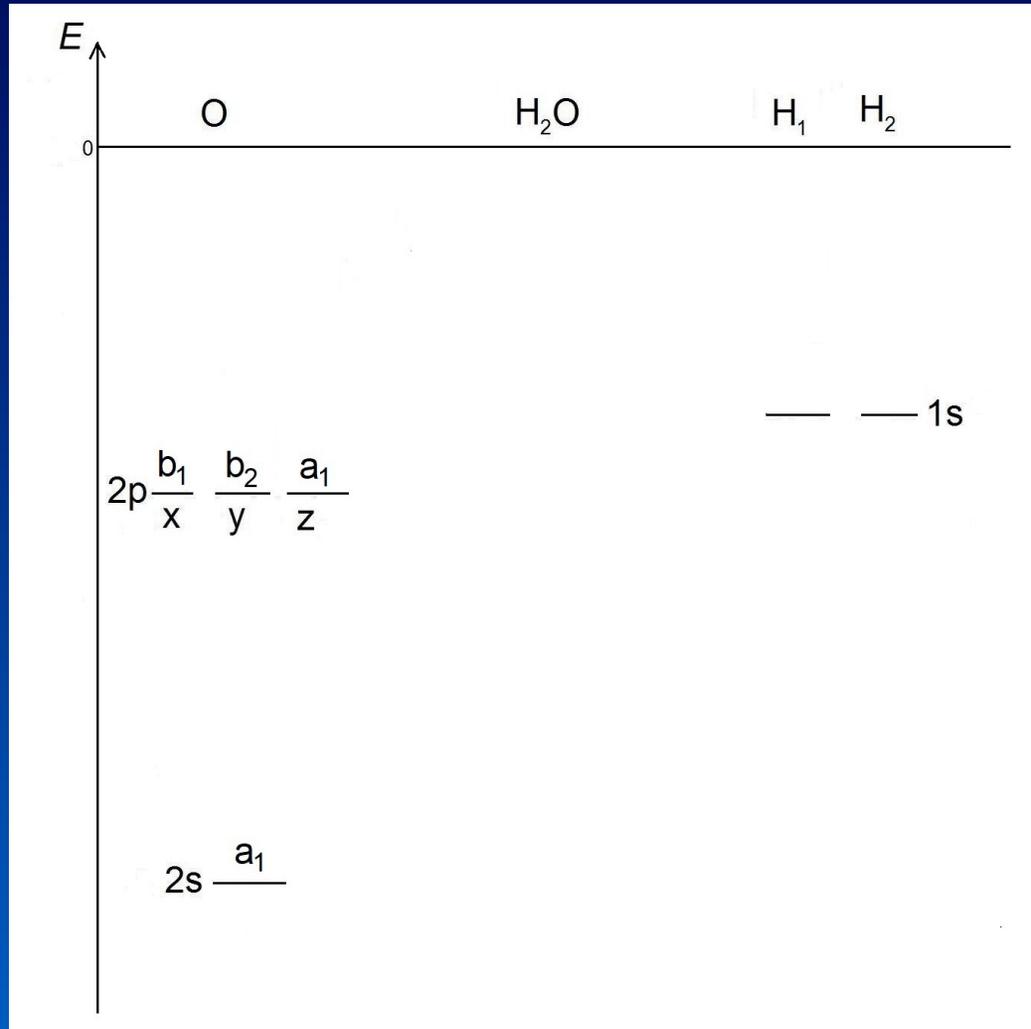
# Água - $C_{2v}$

Classificando o orbital  $2p_x$

$C_{2v}$	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	$B_1$

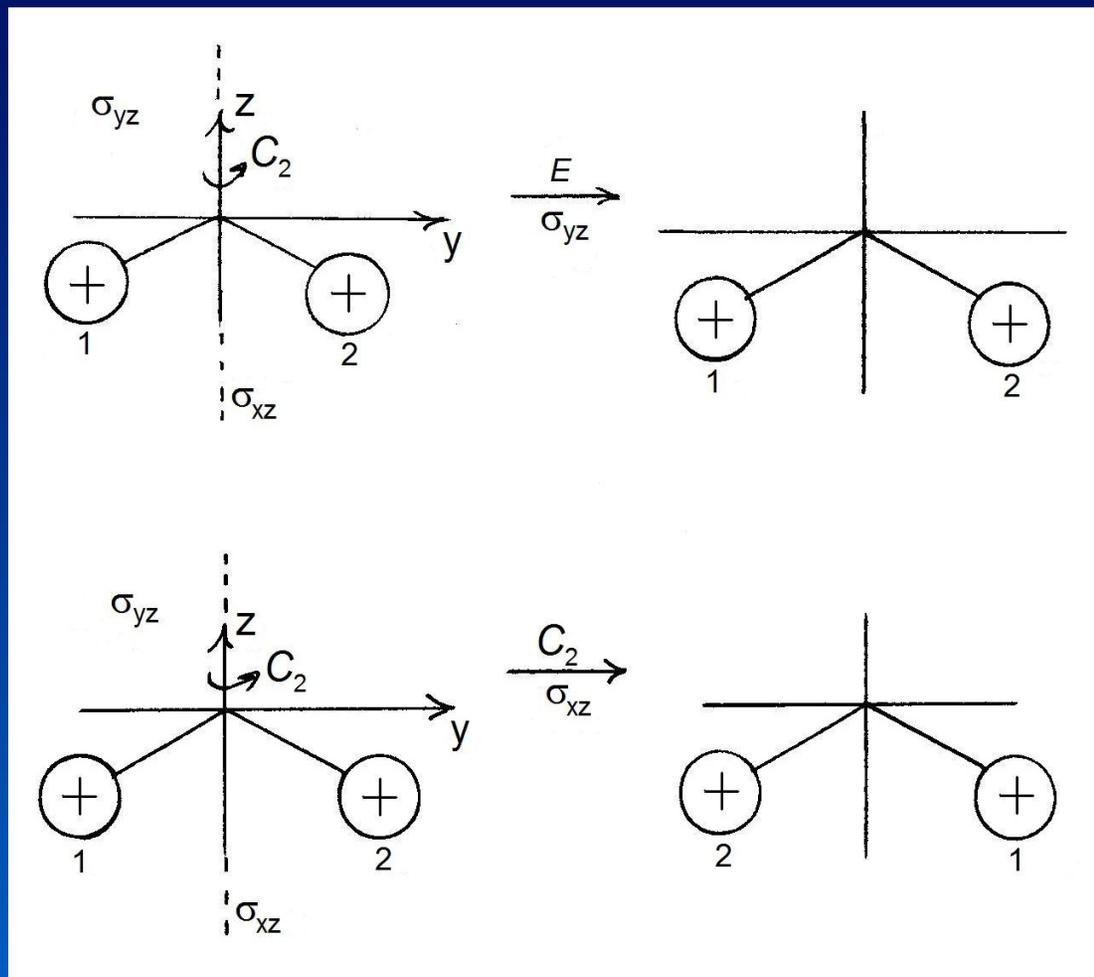
# Água - $C_{2v}$

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

$\sigma_v (xz)$

$\chi = 0$

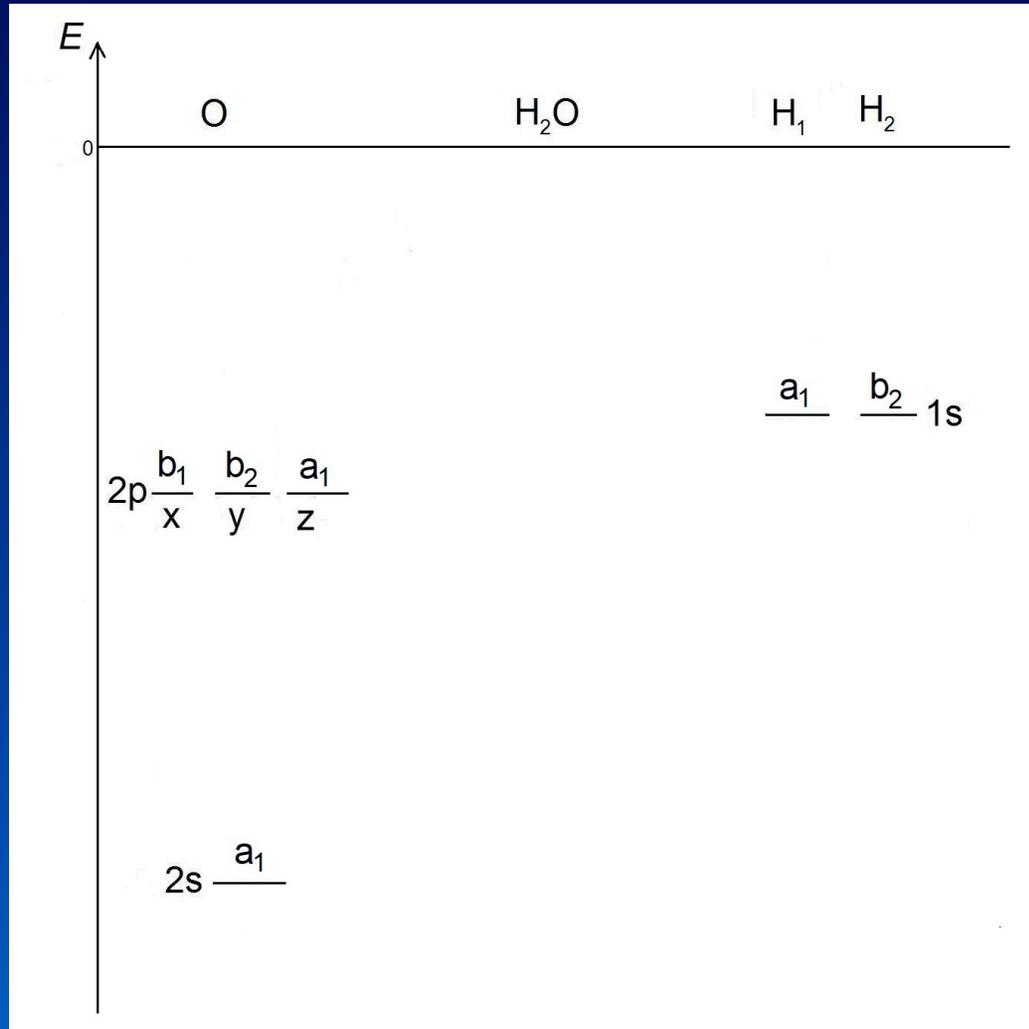
# Água - $C_{2v}$

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



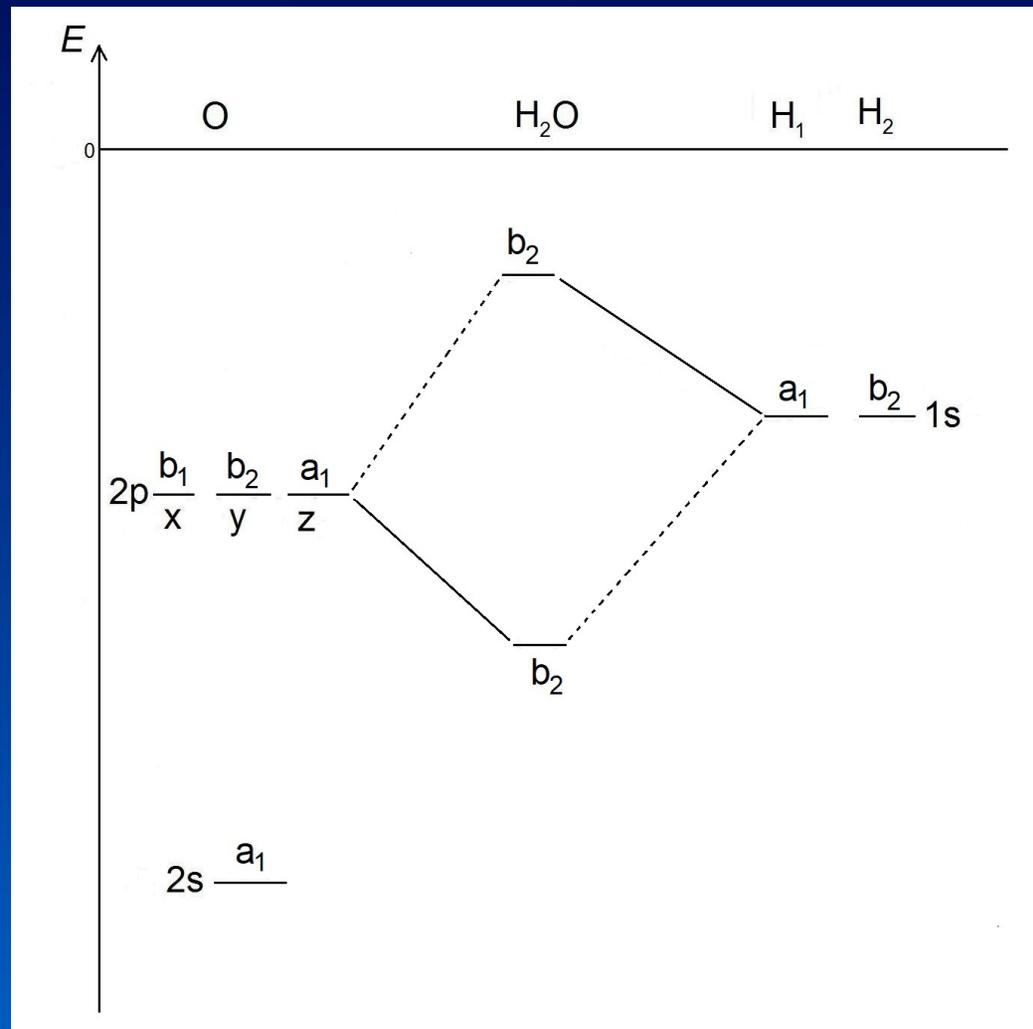
# Princípios da Teoria de Orbitais Moleculares

---

- 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.

