

**INSTITUTO
FEDERAL**

Rio Grande
do Norte

TEORIAS DA LIGAÇÃO QUÍMICA

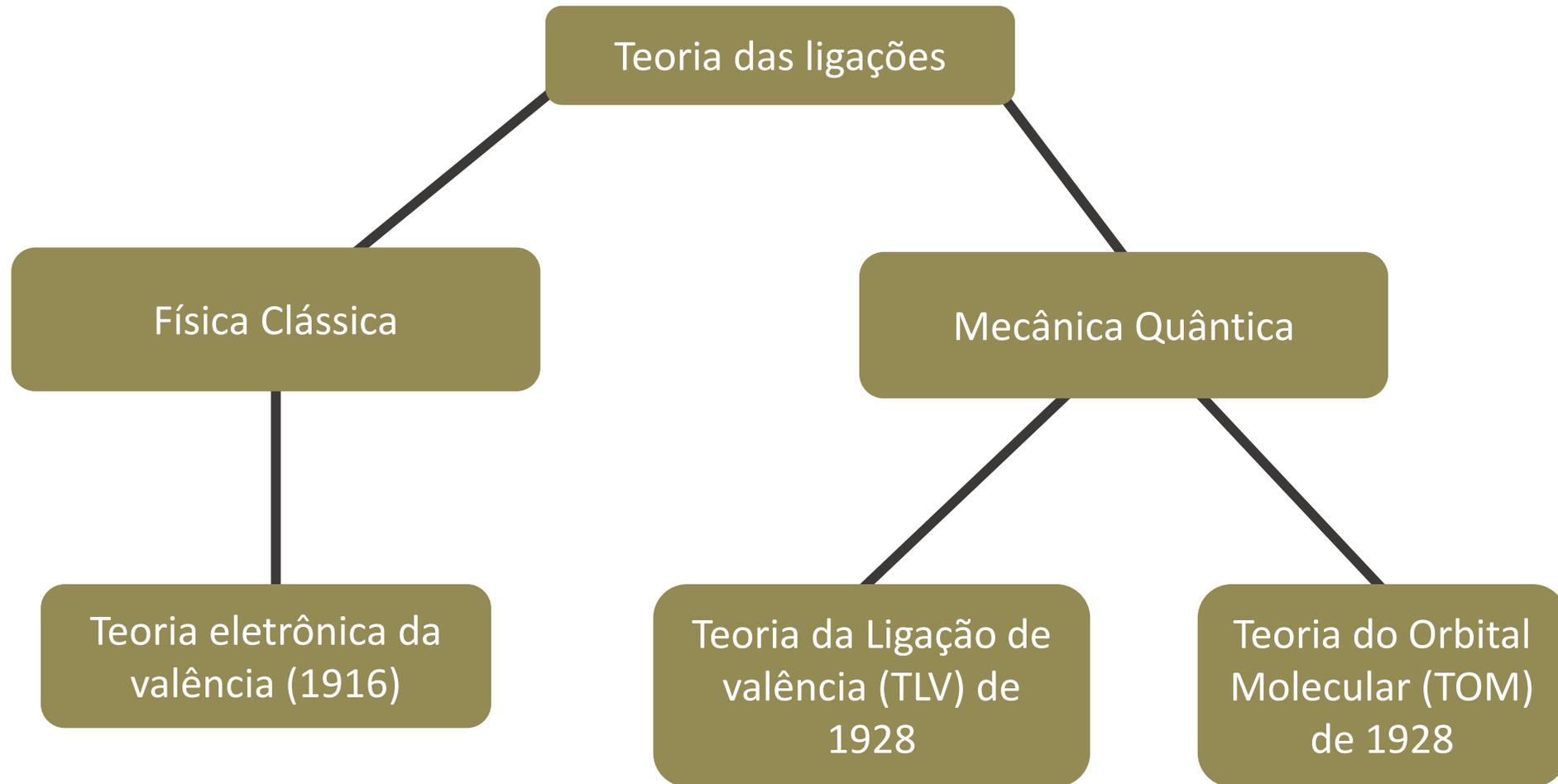
Conceitos fundamentais da mecânica ondulatória | Teoria da ligação de valência (TLV) | Teoria do orbital molecular (TOM)

Dr. Carlos A. C. Kramer

“Eu descrevi uma ligação, uma ligação química simples; eu forneci vários detalhes de seu caráter (e poderia ter dado muitos mais). Às vezes me parecia que uma ligação entre dois átomos tinha se tornado tão real, tão tangível, tão amigável, que eu quase poderia vê-la. E então eu despertava com um pequeno choque: pois uma ligação química não é uma coisa real; ela não existe; ninguém jamais a viu, nem jamais verá. É uma ficção da minha própria imaginação”.

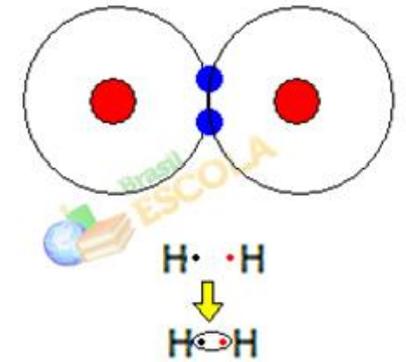
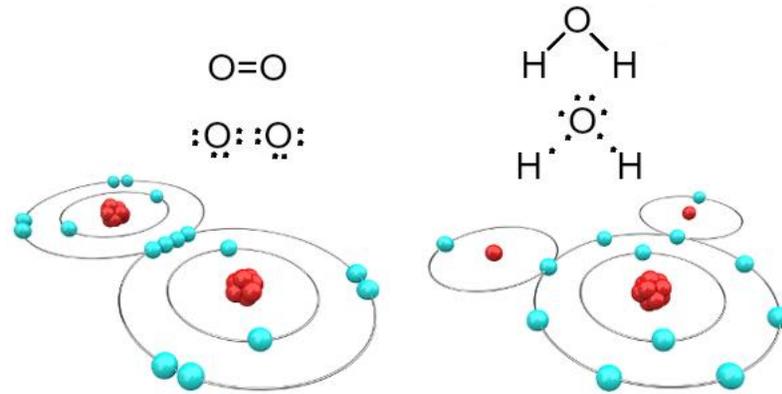
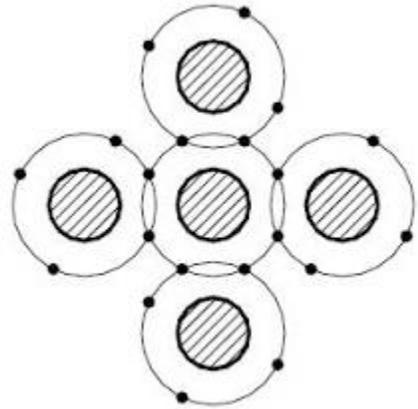
Charles Alfred Coulson

RELEMBRANDO CONCEITOS FUNDAMENTAIS

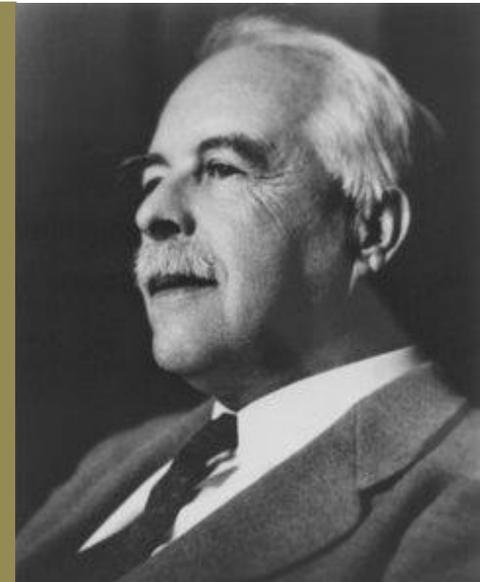


TEORIA ELETRÔNICA DA VALÊNCIA

A teoria eletrônica da valência afirmava que as ligações químicas ocorriam na camada de valência dos átomos



Gilbert Newton Lewis (1875-1946) foi um físico-químico estadunidense, descobridor das ligações covalentes. Denominou as estruturas eletrônicas das ligações, o que nós chamamos de **ESTRUTURAS DE LEWIS** em 1916. Para Lewis os átomos ficariam estáveis ao conseguir oito elétrons na última camada (camada de valência), regra que ficou conhecida como regra do octeto. Porém está só é válida fielmente para os elementos do segundo período da tabela periódica.



EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – CONCEPÇÕES QUÂNTICAS DA LIGAÇÃO QUÍMICA

A equação de Erwin Schrodinger é uma equação diferencial que modela perfeitamente um átomo hidrogenóide. A equação incorporou elementos da mecânica quântica ao modelo atômico de Sommerfeld (expansão do modelo de Bohr) gerando um novo e atual modelo atômico.

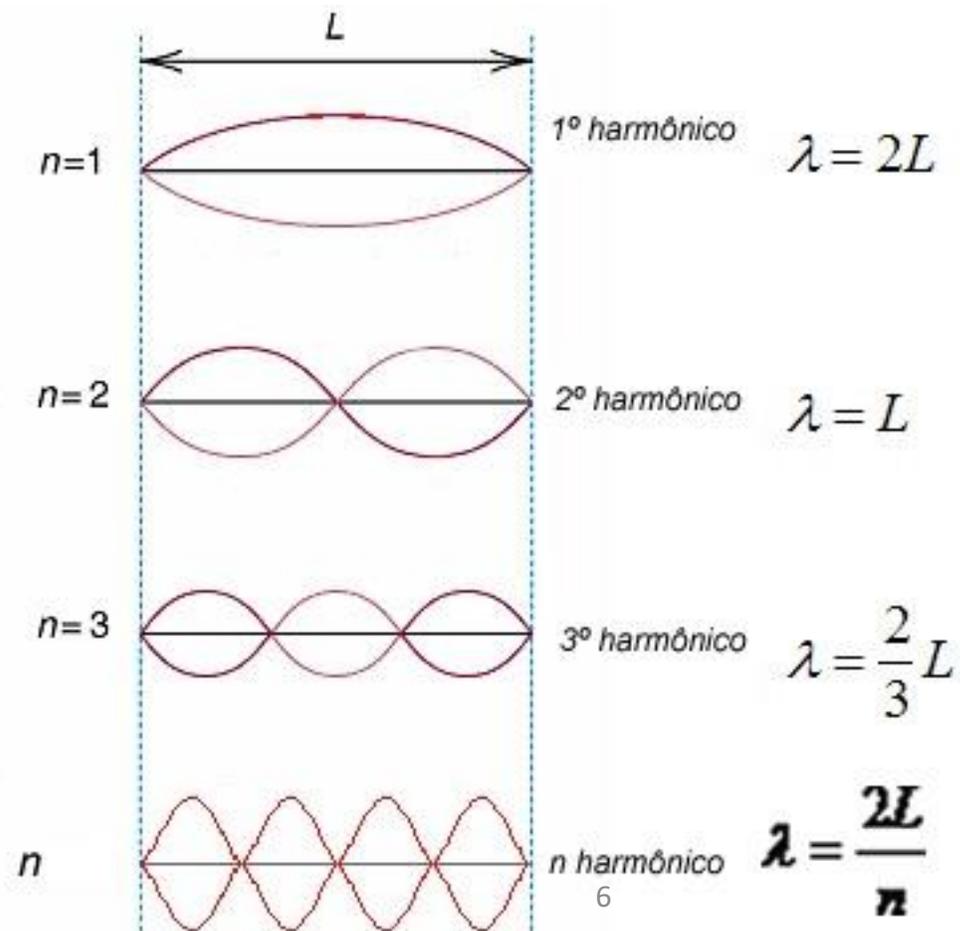
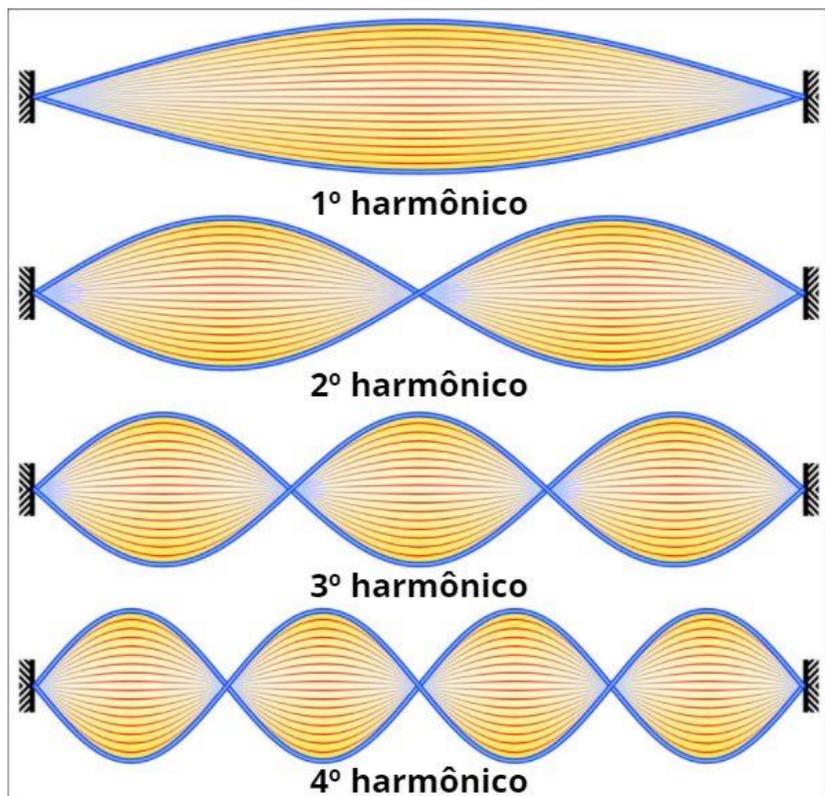
$$H\psi = E\psi$$

Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger
(Viena-Erdberg, 12 de agosto de 1887 —
Viena, 4 de janeiro de 1961)

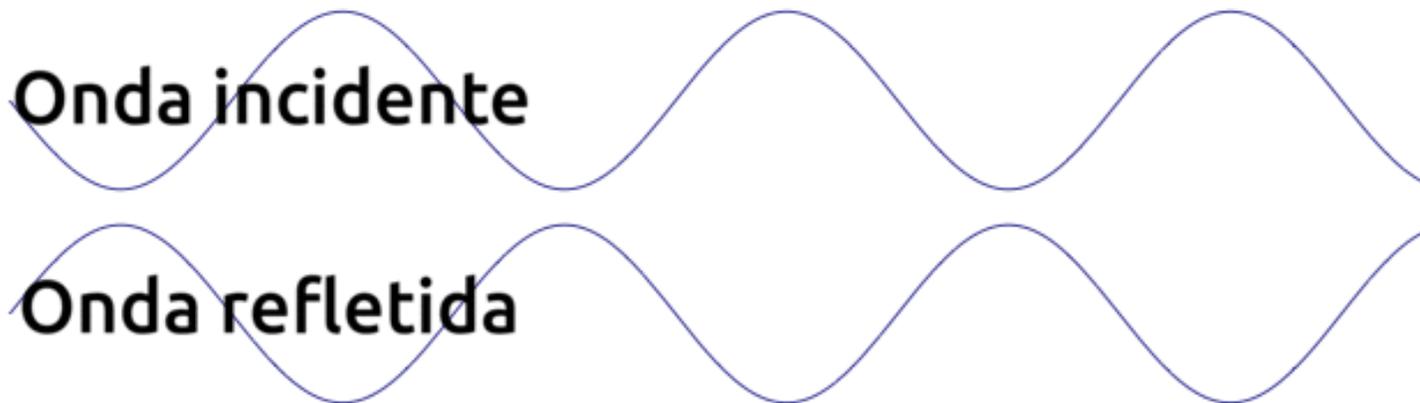


EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – CONCEPÇÕES QUÂNTICAS DA LIGAÇÃO QUÍMICA

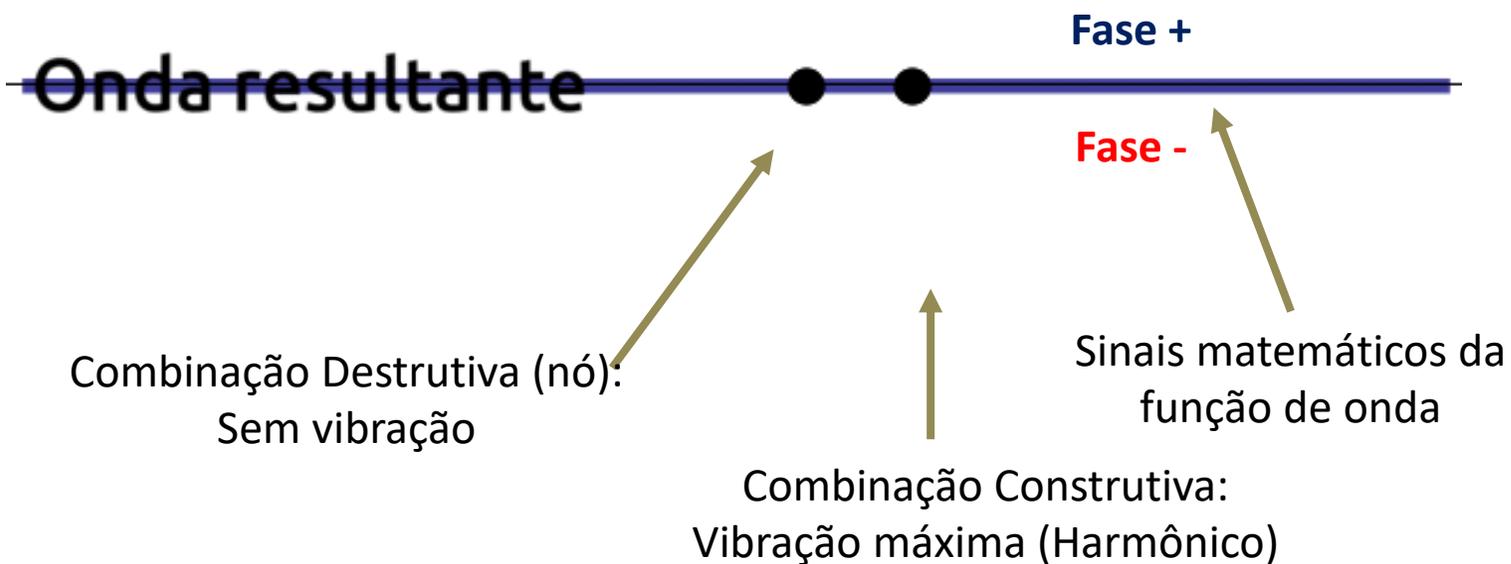
Schrödinger se baseou no princípio das ondas estacionárias. Ondas estacionárias são formadas quando duas ondas em sentidos opostos se encontram gerando o padrão de vibração estacionário.



EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – CONCEPÇÕES QUÂNTICAS DA LIGAÇÃO QUÍMICA



As onda estacionárias possuem as mesmas propriedades das ondas comuns, i.e., amplitude, comprimento e frequências. Mas um propriedade do padrão estacionário chama atenção

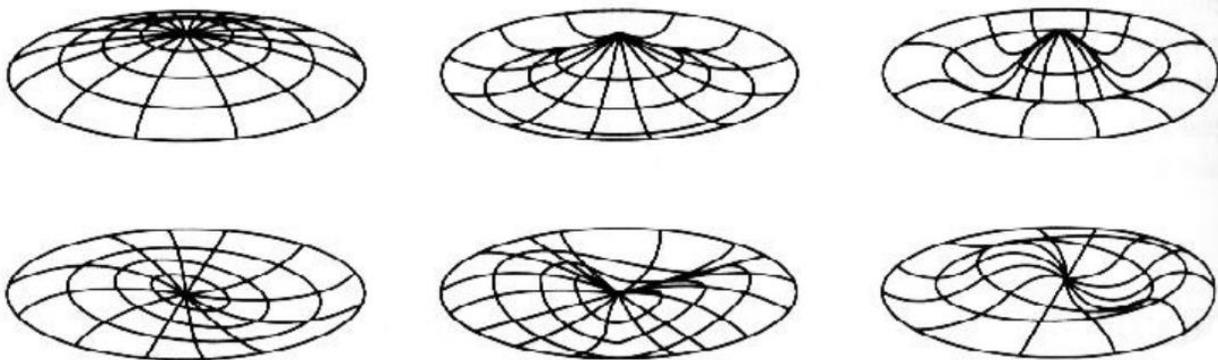


As interferências destrutivas e construtivas

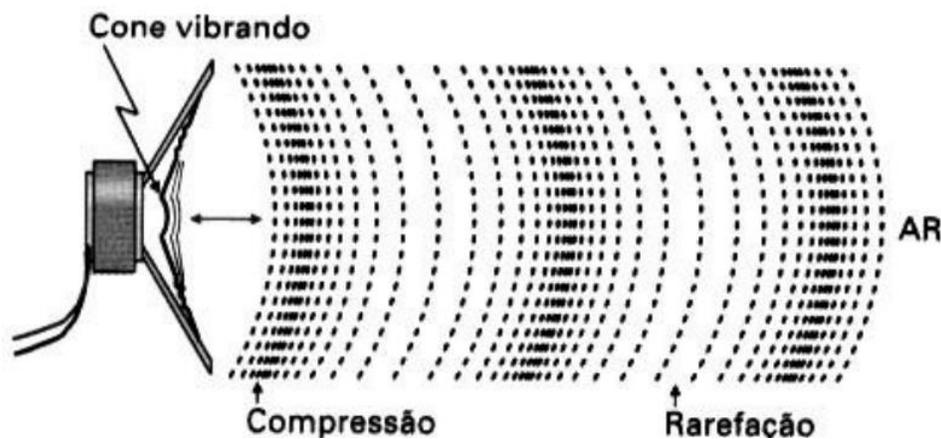
Os elétrons podem ser descritos por funções matemáticas de ondas estacionárias

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – CONCEPÇÕES QUÂNTICAS DA LIGAÇÃO QUÍMICA

É importante lembrar a existência de ondas estacionárias bidimensionais. Que foram o perfil de vibração da película de um tambor, por exemplo. As mesmas propriedades das onda unidimensionais, como os nós podem também serem observados aqui.



A película de um tambor gera um padrão de onda estacionária bidimensional



Onda estacionária tridimensional

Esse perfil de onda representa melhor a descrição de um elétron ocupando o espaço 3D (x, y, z)

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – CONCEPÇÕES QUÂNTICAS DA LIGAÇÃO QUÍMICA

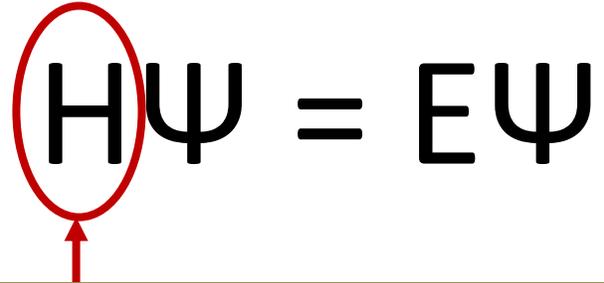
A equação de Schrodinger é uma operação de auto-valor, pois nela se aplica um operador para uma função e se obtém a mesma função, mas apresentando valores de energia. A equação é dependente das coordenadas espaciais e do tempo (porém, comumente é resolvida de forma independente do tempo – sistema parado. I.e, dependendo apenas de x, y e z)

$$H_{(r,R)} \Psi_{(r,R)} = E \Psi_{(r,R)}$$

- H (Operador Hamiltoniano): Contém todas as interações entre as partículas subatômicas (elétron-elétron, próton-próton, próton-elétron, etc.)
- Ψ (psi, função de onda multi-eletrônica): Função de onda do átomo, molécula, ou da partícula a ser estudada
- E (Energia eletrônica): Níveis de energia dos sistema
- r e R são, respectivamente as coordenadas eletrônicas e nucleares (indicando a dependência da posição do prótons e elétrons para a obtenção dos parâmetros energéticos)

OPERADOR HAMILTONIANO (H)

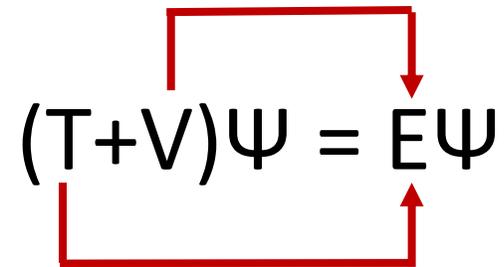
A equação de Schrodinger é uma operação de auto-valor, pois nela se aplica um operador para uma função e se obtém a mesma função, mas apresentando valores de energia

$$\text{H}\Psi = E\Psi$$


O operador Hamiltoniano contém as premissas matemáticas das interações das partículas subatômicas, as aproximações relativas à metodologia de cálculo, entre outras peculiaridades.

O Hamiltoniano contém os operadores de Energia cinética (T) e potencial (V):

Obtenção da energia potencial dos sistema

$$(T+V)\Psi = E\Psi$$


Obtenção da energia cinética dos sistema

OPERADOR HAMILTONIANO (H)

O Hamiltoniano pode ser descrito matematicamente pela expressão dada pela Equação abaixo:

$$H_{\text{total}} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}$$

The diagram shows the equation $H_{\text{total}} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}$. Two red circles are drawn around the terms: one circle encloses $T_N + T_e$ and another circle encloses $V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}$. Two red arrows point downwards from the bottom of these circles to the text labels below.

Energia Cinética do átomo Energia Potencial do átomo

Onde H é o operador Hamiltoniano e os termos T e V correspondem às energias cinéticas e potenciais, respectivamente. T_N e T_e correspondem, portanto, à energia cinética do núcleo e dos elétrons, respectivamente. V_{Ne} , V_{NN} e V_{ee} correspondem às energias potenciais de atração núcleo-elétron, repulsão nuclear e interação entre os elétrons, respectivamente.