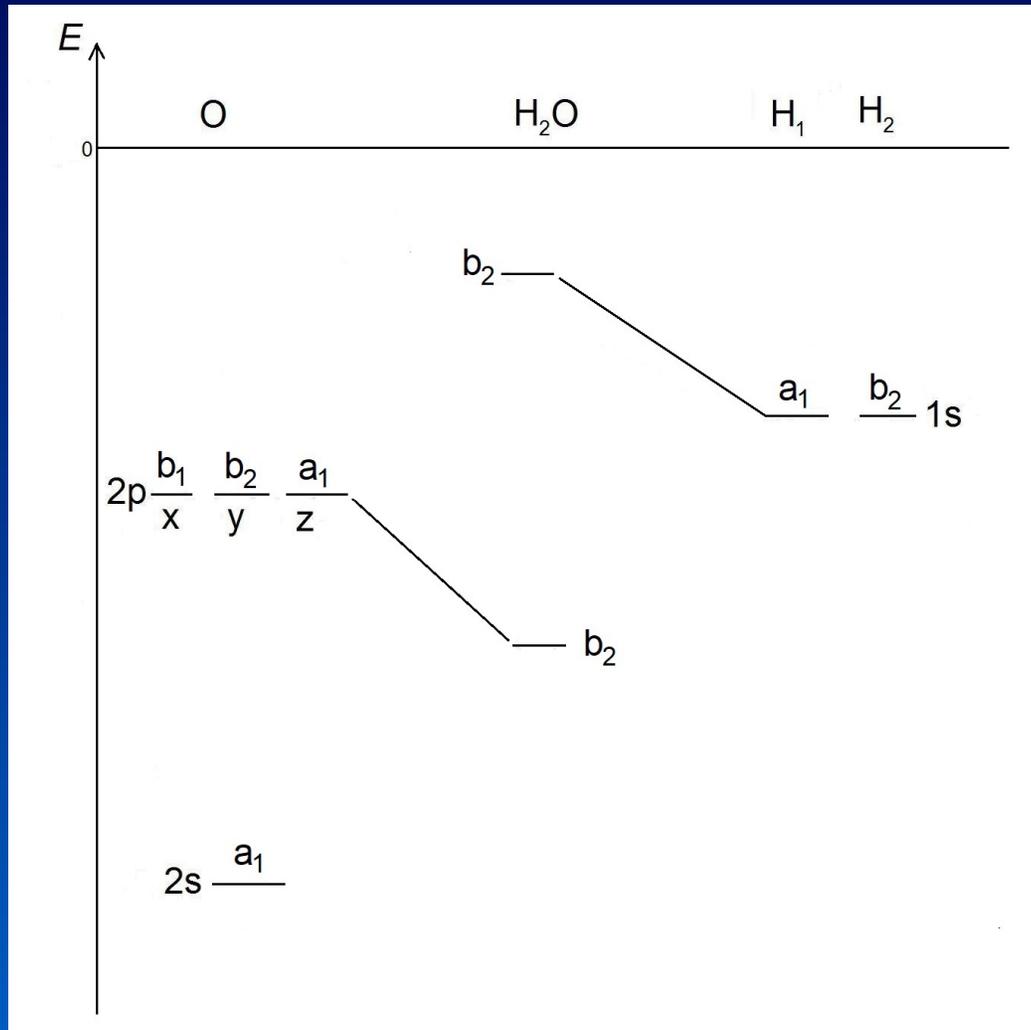
# Água - $C_{2v}$

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



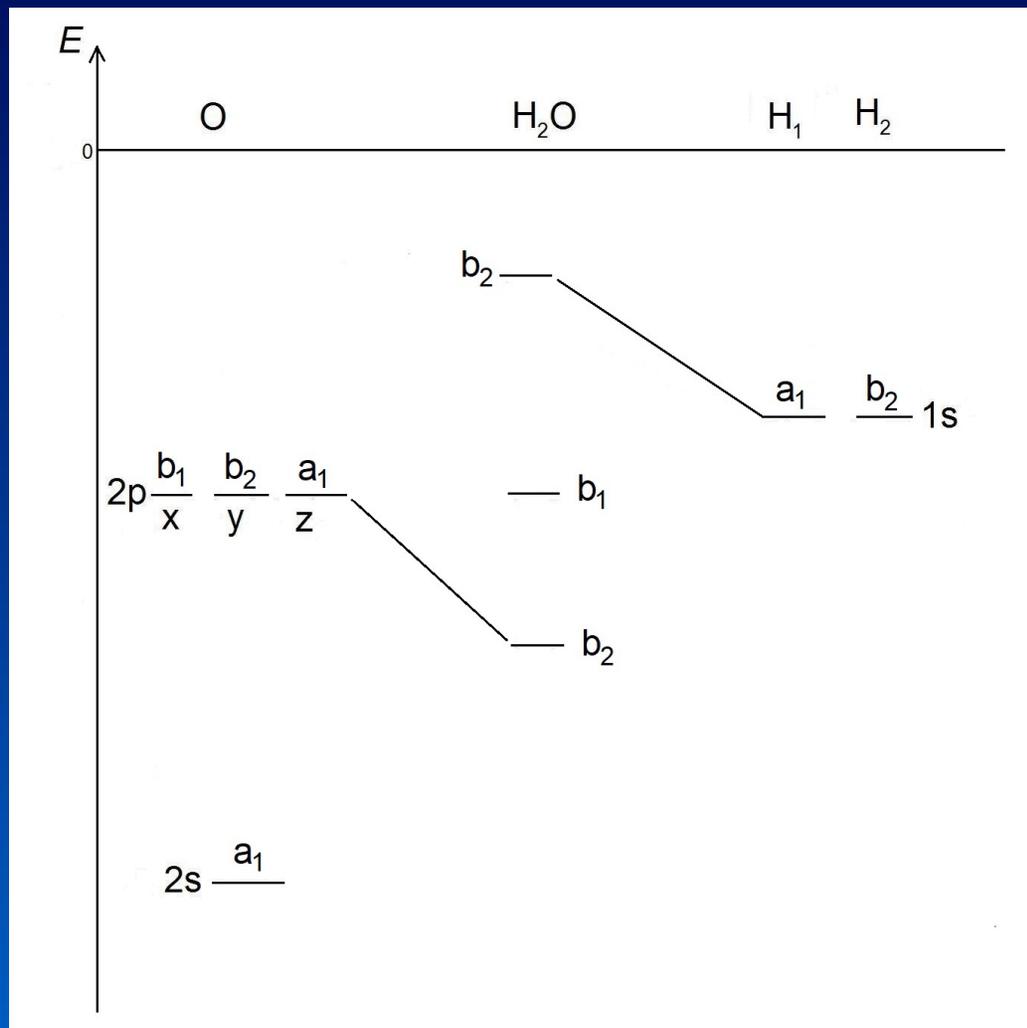
# Água - $C_{2v}$

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



# Água - $C_{2v}$

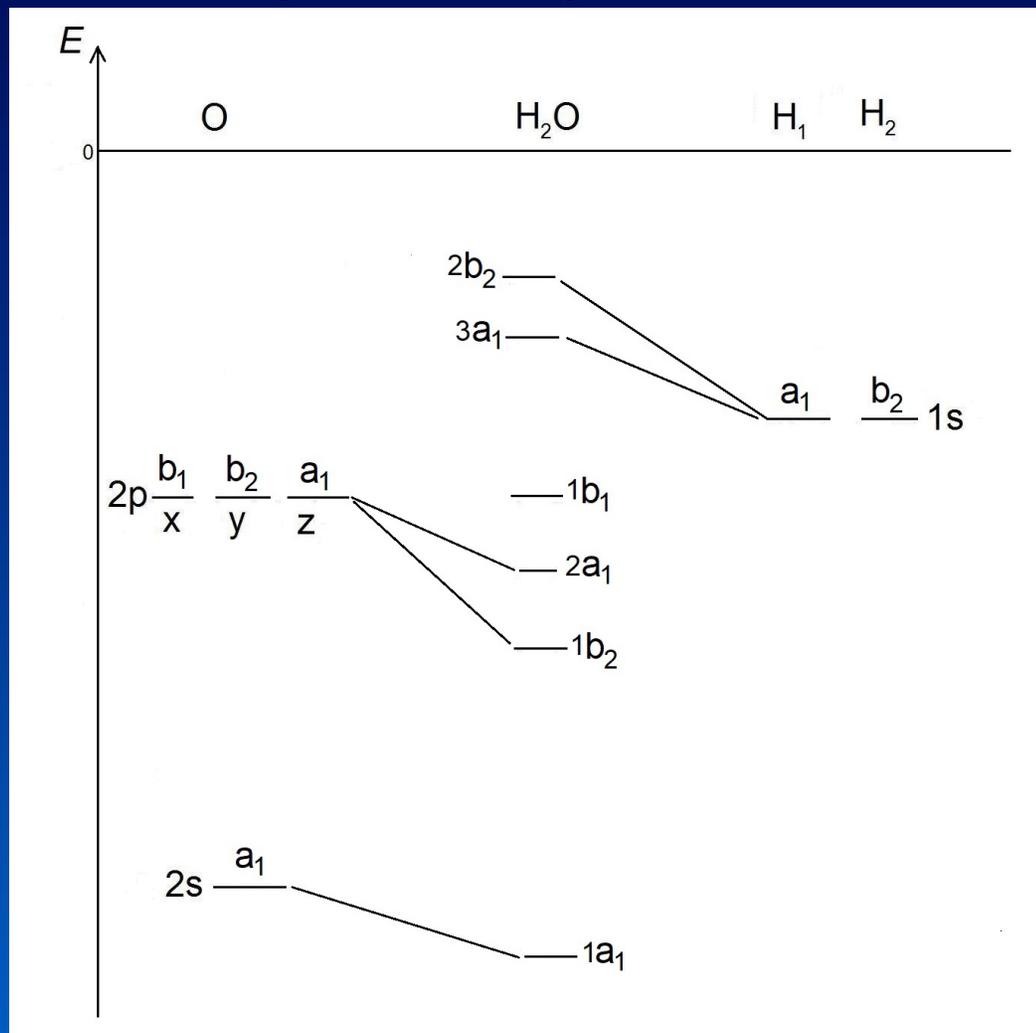
Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares





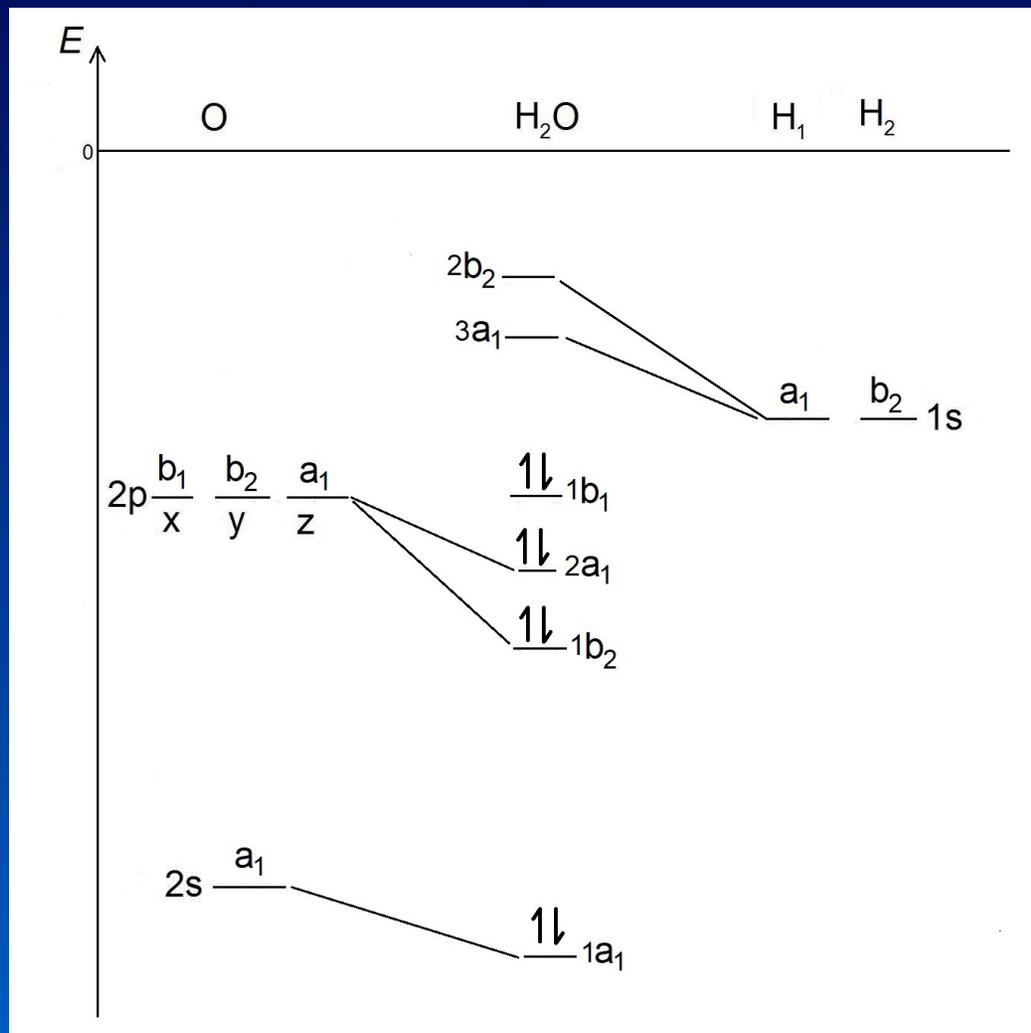
# Água - $C_{2v}$

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



# Água - $C_{2v}$

Construindo o diagrama de energia dos orbitais moleculares



# 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 irredutíveis às quais pertencem os orbitais atômicos do átomo central;
- 4- Identificação das representações irredutíveis dos orbitais atômicos dos átomos periféricos;
- 5- Montagem do diagrama de orbitais moleculares, combinando-se os orbitais que pertencem às mesmas representações irredutíveis;
- 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<sub>2v</sub>

---

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

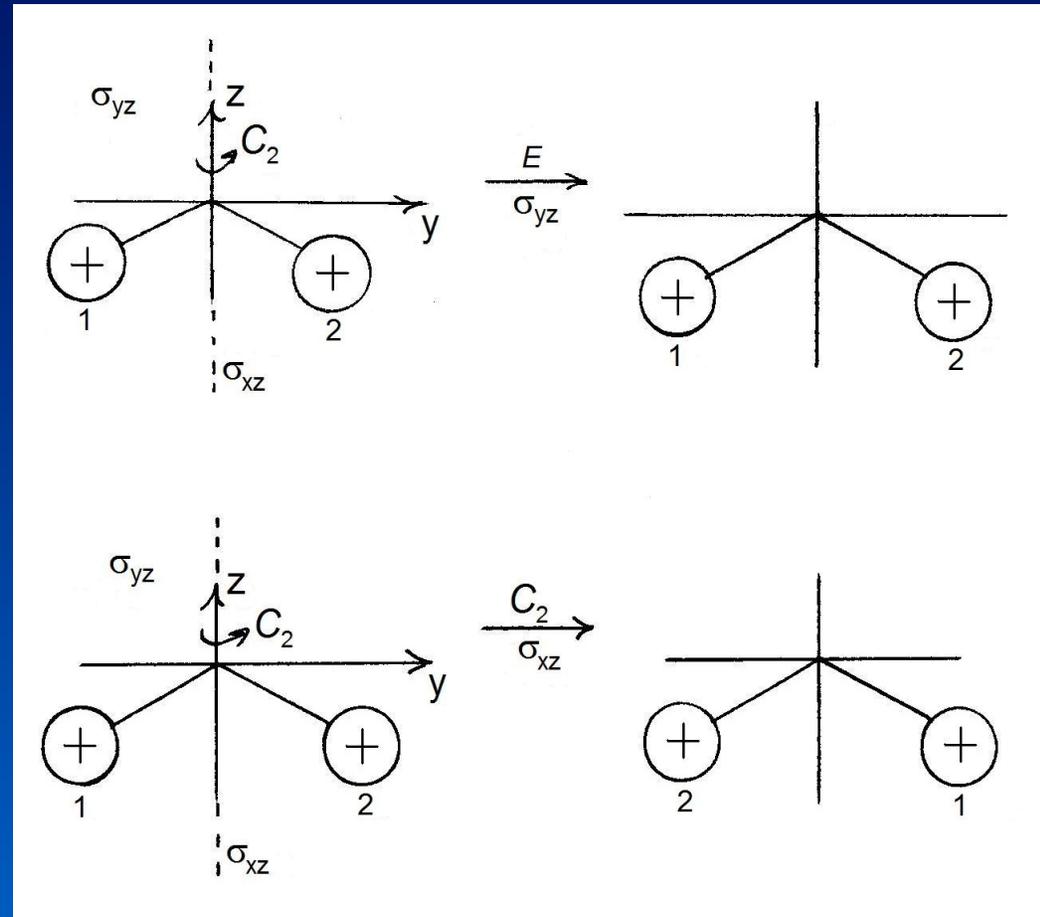
Lista das projeções

$E$        $\varphi_1$

$C_2$        $\varphi_2$

$\sigma_v^{(xz)}$        $\varphi_2$

$\sigma'_v^{(yz)}$        $\varphi_1$



# Água - $C_{2v}$

E	$\varphi_1$	$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma'_v{}^{(yz)}$
$C_2$	$\varphi_2$	$A_1$	1	1	1	1
$\sigma_v^{(xz)}$	$\varphi_2$	$A_2$	1	1	-1	-1
$\sigma'_v{}^{(yz)}$	$\varphi_1$	$B_1$	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 - $C_{2v}$

		$A_1$	$B_2$	$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma'_v^{(yz)}$
$E$	$\varphi_1$	1	1	$A_1$	1	1	1	1
$C_2$	$\varphi_2$	1	-1	$A_2$	1	1	-1	-1
$\sigma_v^{(xz)}$	$\varphi_2$	1	-1	$B_1$	1	-1	1	-1
$\sigma'_v^{(yz)}$	$\varphi_1$	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	$\varphi_1$	1	1
$C_2$	$\varphi_2$	1	-1
$\sigma_v^{(xz)}$	$\varphi_2$	1	-1
$\sigma'_v^{(yz)}$	$\varphi_1$	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 - $C_{2v}$