OPERADOR HAMILTONIANO (H)

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{ee}$$

$$\mathbf{T}_N = -\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$$

$$\mathbf{V}_{NN} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

$$\mathbf{V}_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$\mathbf{T}_e = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

$$\mathbf{V}_{Ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|}$$

OPERADOR HAMILTONIANO (H)

Para átomos com 3 ou mais partículas, a equação não pode ser resolvida satisfatoriamente (não há solução analítica)

$$H\Psi = E\Psi$$

Como calcular os dados de moléculas, compostos e outros sistemas?

Aplicando algumas aproximações à equação, as principais são: aproximação de born-oppenheimer, Combinação Linear dos orbitais atômicos e aproximação de Hartree-Fock

Uma gambiarra pode não ser o ideal, mas muitas vezes é único caminho para fazer a coisa funcionar adequadamente



OPERADOR HAMILTONIANO (H) – APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Trata-se da separação do movimento dos elétrons e do movimento do núcleo. Visto que o núcleo possui massa muito maior que dos elétrons, assume-se que eles estão estáticos

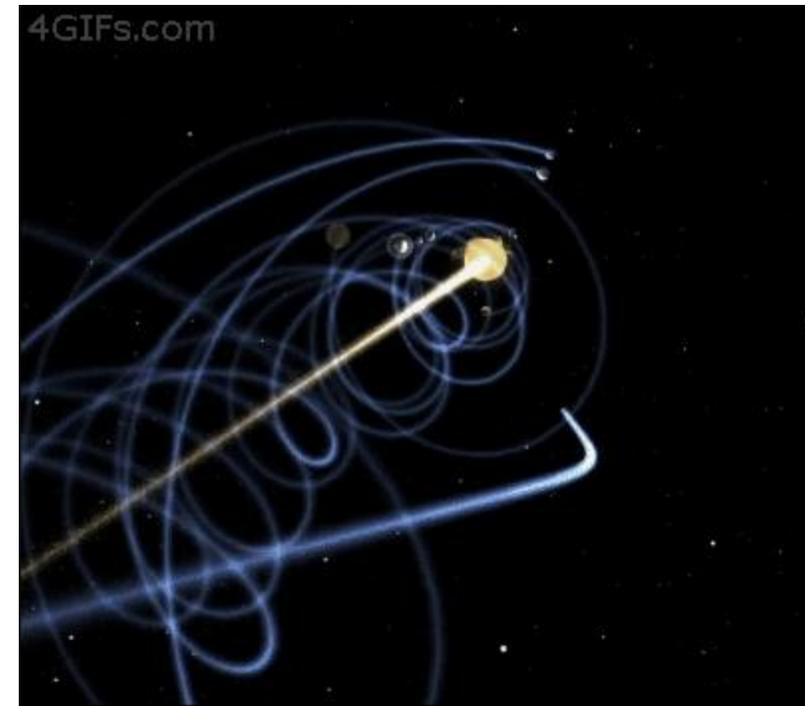
Um importante premissa da aproximação é tratar a função e onda como uma combinação de duas partes: uma eletrônica, $\Psi_e(\mathbf{r};\mathbf{R})$, e outra nuclear, $\Psi_N(\mathbf{R})$

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R})$$

Os núcleos “sentem” os elétrons como se eles fossem uma nuvem de carga. E os elétrons conseguem se adaptar facilmente à posição do núcleo, pois ele está estático

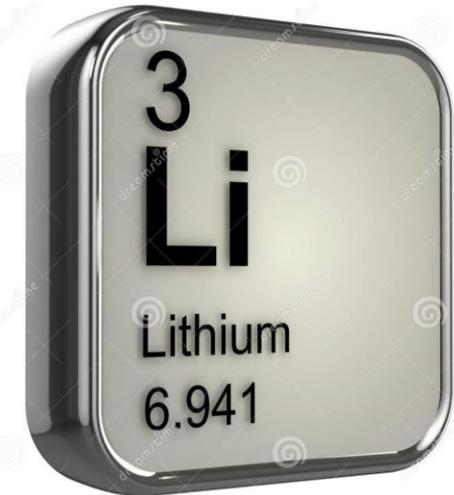
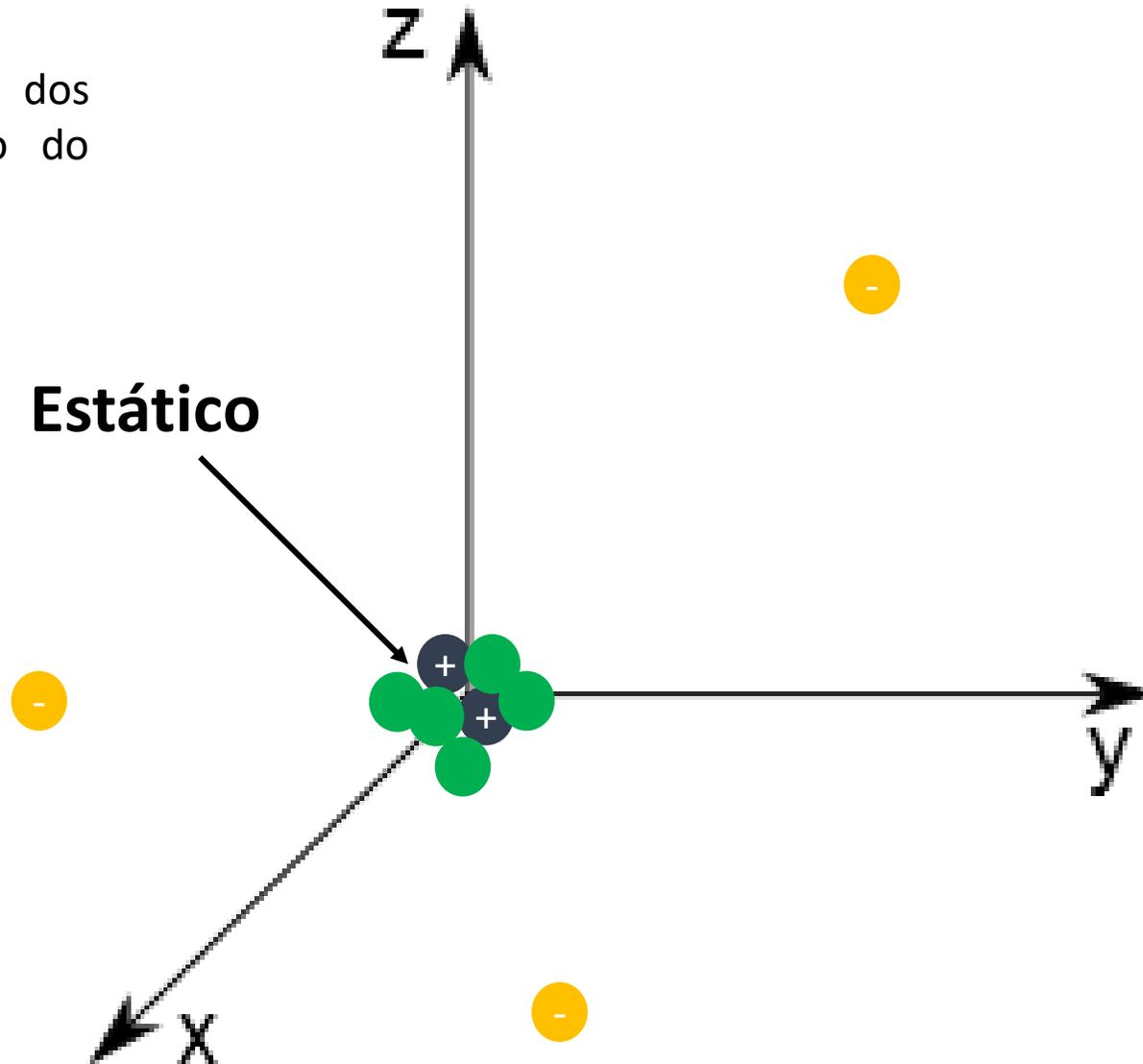
$$H_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}}$$

É análogo a assumir que o sol está parado frente ao movimento dos planetas do sistema solar. Isto pode nos ajudar a prever corretamente muitos fenômenos, mas desconsidera-se o movimento do sol no espaço



OPERADOR HAMILTONIANO (H) – APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

O cálculo da energia dos elétrons é desacoplado do núcleo



OPERADOR HAMILTONIANO (H) – APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

$$H_{\text{total}} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}$$

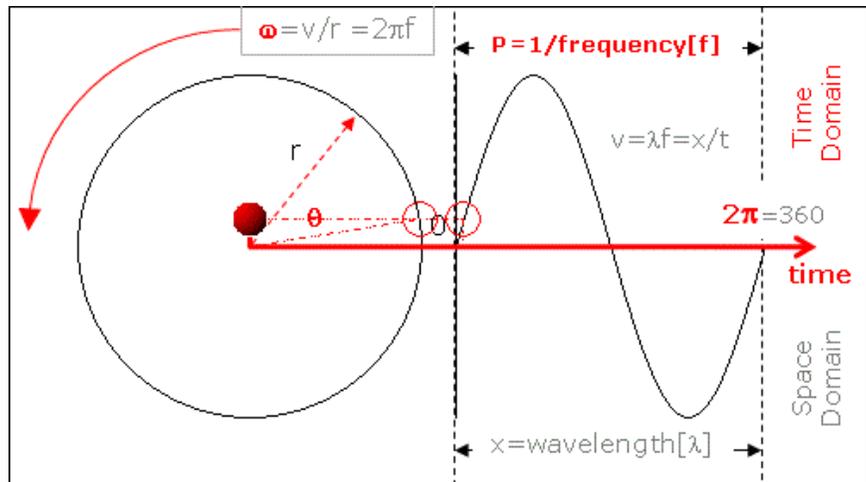


Após aproximação de Born-Oppenheimer. Descrição eletrônica (maior interesse)

$$H_{\text{elet}} = T_e + V_{Ne} + V_{ee}$$

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Ψ : Função de onda que representa o sistema; Deve ser unívoca, contínua, quadraticamente integrável e permitir a integral da primeira derivada. Porém, essa função não tem significado físico

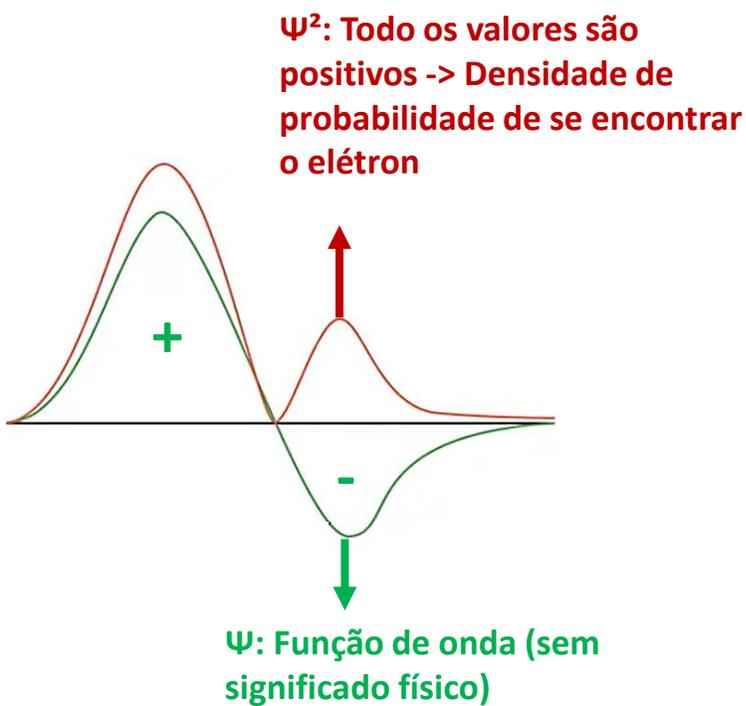


O modelo de função de onda típico (senoidal) é perfeito para representar o sistema atômico