---

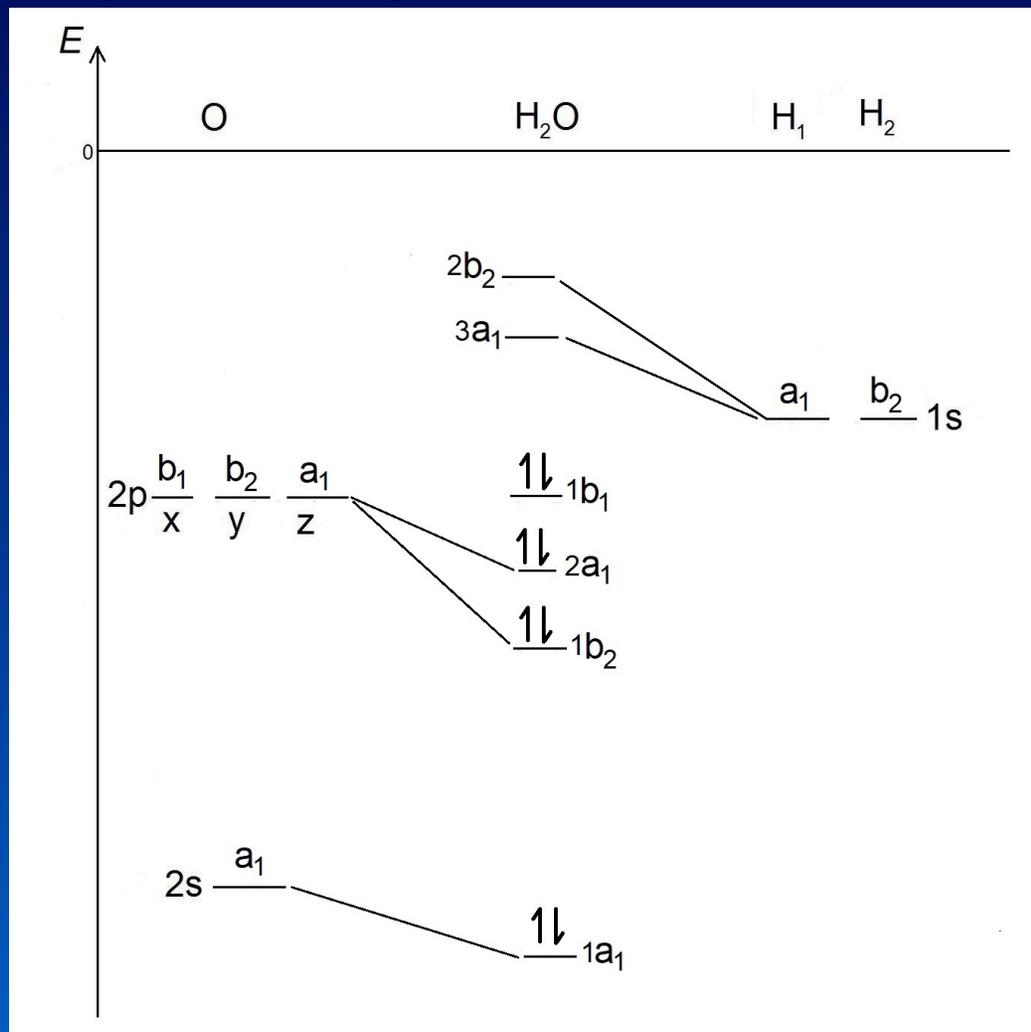
		$A_1$	$B_2$
E	$\varphi_1$	1	1
$C_2$	$\varphi_2$	1	-1
$\sigma_v^{(xz)}$	$\varphi_2$	1	-1
$\sigma'_v^{(yz)}$	$\varphi_1$	1	1