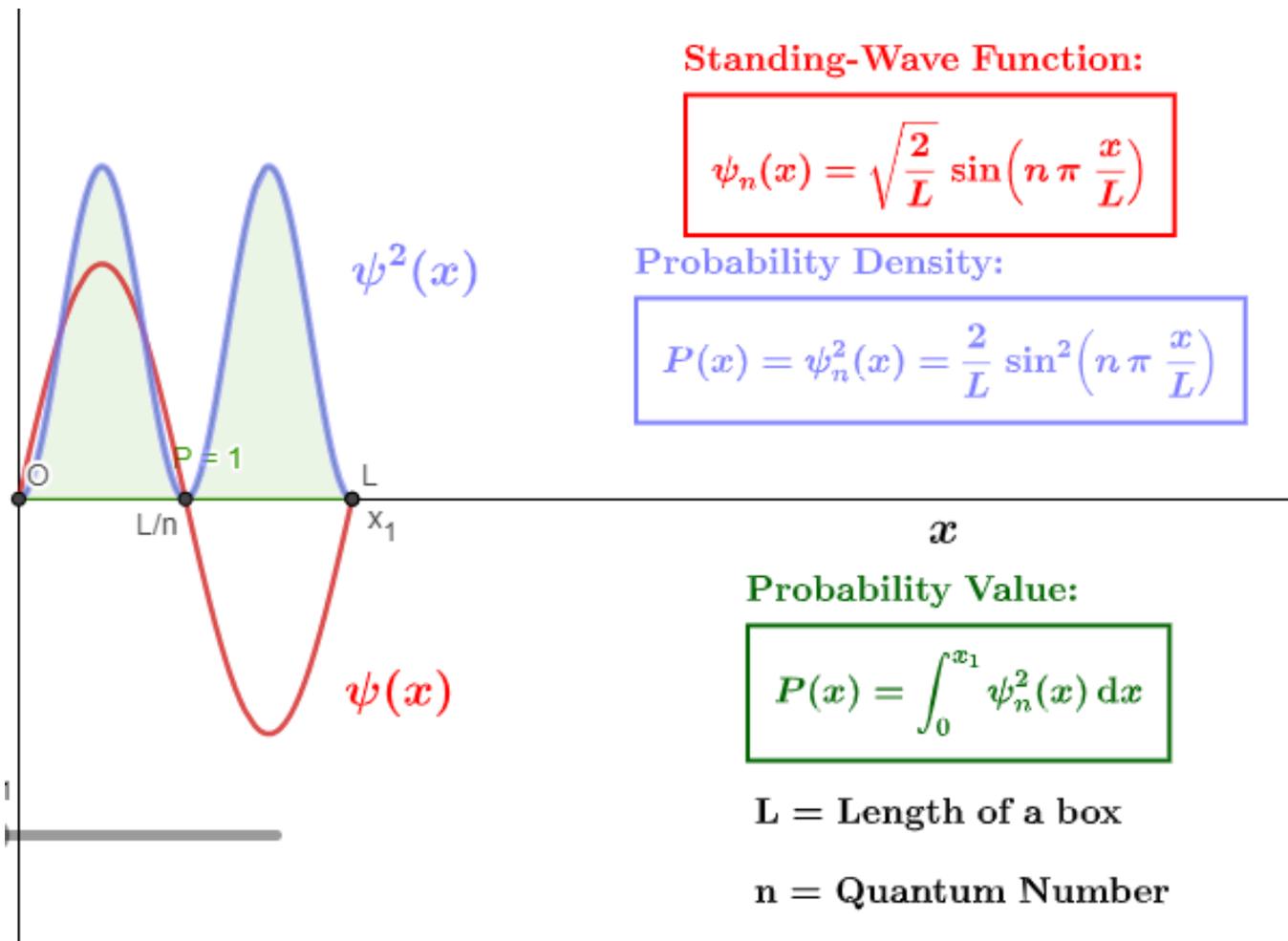
Ψ^2 : Quadrado da função de onda: Informa a probabilidade de se encontrar o elétron em uma distância do núcleo (interpretação de Max Born)

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Ψ^2 : Quadrado da função de onda: Informa a probabilidade de se encontrar o elétron em uma distância do núcleo (interpretação de Max Born)

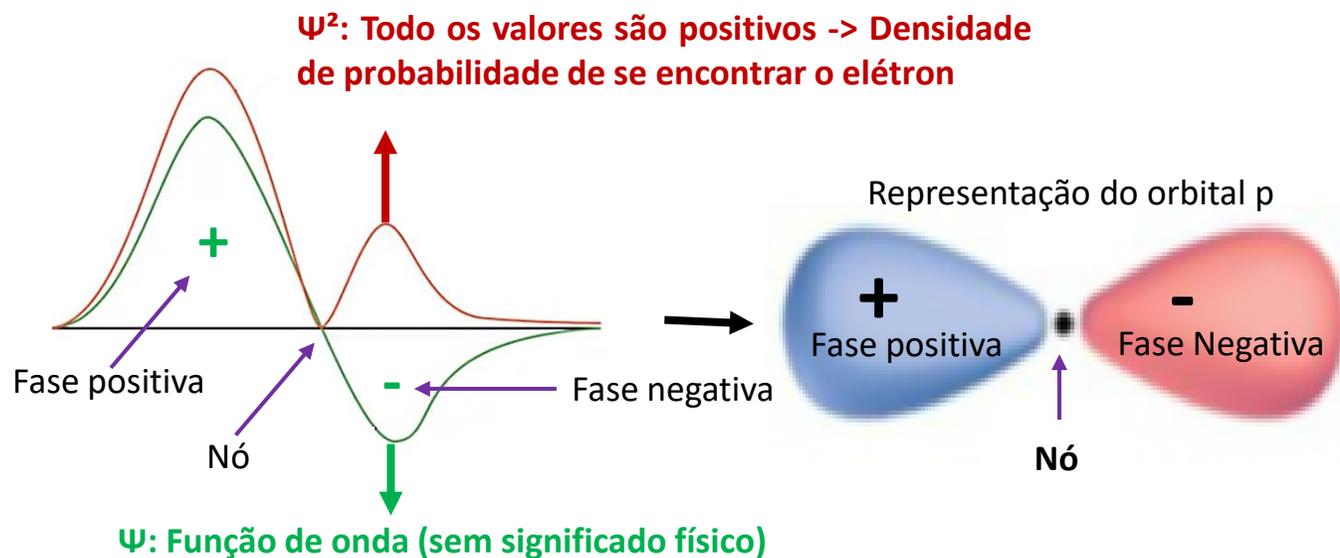


As amplitudes + e - não tem significado físico para o elétron, mas são importantes para definir as interações construtivas e destrutivas



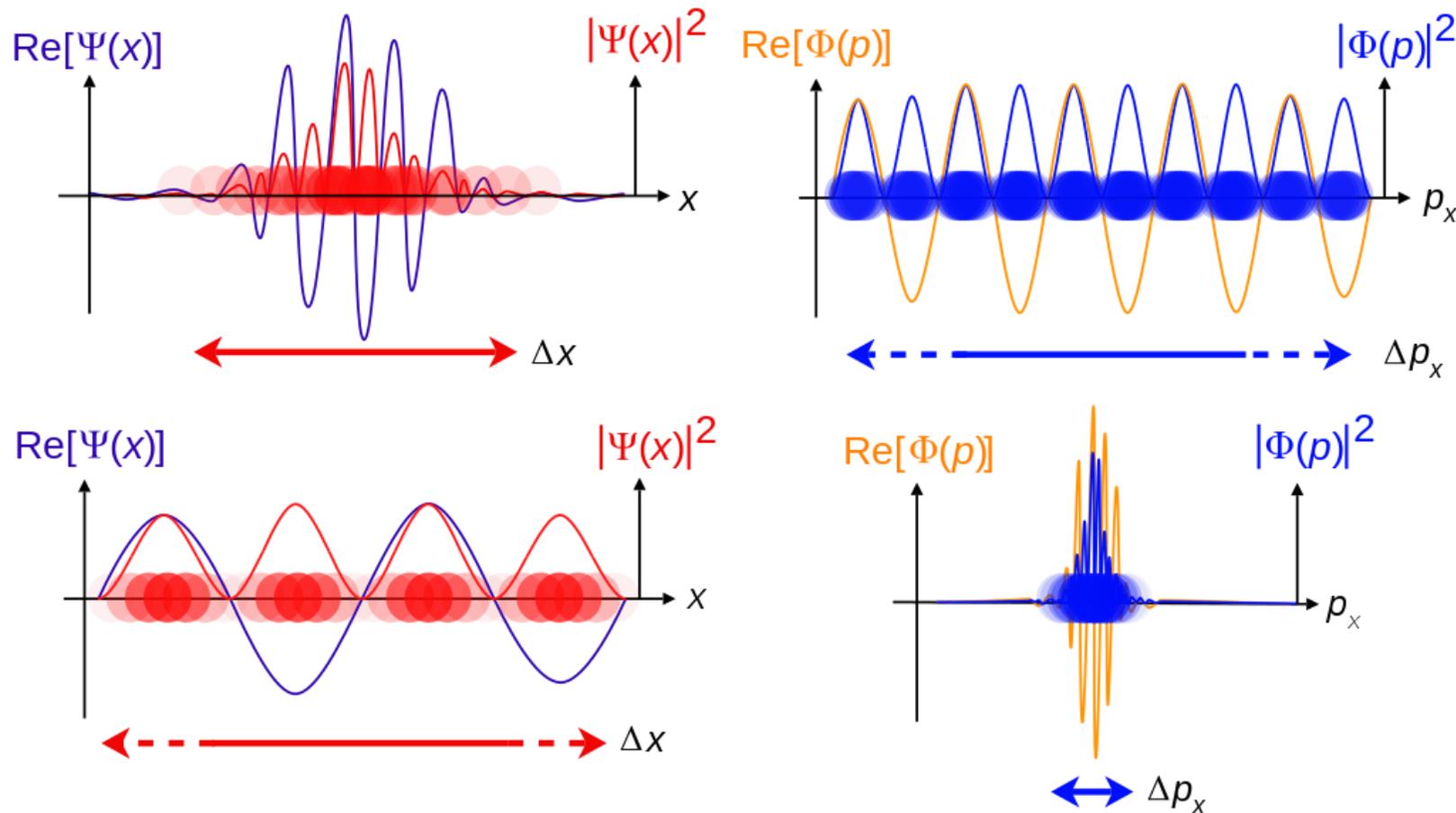
FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Ψ^2 : Quadrado da função de onda: Informa a probabilidade de se encontrar o elétron em uma distância do núcleo (interpretação de Max Born)



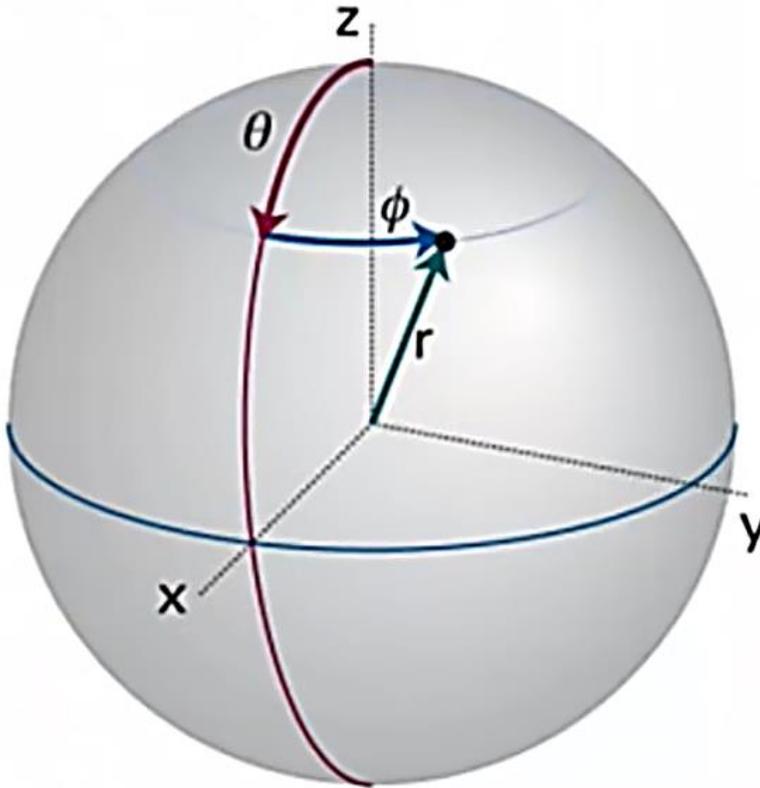
FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Ψ^2 : Quadrado da função de onda: Informa a probabilidade de se encontrar o elétron em uma distância do núcleo (interpretação de Max Born)



PREMISSAS

Em geral a função de onda é representada por coordenadas esféricas, isto é, dependente do raio (r), e dos ângulos ϕ (fi) e θ (theta)



Qualquer localização (x, y, z) por ser representada por (r, ϕ e θ)

A conversão de coordenadas cartesianas para esféricas é dada por:

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

E o inversão é:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x}$$

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ): SOLUÇÃO EXATA PARA O H

As funções de onda de um elétron em um átomo de hidrogênio são expressas em termos de harmônicos esféricos e polinômios de Laguerre generalizados. É conveniente usar coordenadas esféricas, e a função de onda pode ser separada em funções de cada coordenada.

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$$

onde R são funções radiais e $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ são harmônicos esféricos de grau ℓ e ordem m (número quântico secundário e magnético). Este é o único átomo para o qual a equação de Schrödinger foi resolvida com exatidão. Átomos multieletrônicos requerem métodos aproximativos. A família de soluções é:

$$H\Psi = E\Psi$$

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^{\ell} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$$

Polinômios de Laguerre generalizados

Harmônicos esféricos

Importante: a função de onda é restrita a valores pré-determinados, n , l e m (os número quânticos não podem assumir qualquer valor). Os números quânticos sempre serão restrições matemáticas.

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ): SOLUÇÃO EXATA PARA O H

Para o orbital 1s temos: $n = 1$; $\ell = 0$ e $m = 0$. Assim: L_0^1 e Y_0^0

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^\ell L_{n-l-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \cdot Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

alguns harmônicos esféricos de Laplace ortonormalizados

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_2^{-2}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}$$

$$Y_2^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^1(\theta, \varphi) = \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_2^2(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$$

Os primeiros polinômios de Laguerre generalizados

$$L_0^{(\alpha)}(x) = 1 \leftarrow$$

$$L_1^{(\alpha)}(x) = -x + (\alpha + 1)$$

$$L_2^{(\alpha)}(x) = \frac{x^2}{2} - (\alpha + 2)x + \frac{(\alpha + 1)(\alpha + 2)}{2}$$

$$L_3^{(\alpha)}(x) = \frac{-x^3}{6} + \frac{(\alpha + 3)x^2}{2} - \frac{(\alpha + 2)(\alpha + 3)x}{2} + \frac{(\alpha + 1)(\alpha + 2)(\alpha + 3)}{6}$$

Resultado final
para função do
orbital 1s:

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

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ): SOLUÇÃO EXATA PARA O H

Para o orbital 1s temos: $n = 1$; $\ell = 0$ e $m = 0$. Assim: L_0^1 e Y_0^0

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \cdot Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{1a_0}\right)^3 \frac{(1-0-1)!}{2[(1+0)!]}} e^{\frac{-r}{a_0}} \cdot \left(\frac{2r}{1a_0}\right)^0 \cdot L_{1-0-1}^{2\cdot 0+1} \cdot \left(\frac{2r}{1a_0}\right) Y_0^0(\theta, \phi)$$

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{8}{a_0^3}\right) \frac{0!}{2[(1)!]}} e^{\frac{-r}{a_0}} \cdot \left(\frac{2r}{1a_0}\right)^0 \cdot L_0^1 \cdot \left(\frac{2r}{1a_0}\right) Y_0^0(\theta, \phi)$$

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{8}{a_0^3}\right) \frac{1}{2}} e^{\frac{-r}{a_0}} \cdot 1 \cdot 1 \cdot Y_0^0(\theta, \phi)$$

- Nota: $0! = 1$

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{8}{a_0^3}\right) \frac{1}{2}} e^{\frac{-r}{a_0}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$$L_0^1\left(\frac{2r}{1a_0}\right) = 1$$

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \left(\frac{8}{a_0^3}\right) e^{\frac{-r}{a_0}} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad \text{Ou simplesmente: } \Psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{8}{a_0^{3/2}} e^{\frac{-r}{a_0}} \cdot \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ): SOLUÇÃO EXATA PARA O H

Para o orbital 2s temos: $n = 2$; $\ell = 0$ e $m = 0$. Assim: L_1^1 e Y_0^0

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \cdot Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{2a_0}\right)^3 \frac{(2-0-1)!}{2 \cdot 2[(2+0)!]}} e^{\frac{-r}{2a_0}} \cdot \left(\frac{2r}{2a_0}\right)^0 \cdot L_{2-0-1}^{2 \cdot 0 + 1} \cdot \left(\frac{2r}{2a_0}\right) Y_0^0(\theta, \phi)$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{8}{8a_0^3}\right) \frac{1}{4 \cdot [(2)!]}} e^{\frac{-r}{2a_0}} \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right)^0 \cdot L_1^1\left(\frac{r}{a_0}\right) Y_0^0(\theta, \phi)$$

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{1}{a_0^3}\right) \frac{1}{8}} e^{\frac{-r}{2a_0}} \cdot 1 \cdot \left(\frac{-r-2a_0}{a_0}\right) \cdot Y_0^0(\theta, \phi)$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{1}{a_0^3}\right) \frac{1}{8}} e^{\frac{-r}{2a_0}} \cdot \left(\frac{-r-2a_0}{a_0}\right) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{1}{8a_0^3}\right)} e^{\frac{-r}{2a_0}} \left(\frac{-r-2a_0}{a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

Ou simplesmente:

$$L_1^1\left(\frac{r}{a_0}\right) = -\frac{r}{a_0} + (1 + 1)$$

$$L_1^1\left(\frac{r}{a_0}\right) = -\frac{r}{a_0} + 2$$

$$L_1^1\left(\frac{r}{a_0}\right) = -\frac{r+2a_0}{a_0}$$

$$L_1^1\left(\frac{r}{a_0}\right) = \frac{-r-2a_0}{a_0}$$

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ): SOLUÇÃO EXATA PARA O H

Para o orbital 2s temos: $n = 2$; $\ell = 0$ e $m = 0$. Assim: L^1_1 e Y^0_0

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{1}{8a_0^3}\right)} e^{\frac{-r}{2a_0}} \left(\frac{-r - 2a_0}{a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{1}{4 \cdot 2 \cdot a_0^3}\right)} e^{\frac{-r}{2a_0}} \left(\frac{-r - 2a_0}{a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{2} \cdot a_0^{3/2}} e^{\frac{-r}{2a_0}} \left(\frac{-r - 2a_0}{a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{-r - 2a_0}{2\sqrt{2} \cdot a_0^{5/2}} e^{\frac{-r}{2a_0}} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

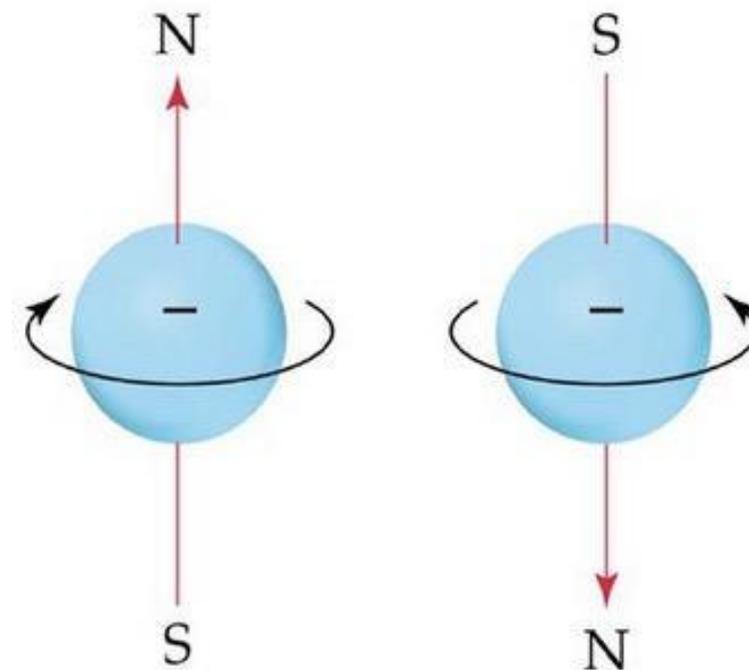
E o spin?

Para o hidrogênio (com apenas um elétron) não faz sentido usar a restrição de spin. Mas para outros sistemas, é necessário adicionar à equação de Schrodinger o número quântico magnético de spin (m_s). O que torna as coisas bem mais complexas.

Princípio de exclusão de Pauli: Em sistema, dois elétrons (ou qualquer férmion) não podem ter todos os números quânticos idênticos. A função de onda tem que ser antissimétrica (obedece ao princípio da exclusão)



*Wolfgang Ernst Pauli (Viena, 25 de abril de 1900 —
Zurique, 15 de dezembro de 1958)*



Importante: Elétrons não rotacionam. A essa idéia é apenas um modelo satisfatório para explicar as propriedades magnéticas dos elétrons.

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Exemplos de funções de onda: Ψ_{2p_x} representa orbital $2p_x$ e Ψ_{3s} representa orbital $3s$

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \text{sen}\theta \cos\phi$$

Exponencial confundir com elemento não carga

$$\Psi_{3s} = \frac{1}{81(3\pi)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(27 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{a^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

Em algumas representações pode aparecer: $\rho = \frac{Zr}{a_0}$

Onde:

- Z : Número atômico (ex.: para H, $Z=1$; para He, $Z=2$);
- r : raio da posição analisada;;
- ϕ e θ : ângulos da posição analisada;
- a_0 : Raio de Bohr ($4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$)

Outras representações de a_0

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c\alpha}$$

ϵ_0 : a permissividade elétrica;

\hbar : a constante de Planck reduzida;

m_e : massa do elétron;

e : carga elementar ($1,6 \cdot 10^{-19}C$);

C : velocidade da luz no vácuo;

α : constante de estrutura fina.

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Diante do que já foi visto, a função de onda passa a depender de do raio r , e dos ângulos ϕ e θ ao invés de x , y e z

$$\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(r, \theta, \phi)$$

Outra simplificação é separar a função de onda em duas partes: Uma radial (R) e outra angular (Y)

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

- R (função radial) – Distância do elétron ao núcleo
- Θ e Φ (funções angulares) – Dependência angular (dá o formato do orbital)

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

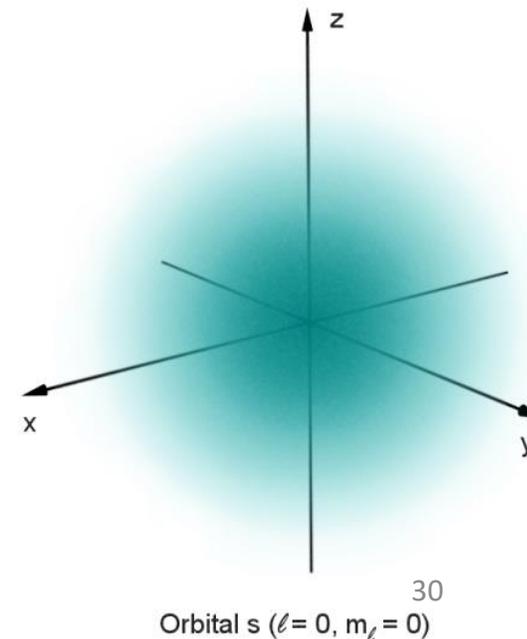
A equação de Schrödinger determina a função de onda de cada elétron (Ψ) e calcula a probabilidade de encontra-lo (Densidade eletrônica, onde é mais denso, maior probabilidade)

A função de onda quadrática (Ψ^2) é dada em três dimensões, x, y e z, apresentada por R, Θ e Φ

$$\Psi_{(r,\theta,\phi)} = R_{(r)} \cdot \Theta_{(\theta)} \cdot \Phi_{(\phi)}$$

- R (função radial) – Distância do elétron ao núcleo (define o tamanho do orbital, logo, o nível energético, isto é: o número quântico principal, n)
- Θ e Φ (funções angulares) – Dependência angular (dá o formato do orbital, isto é, o número quântico secundário, s, p, d, f)

Densidade eletrônica de um orbital s



FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Densidade eletrônica dos Orbitais 3d

Densidade eletrônica dos Orbitais 3p

Angular part , $Y(\theta, \phi)$, s orbital	Radial part, $R_{n, \ell}(r)$, s orbital	Angular part, $Y(\theta, \phi)$, p orbitals	Radial part, $R_{n, \ell}(r)$, p orbitals
$Y(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$	$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$	$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/2}$
	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2) e^{-\sigma/2}$	$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$	

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \cdot Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

Função radial

Função angular (não depende do número quântico principal)

A solução da equação de Shrodinger para a energia da função radial fornece:

$$E = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)2\hbar} \frac{1}{n^2} = -E_H \frac{1}{n^2}$$

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

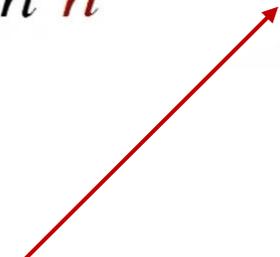
A solução da equação de Shrodinger para a energia da função radial fornece:

Onde:

- Massa reduzida do sistema, para o átomo de Hidrogênio, $\mu = m_p m_e / (m_p + m_e)$, onde m_p é massa do próton e m_e do elétron $\equiv m_e$;
- e : Carga do elétron
- ϵ_0 : Permissividade elétrica (Vácuo: **$8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$**)
- \hbar : constante de Plank/ 2π ($6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} / 2\pi = \mathbf{1,06 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}}$)
- n : número quântico principal

$$E = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)2\hbar} \frac{1}{n^2} = -E_H \frac{1}{n^2}$$