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

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

# Água - $C_{2v}$

Diagrama de energia dos orbitais moleculares



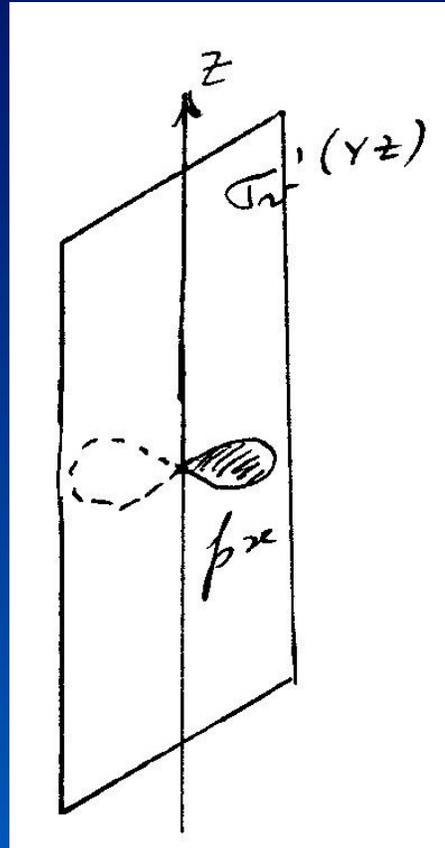
# Água - $C_{2v}$

---

DESENHANDO OS ORBITAIS MOLECULARES

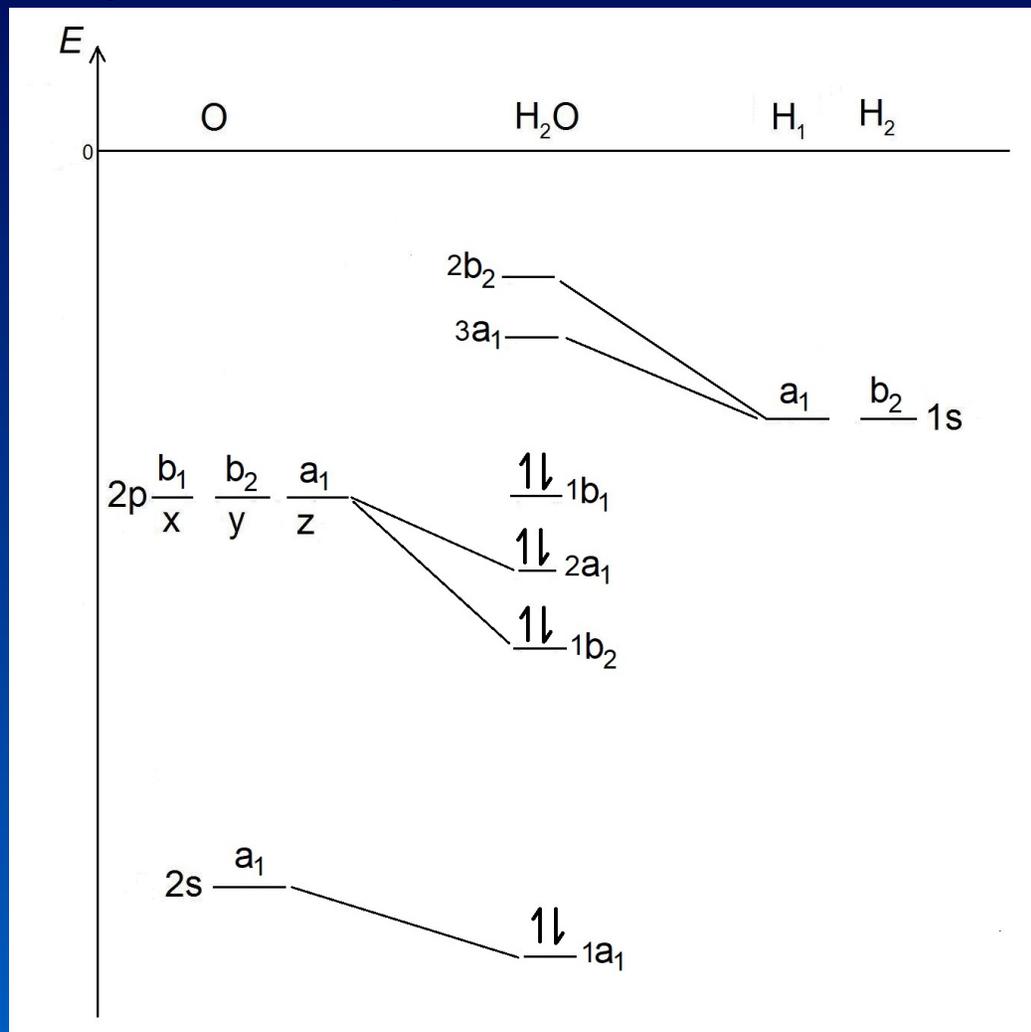
# Água - $C_{2v}$

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



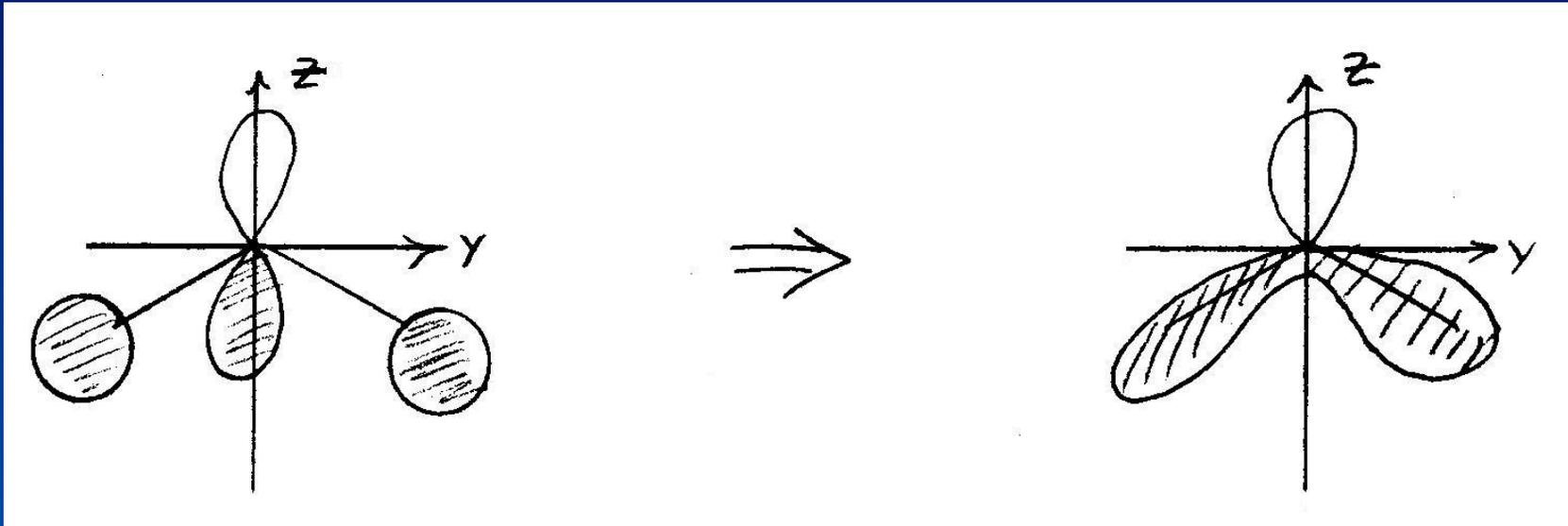
# Água - $C_{2v}$

Diagrama de energia dos orbitais moleculares



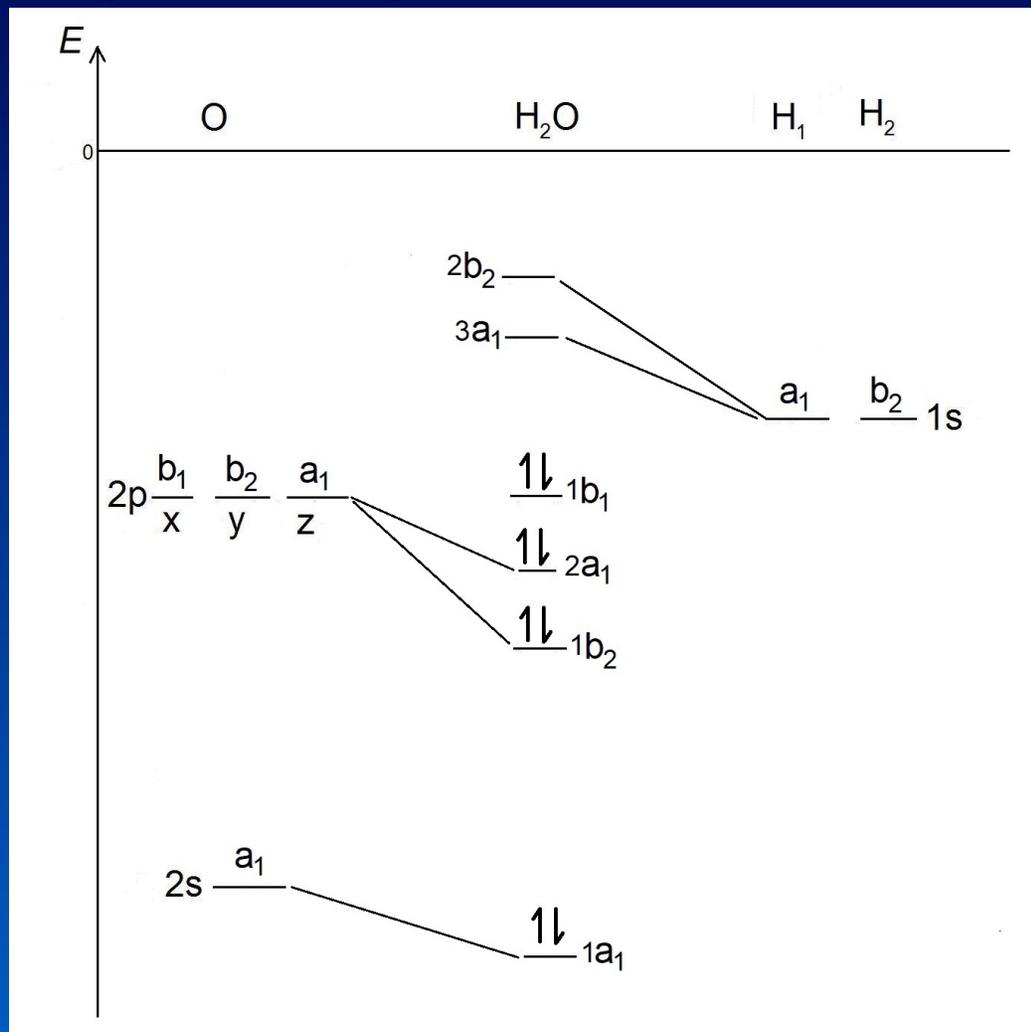
# Água - $C_{2v}$

Orbital  $2a_1$ , ligante



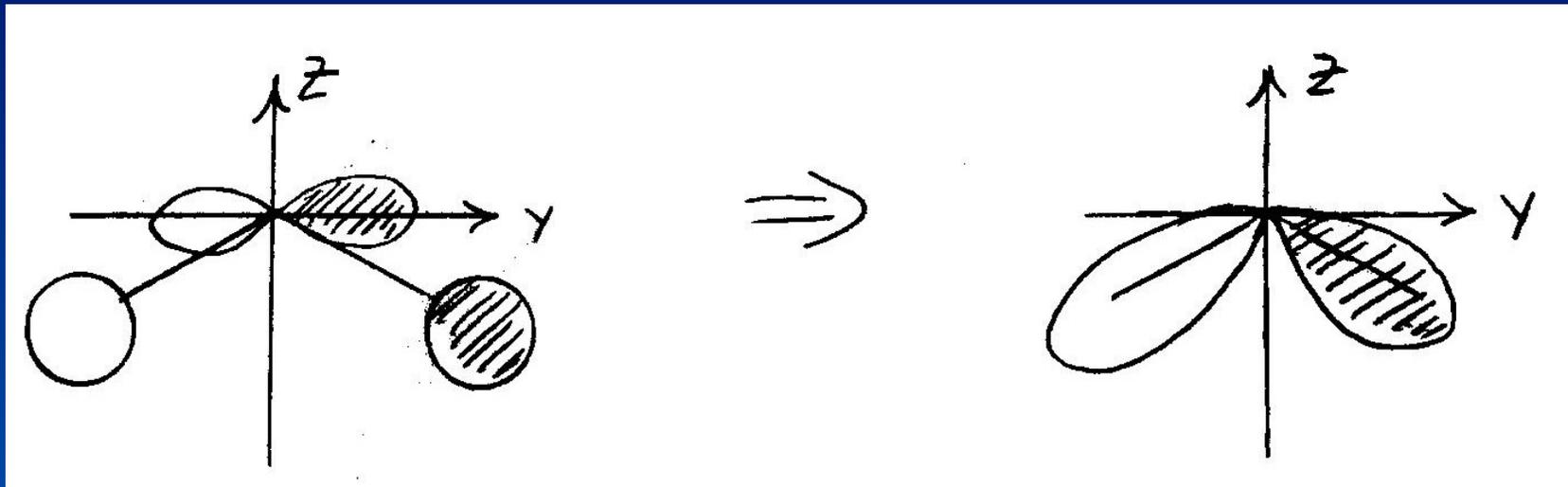
# Água - $C_{2v}$

Diagrama de energia dos orbitais moleculares



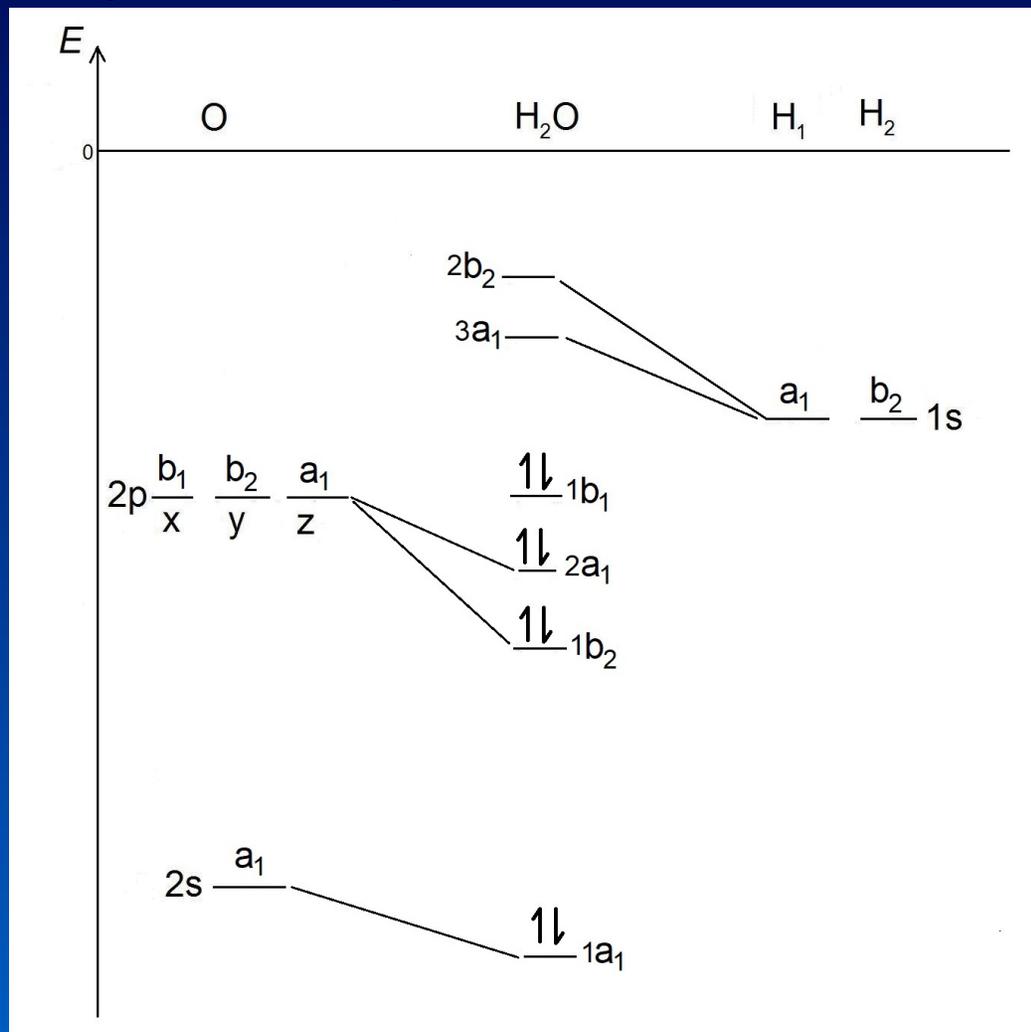
# Água - $C_{2v}$

Orbital  $1b_2$ , ligante



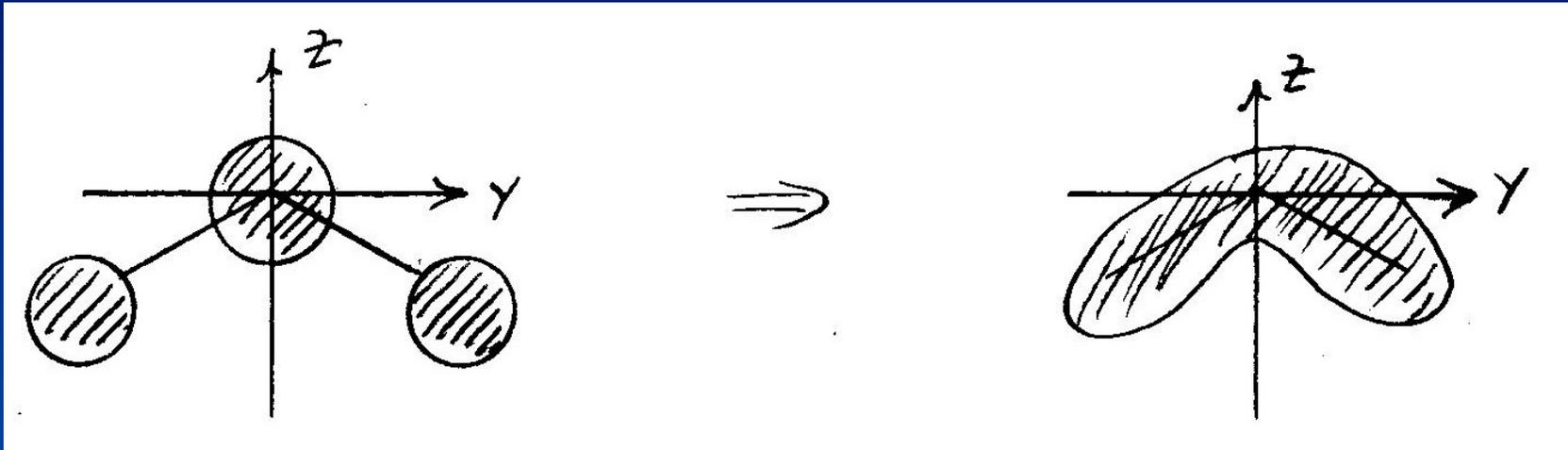
# Água - $C_{2v}$

Diagrama de energia dos orbitais moleculares



# Água - $C_{2v}$

Orbital  $1a_1$ , ligante



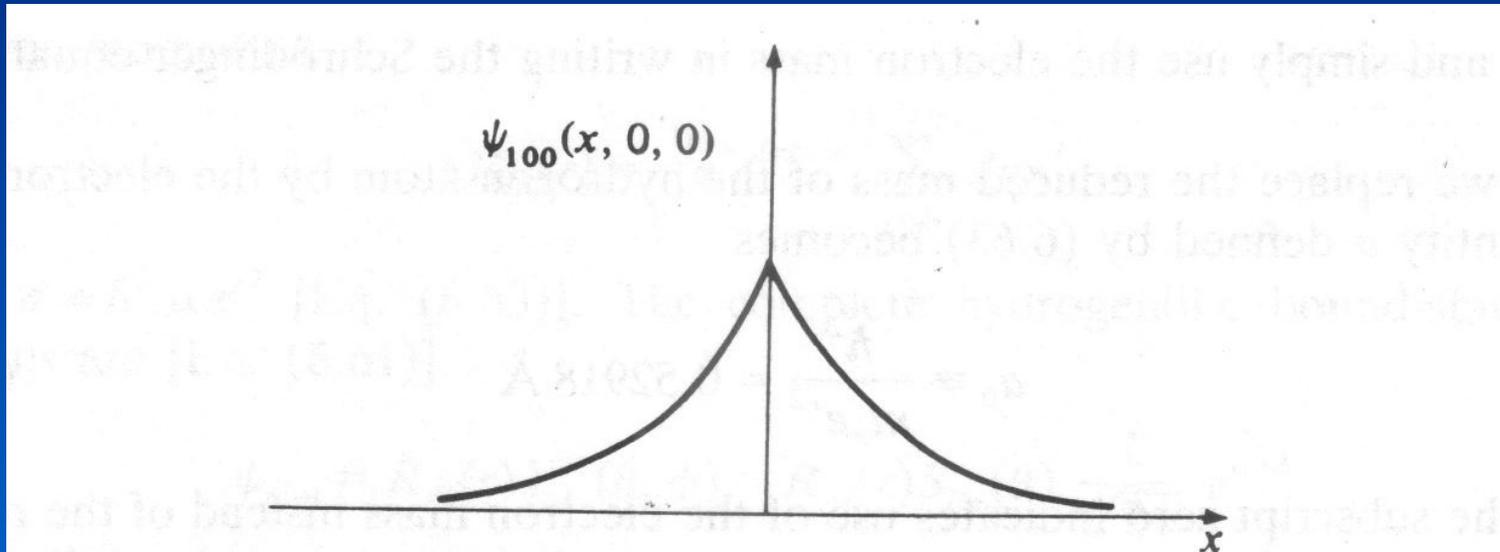
# Mecânica Ondulatória

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.

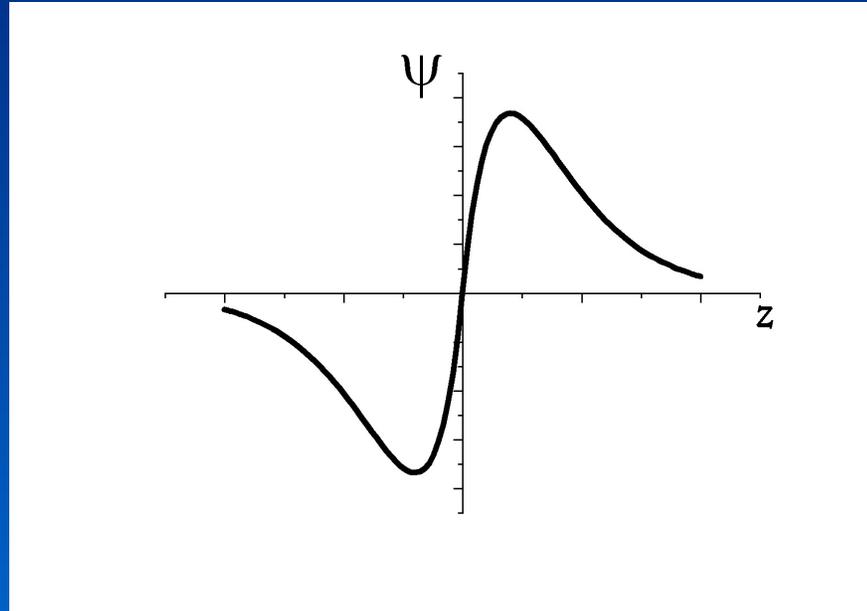
# Mecânica Ondulatória

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

Orbital  $2p_z$

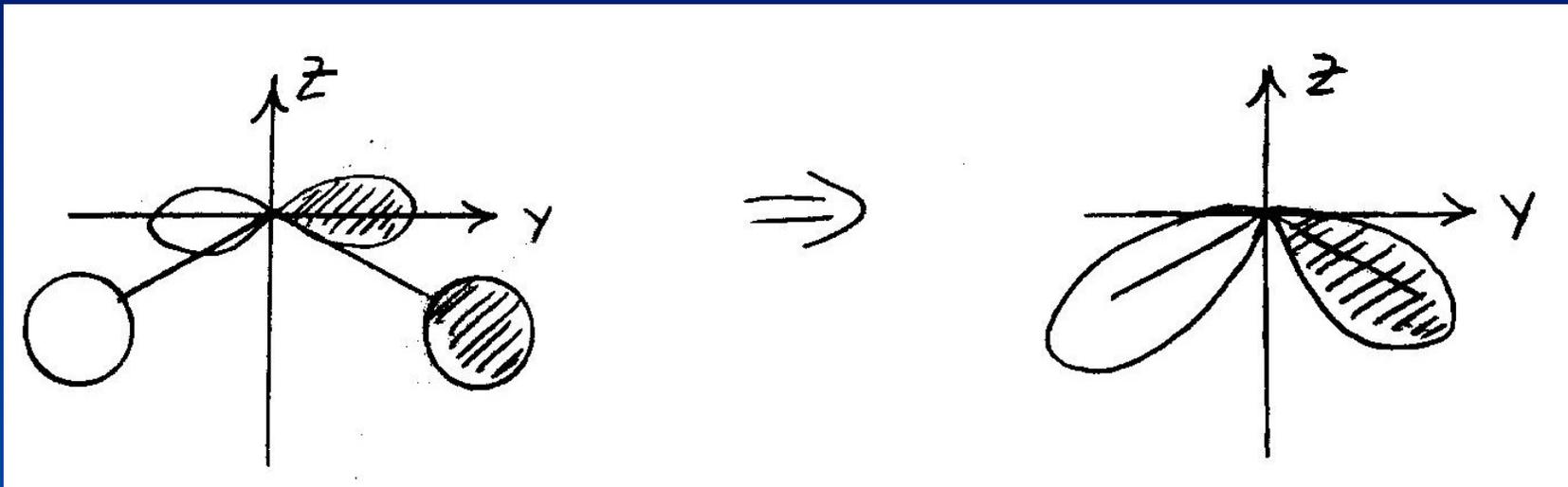
Uma onda parada, estática, que não depende do tempo