$E_H = 13,6\text{eV}$



Mesma equação prevista por Bohr e pela Equação de Rydberg

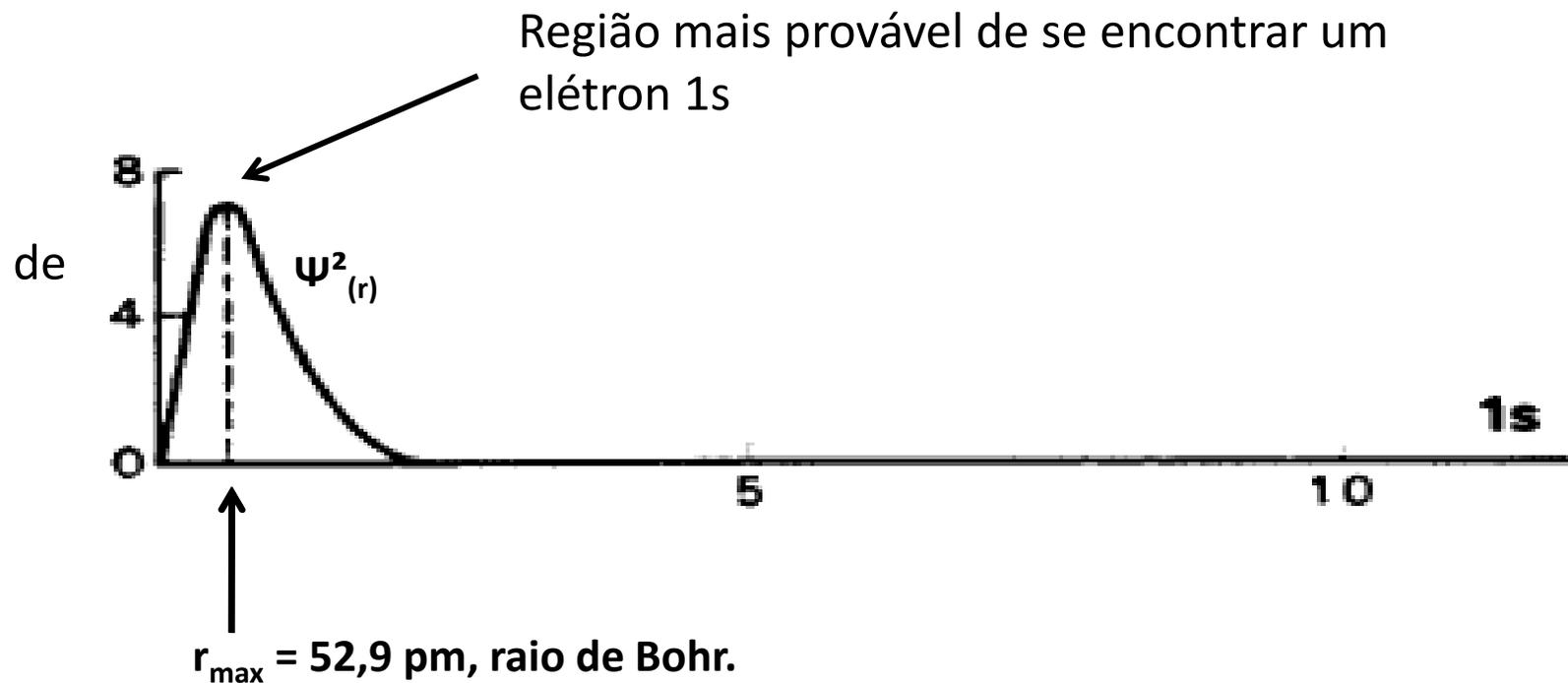
*massa do próton = $1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
massa do elétron = $9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
massa reduzida do átomo de H = $9,10 \times 10^{-31} \text{ kg}$*

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Função Radial orbital 1s

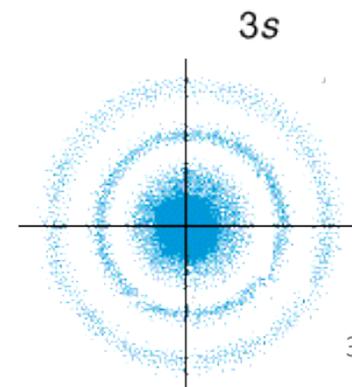
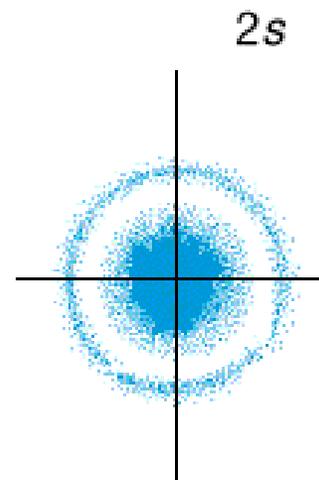
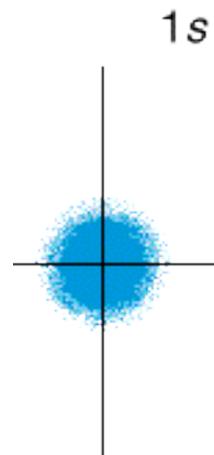
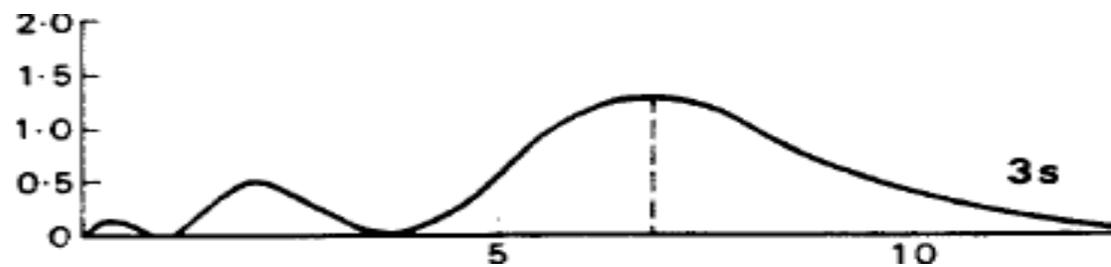
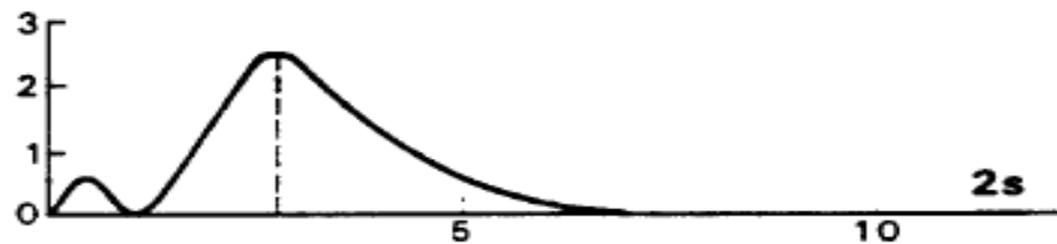
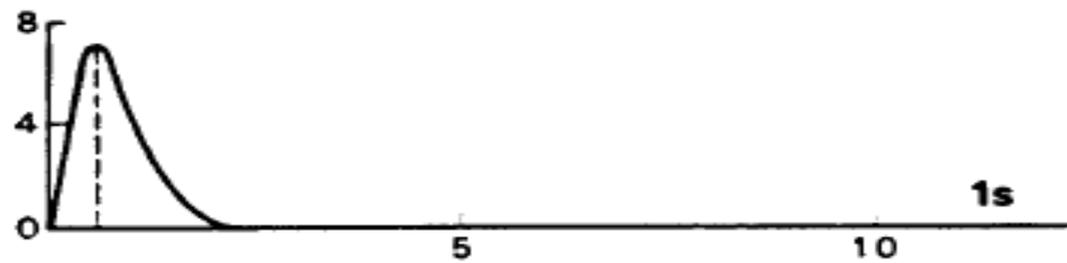
A função radial dará a probabilidade de encontrar o elétron ao longe um raio

Probabilidade
encontrar o elétron



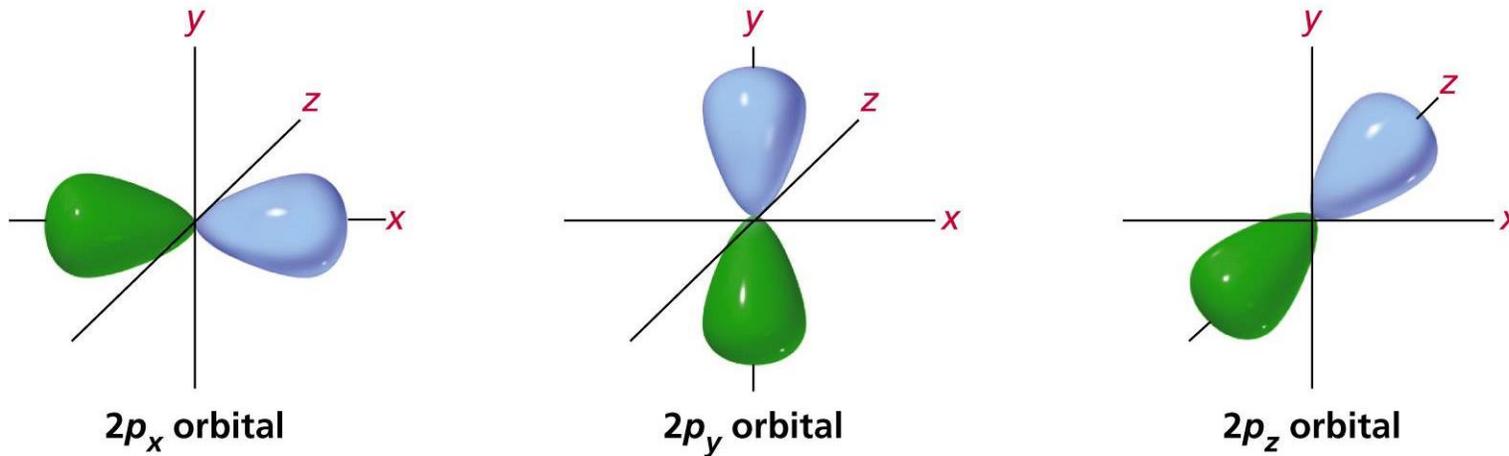
FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Funções radiais dos orbitais 1s, 2s, 3s

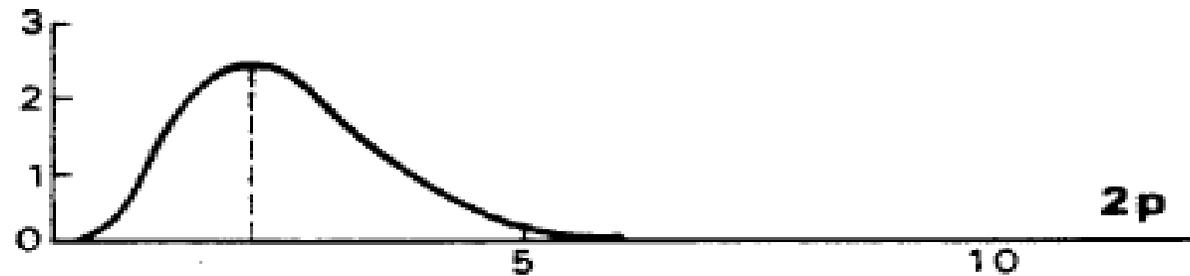


FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

As orientações espaciais são dadas pela funções angulares

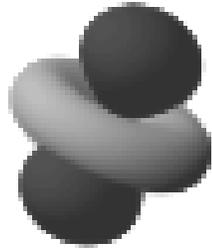


Função radial do orbital 2p

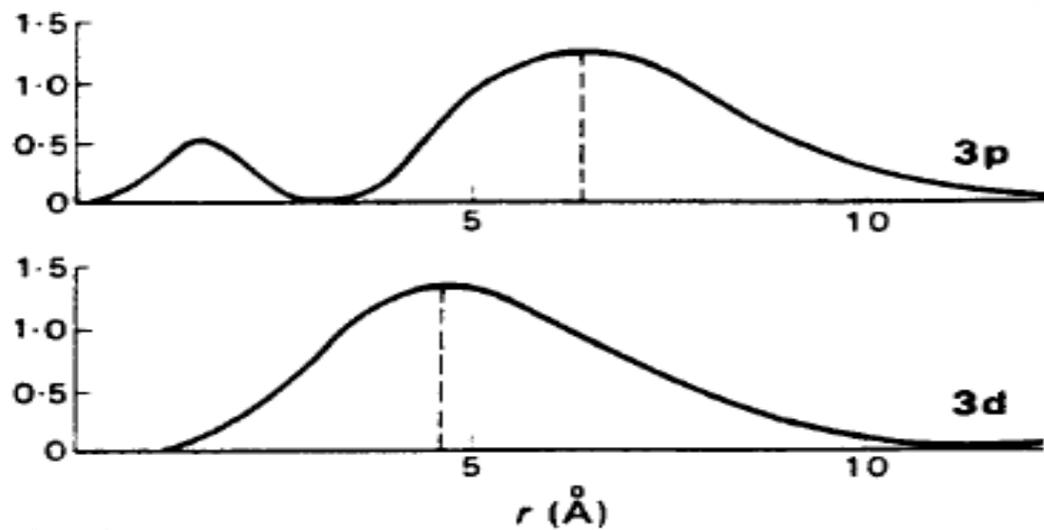


PREMISSAS

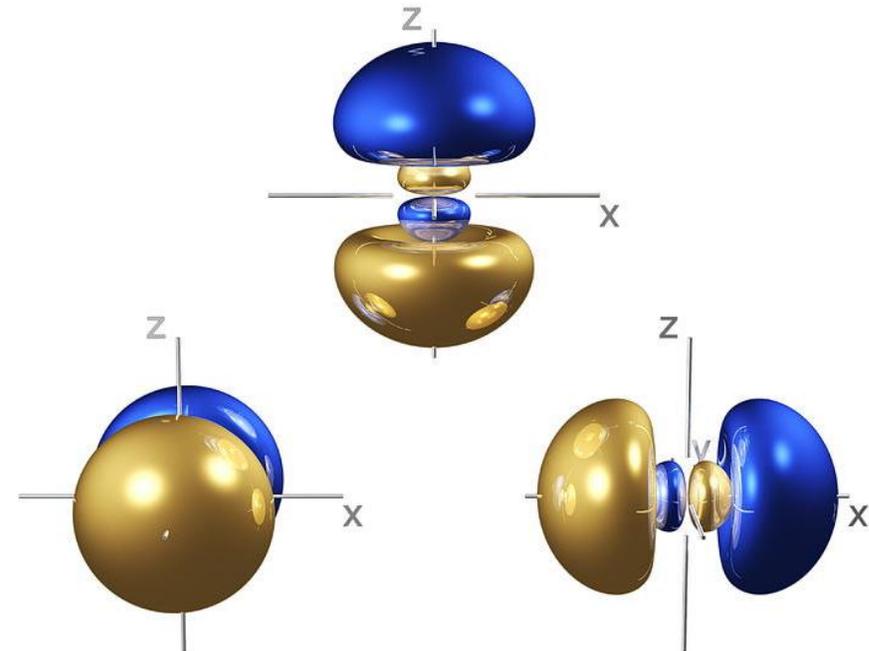
Densidade eletrônica dos Orbitais 3d



3d



Densidade eletrônica dos Orbitais 3p



FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Analisando a função de onda do orbital 1s