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



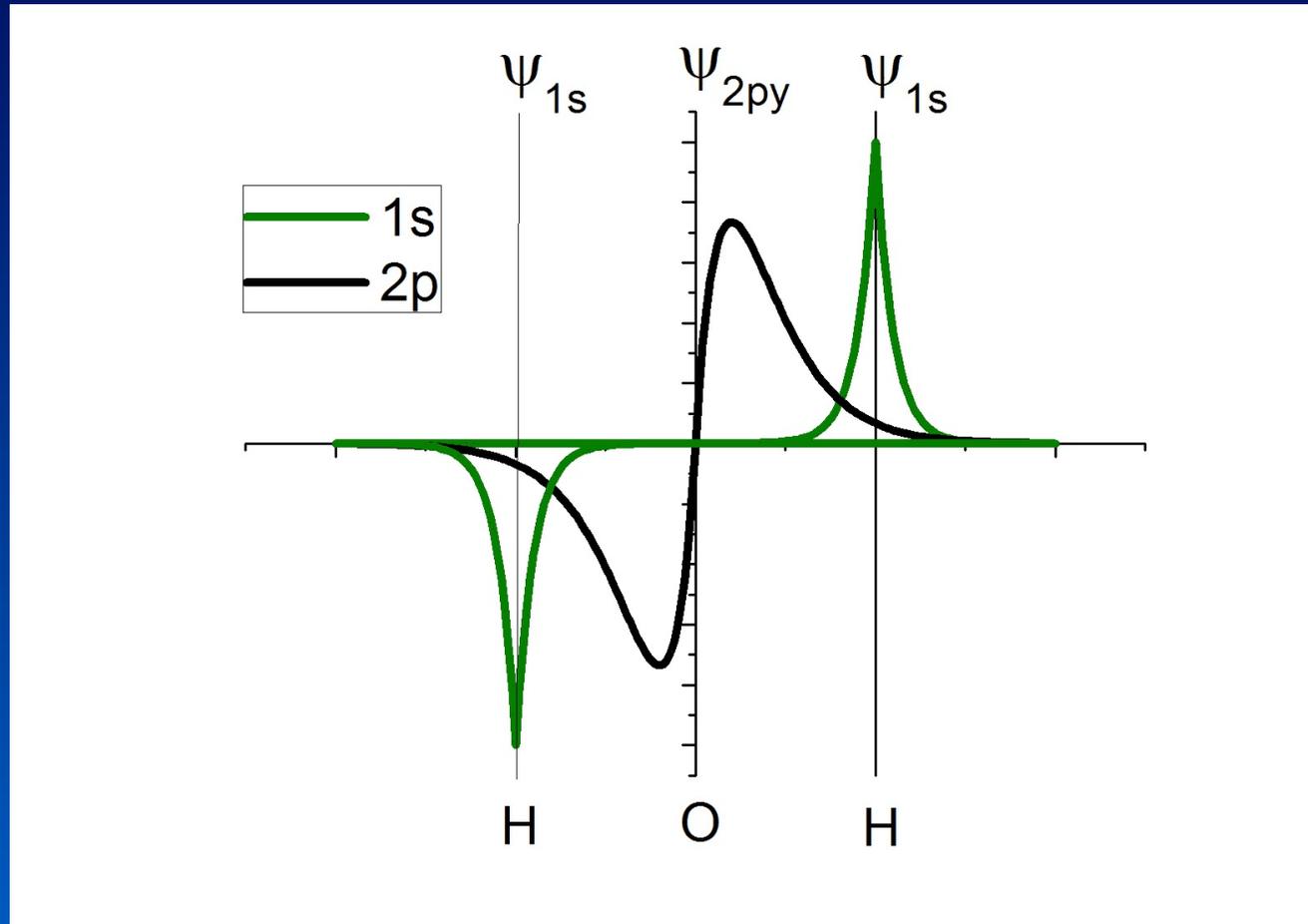
# Água - $C_{2v}$

Orbital  $1b_2$ , ligante



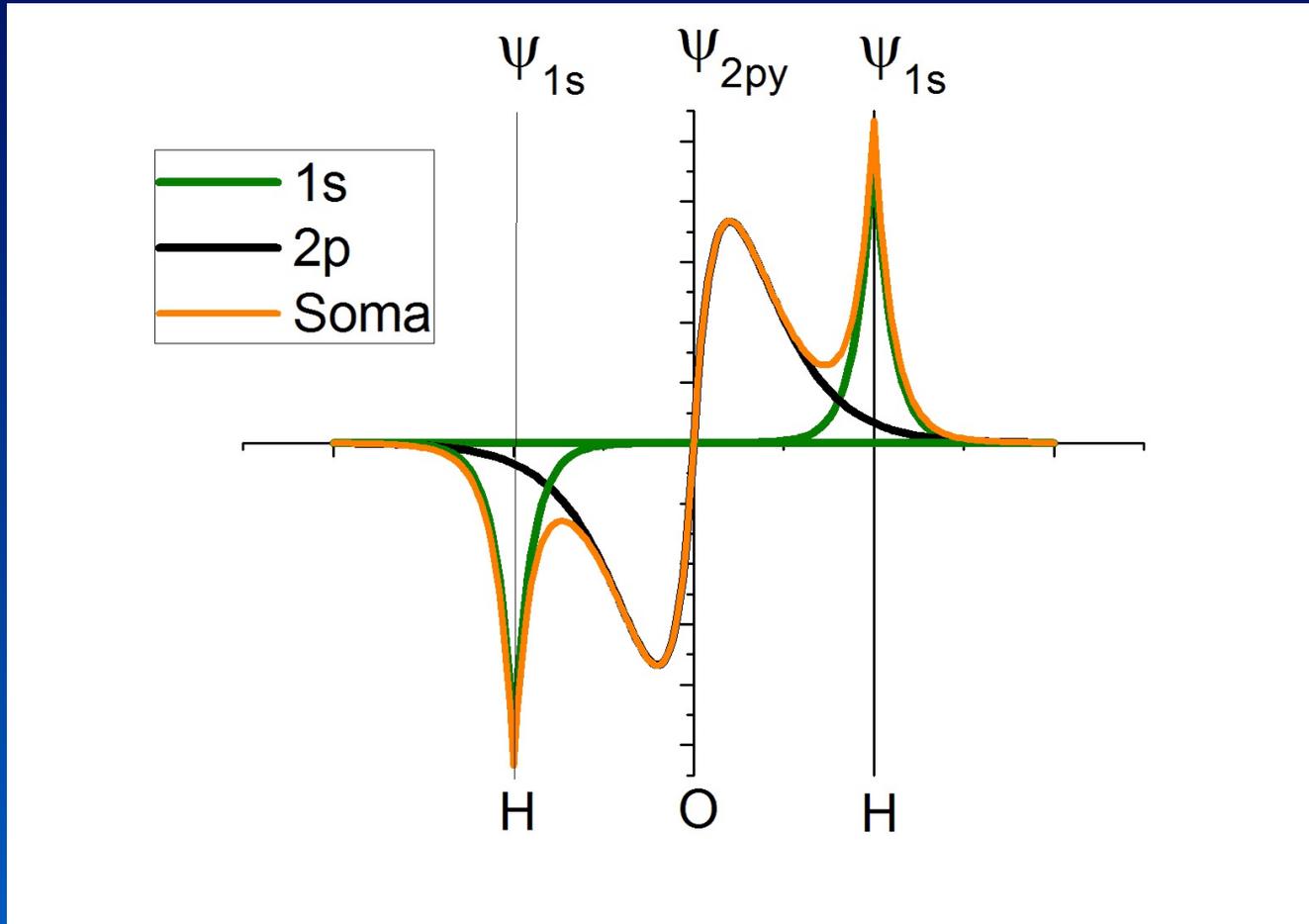
# Água - $C_{2v}$

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



# Água - $C_{2v}$

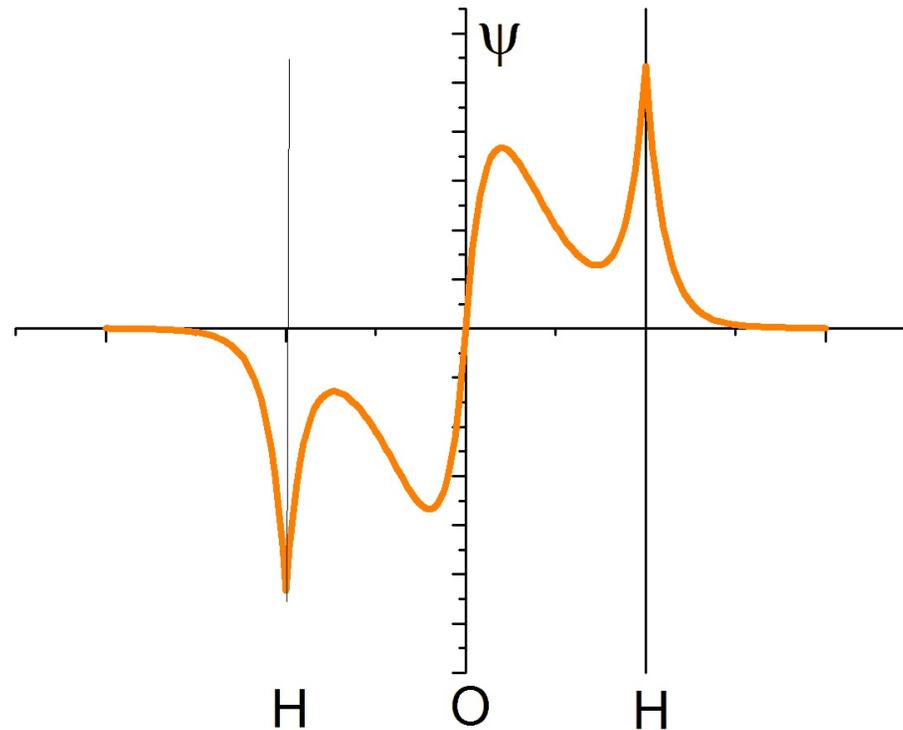
Soma dos orbitais 1s e 2p para formar o orbital  $1b_2$ , ligante



# Água - $C_{2v}$

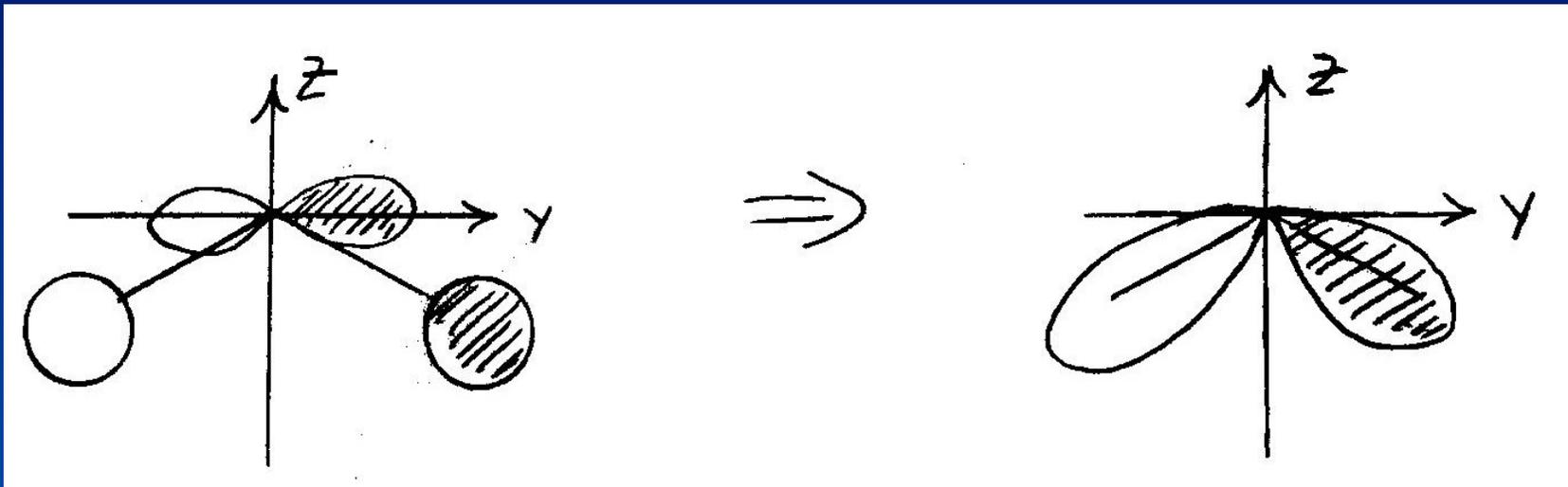
Orbital molecular  $1b_2$ , ligante, deslocalizado sobre os 3 átomos