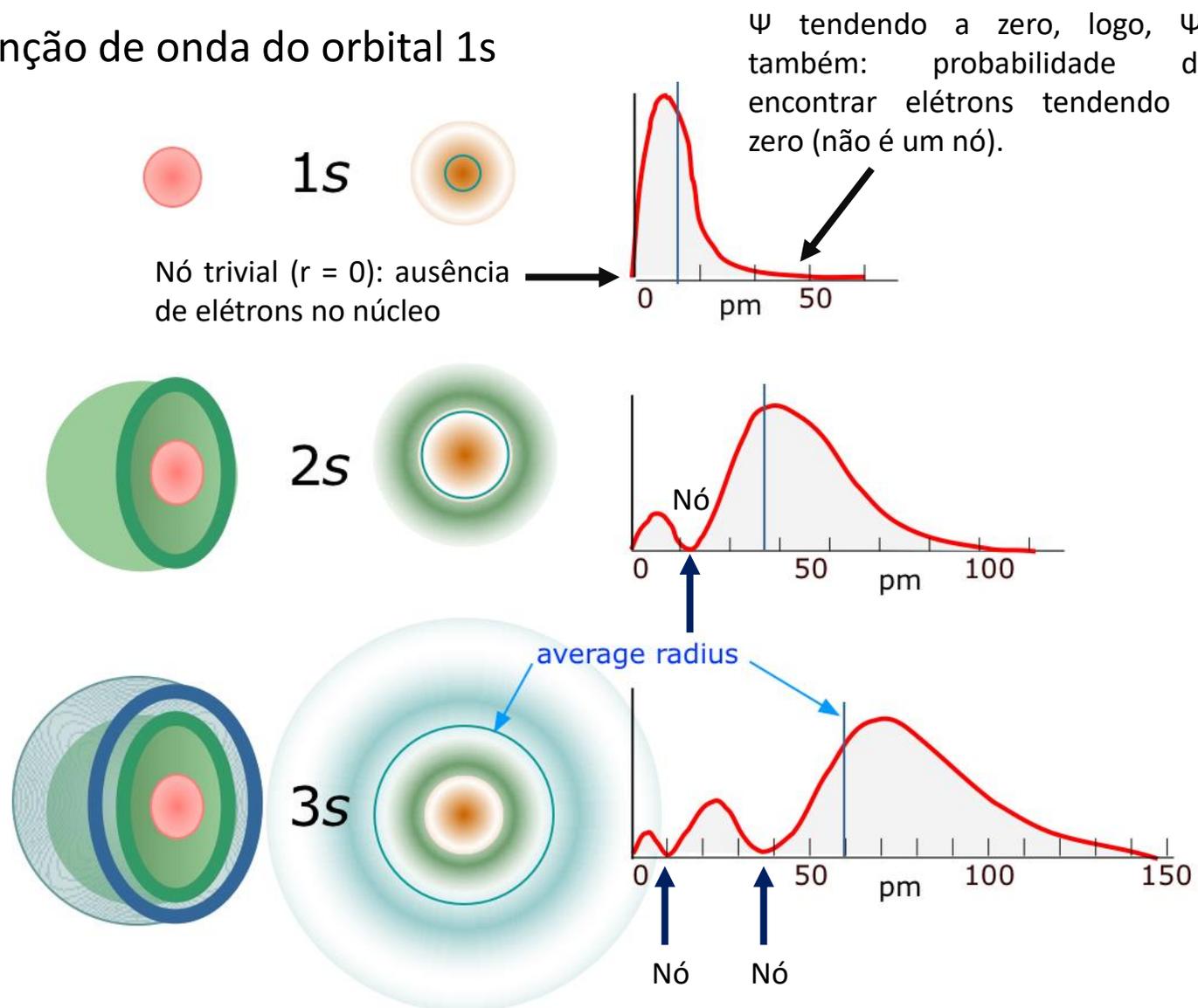
Parte Radial (R)

$$\psi_{1s} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

Parte angular (Y)

$$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

A função para o orbital 1s não é dependente dos ângulos ϕ e θ , logo, não possui locais onde Ψ seja igual a 0. Assim, não possui nós angulares. Os níveis 2s, 3s etc. também não tem dependência angular (são esféricos), porém, em algumas regiões a função radial é igual a zero. Estes pontos são chamados de nós radiais também chamados de nós esféricos (setas azuis).



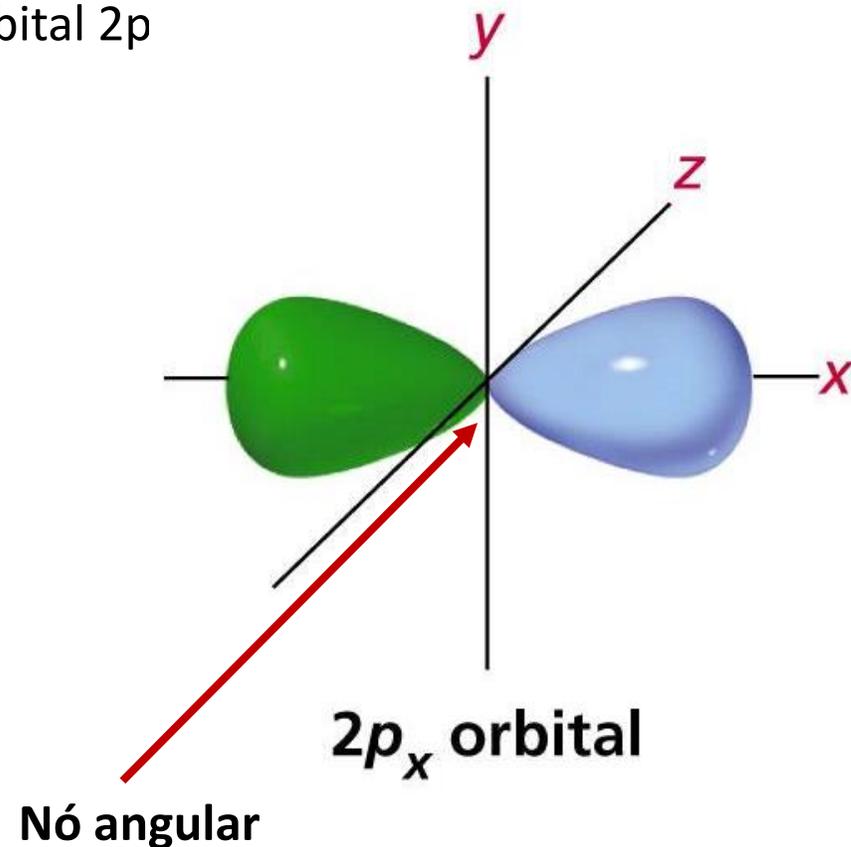
FUNÇÃO DE ONDA (Ψ)

Analisando a função de onda do orbital 2p

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{zr}{2a_0}} \text{sen}\theta \cos\phi$$

Parte Radial
Parte angular

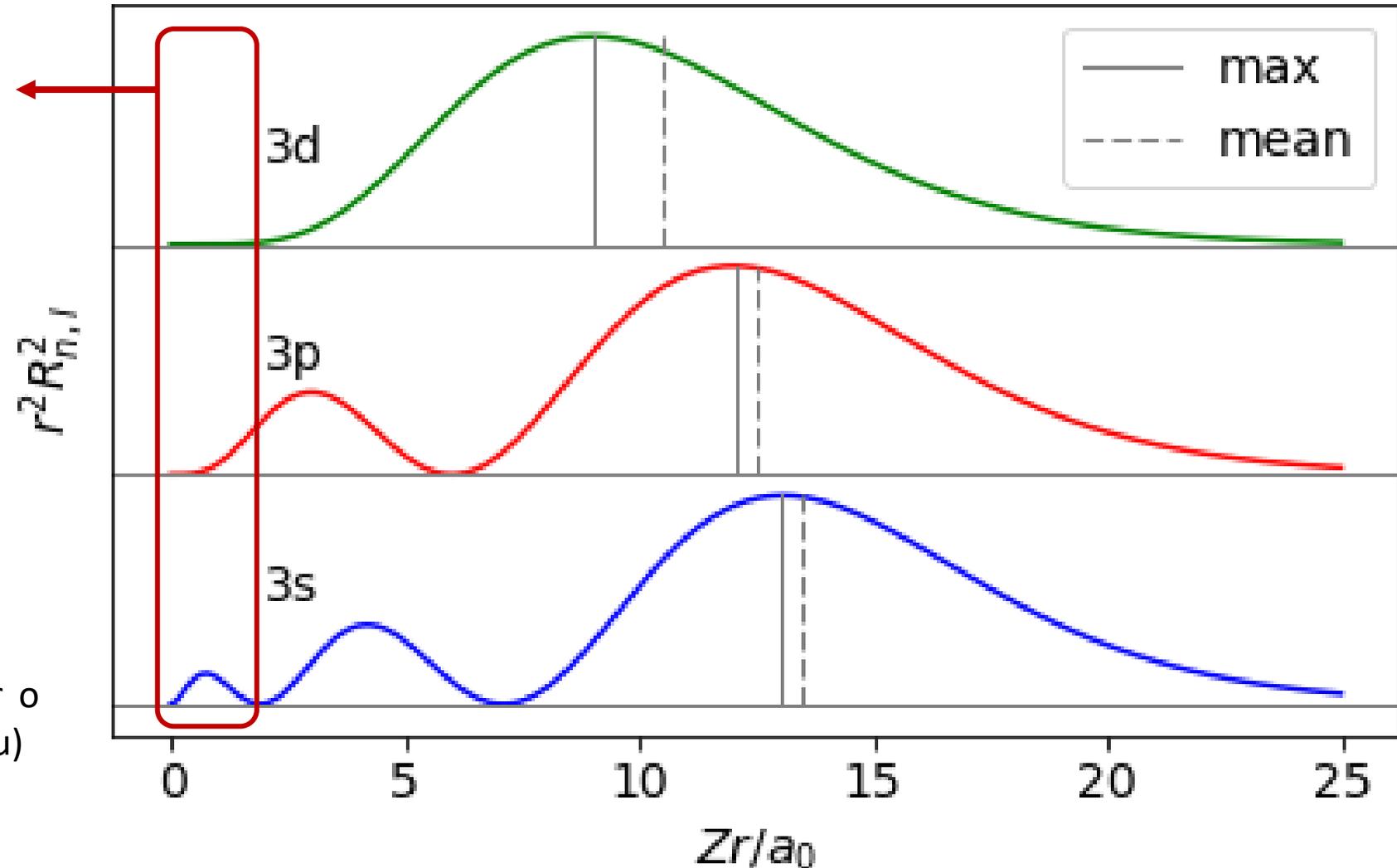
	0°	30°	45°	60°	90°
Seno	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	1
Cosseno	1	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
Tangente	0	$\frac{\sqrt{3}}{3}$	1	$\sqrt{3}$	\neq ou ∞



Formando quando ϕ e/ou θ são iguais a 0° ou 90°, pois $\Psi_{2p_x} = 0$, logo, $\Psi_{2p_x}^2 = 0$, isto é, **probabilidade zero de se encontrar elétrons**

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ): ORBITAIS ATÔMICOS

Função de distribuição eletrônica (Ψ^2) para as funções 3s, 3p e 3d



Quando se avalia as distribuições próximo ao núcleo, nota-se que os elétrons s estão mais próximos que os p e estes mais próximos que os d