## Orbital Molecular



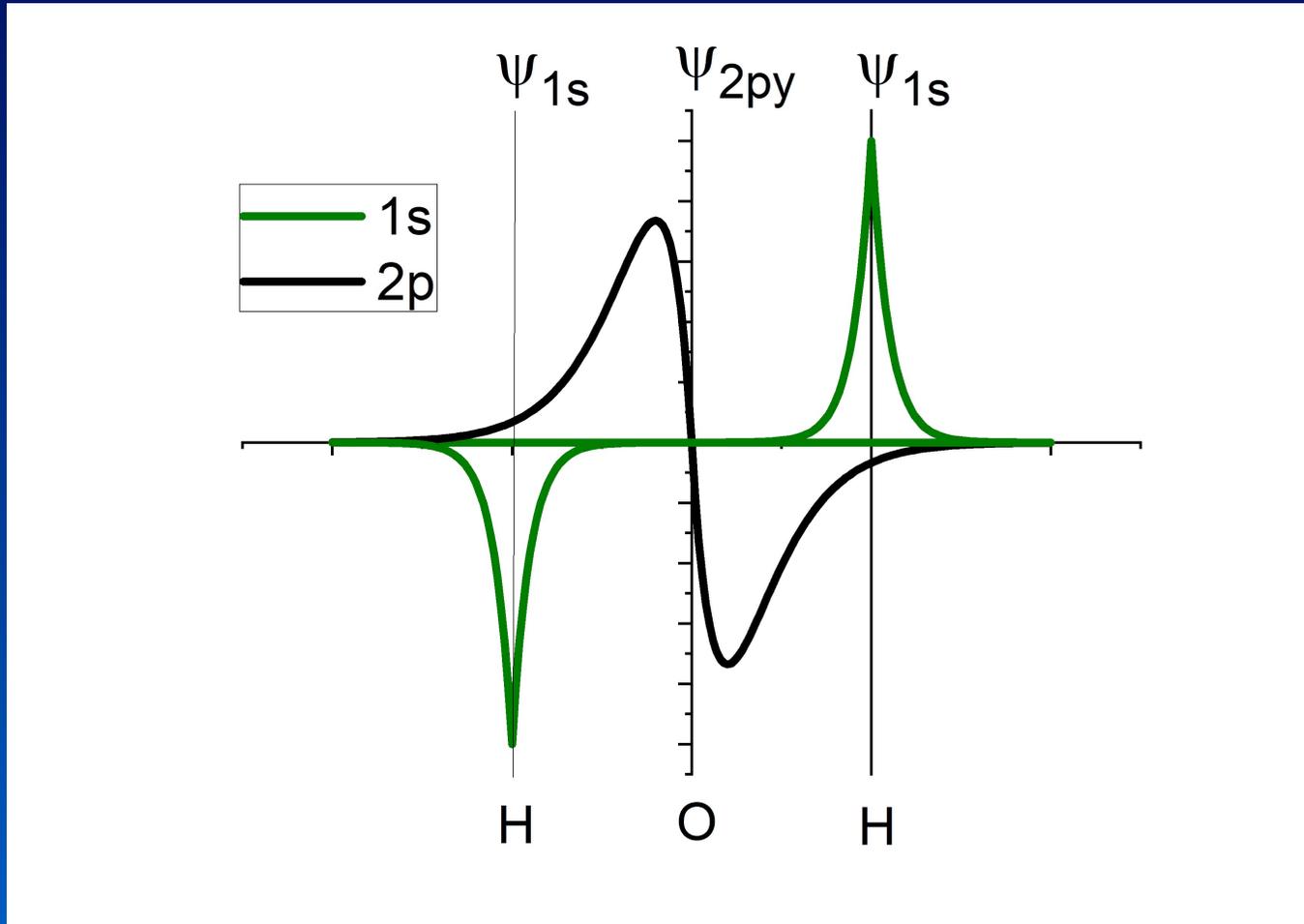
# Água - $C_{2v}$

Orbital  $1b_2$ , ligante



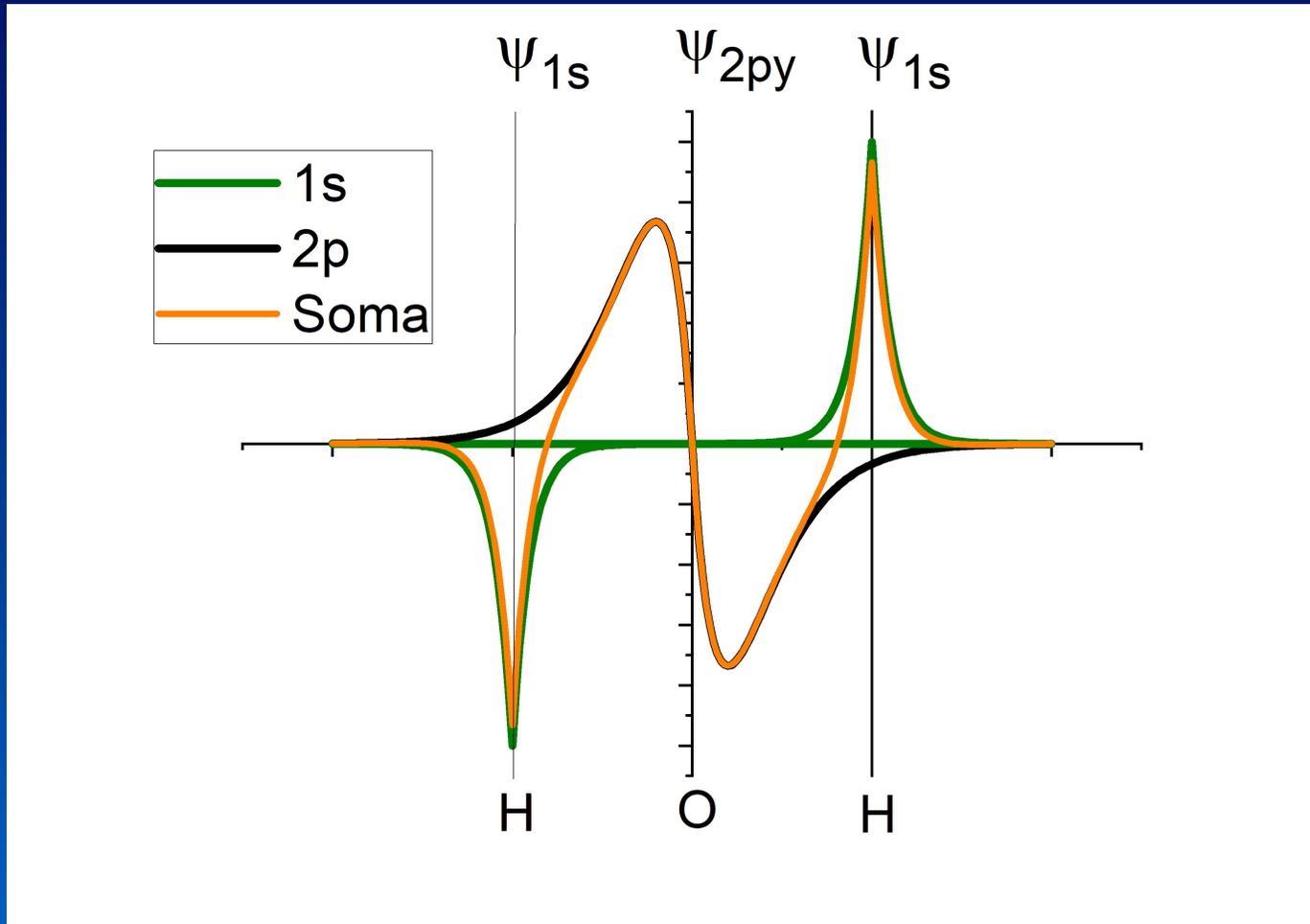
# Água - $C_{2v}$

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



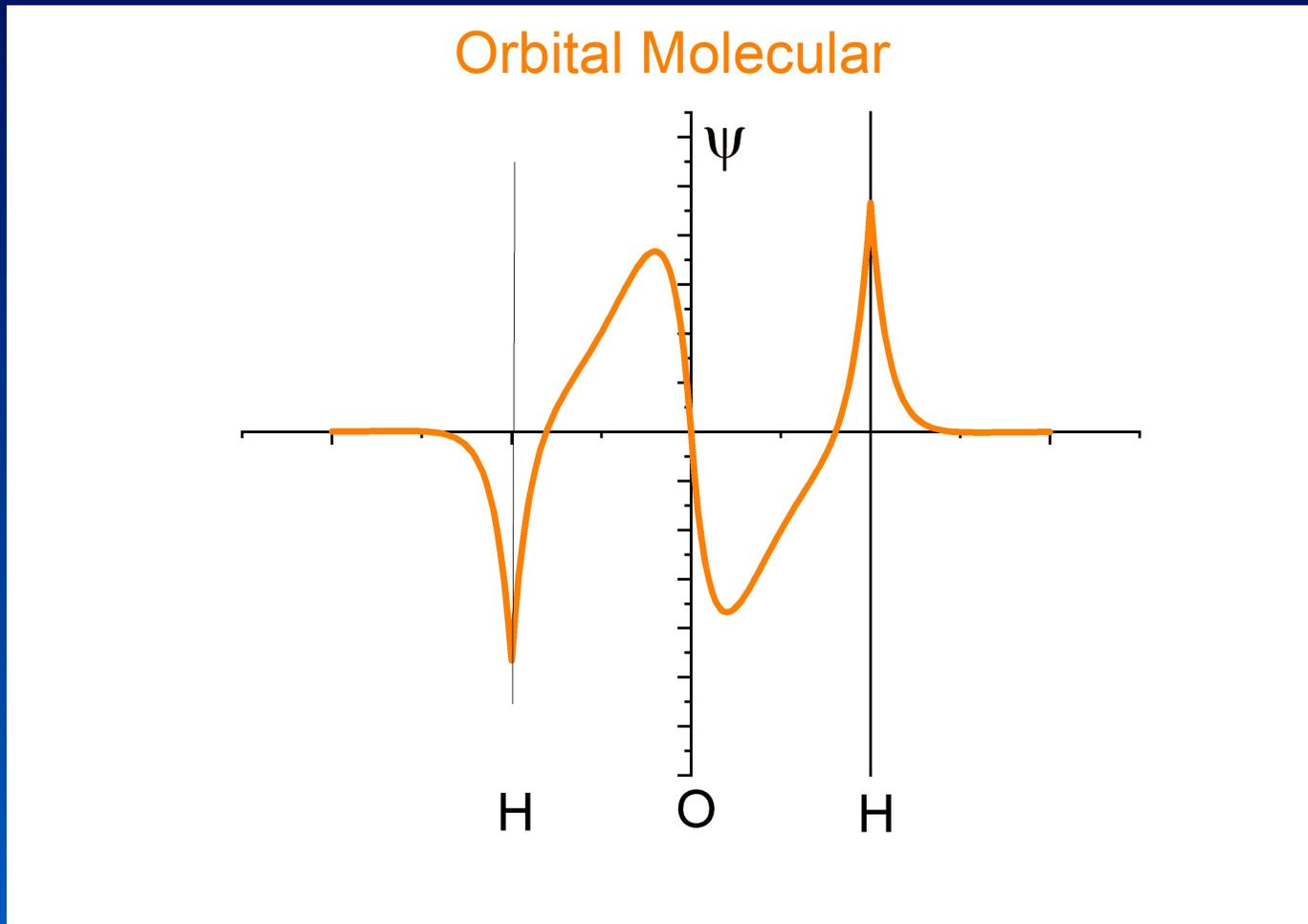
# Água - $C_{2v}$

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