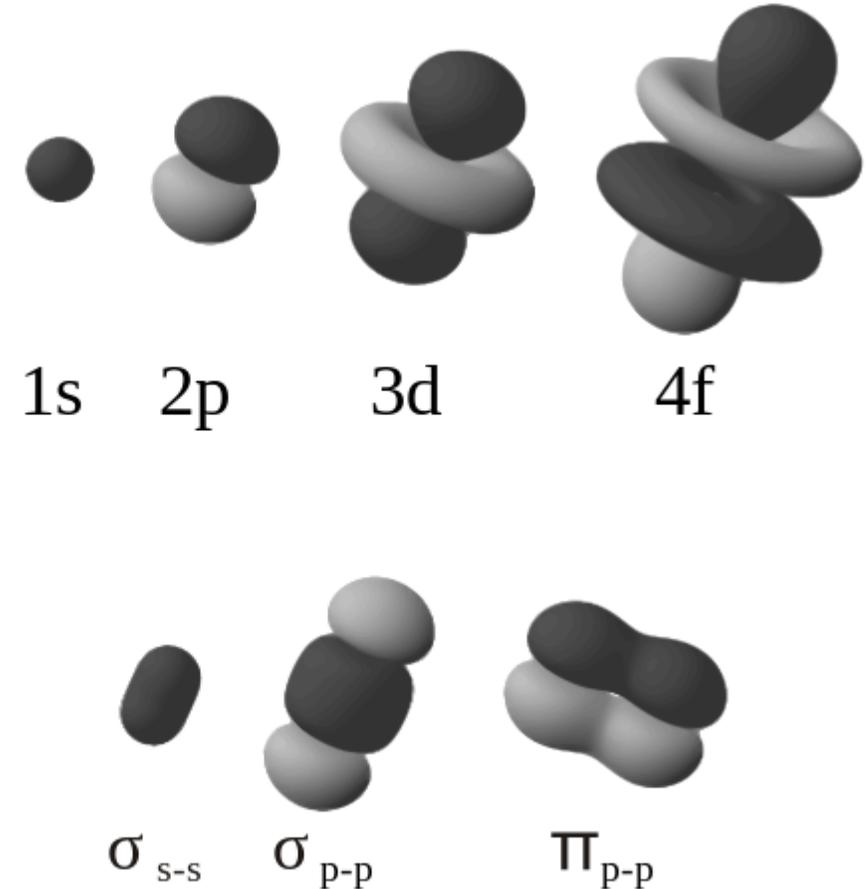
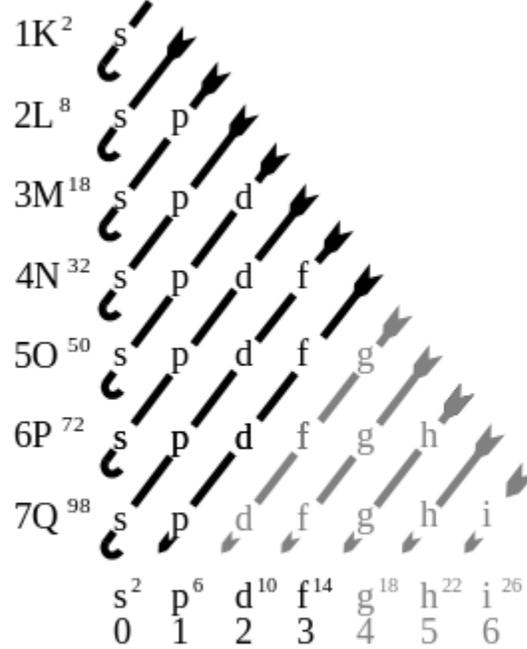
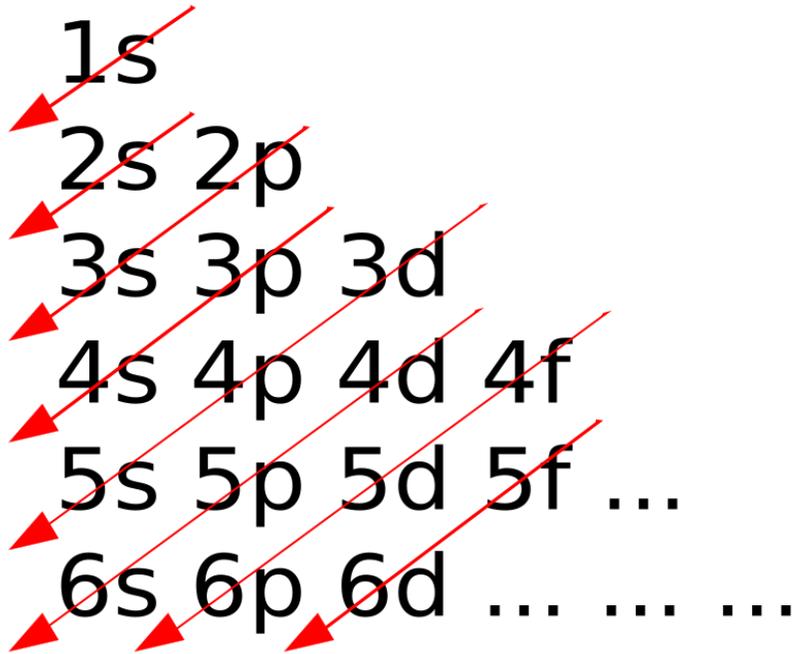
Uma premissa já estipulada por Bohr é: quanto mais o elétron está distante do núcleo maior é sua energia, assim:

Elétrons com maior energia $f > d > p > s$

Esta premissa é fundamental para criar o diagrama de Pauling (princípio de Aufbau)

FUNÇÃO DE ONDA (Ψ): ORBITAIS ATÔMICOS

Diagrama de Pauling (princípio de Aufbau)

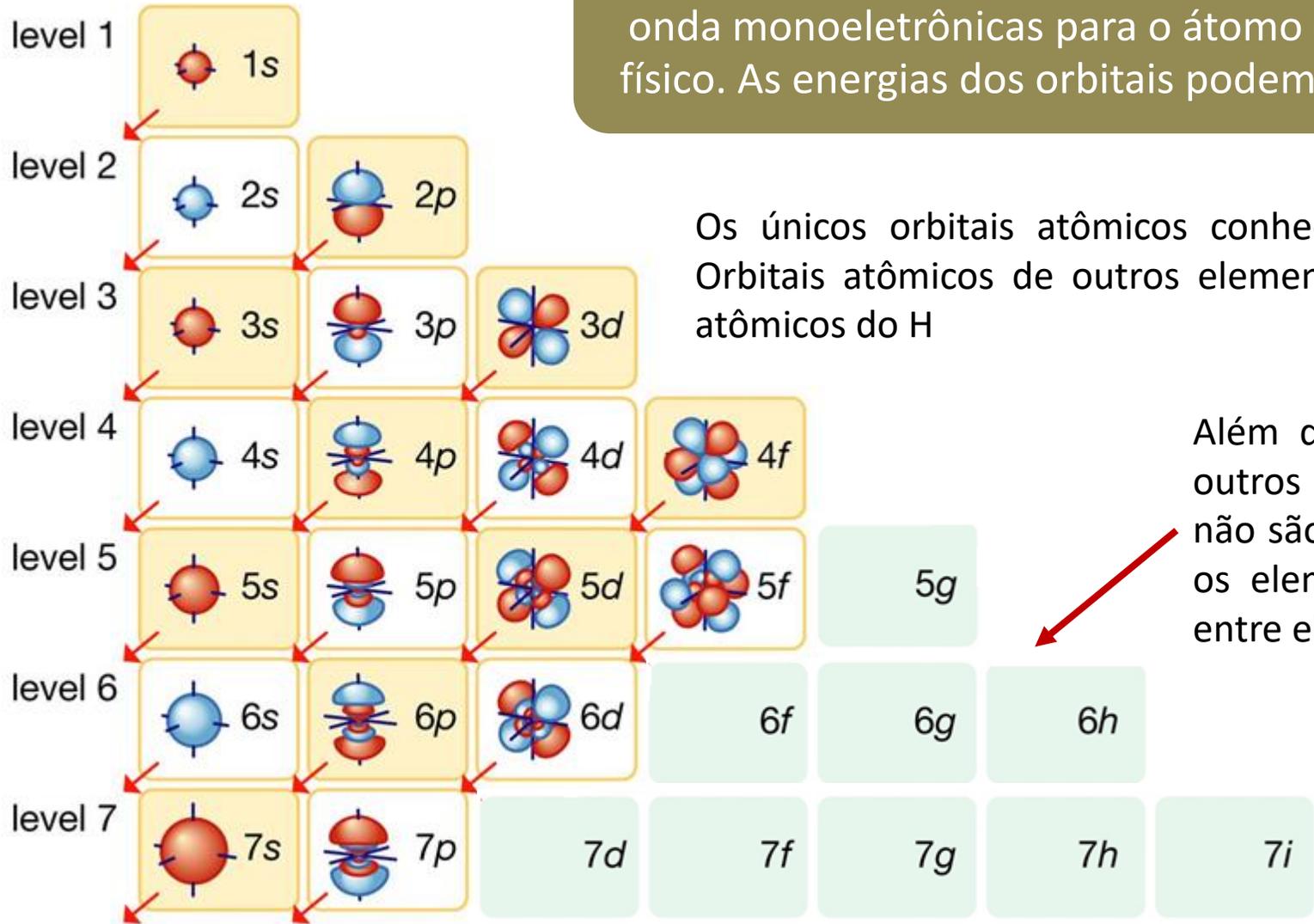


Crescimento da energia e ordem de preenchimento (em geral):



FUNÇÃO DE ONDA (Ψ): ORBITAIS ATÔMICOS

Orbital atômico: São valores matemáticos no espaço 3D para as funções de onda monoelétrônicas para o átomo de hidrogênio. Não possuem significado físico. As energias dos orbitais podem ser obtidas pela resolução de $H\Psi = E\Psi$



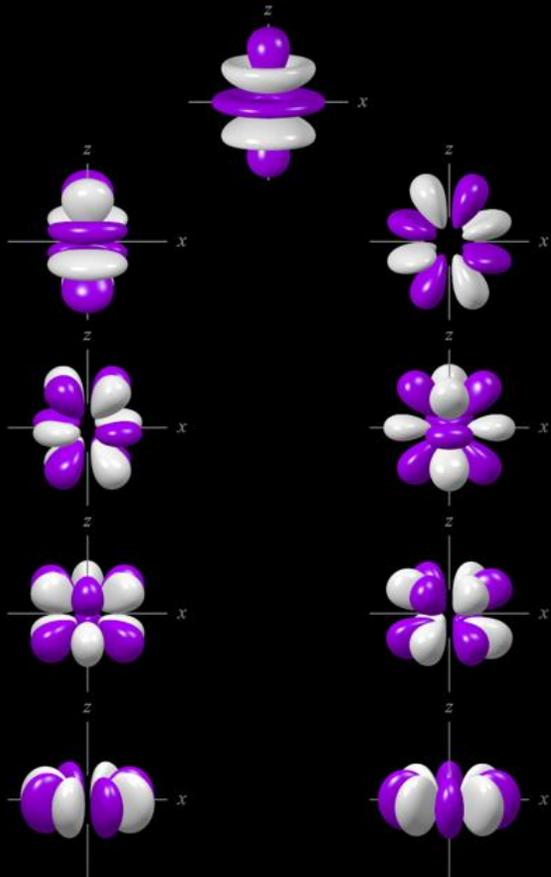
Os únicos orbitais atômicos conhecidos são os do hidrogênio e hidrogenóides. Orbitais atômicos de outros elementos são derivações da concepção dos orbitais atômicos do H

Além dos já conhecidos orbitais s, p, d e f existem outros orbitais de maior energia, como g, h e i (que não são preenchidos no estado fundamental de todos os elementos conhecidos). As transições eletrônicas entre eles pode ser observadas pela espectroscopia.

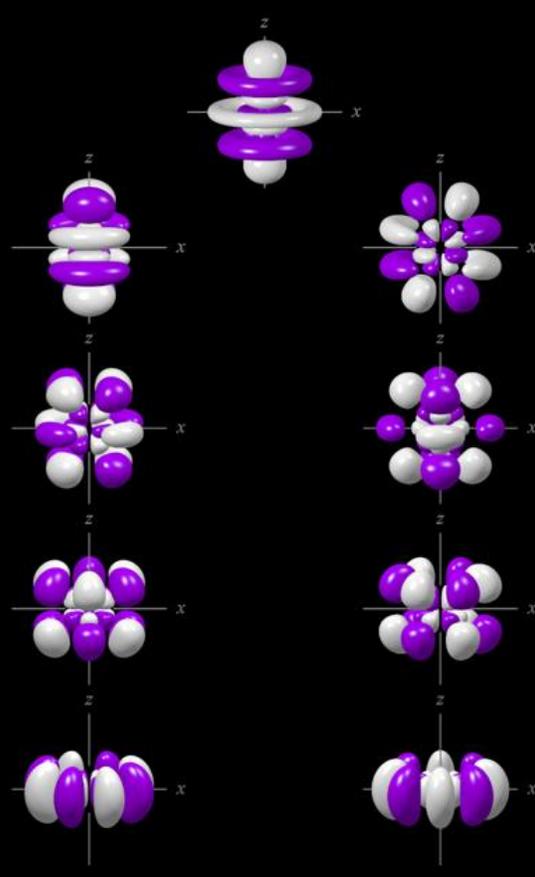
ORBITAIS ATÔMICOS

Para todos os átomos existem orbitais nove orbitais g a partir do nível 5. Estes orbitais naturalmente possuem alta energia e estão desocupados para todos os elementos em seu nível fundamental.

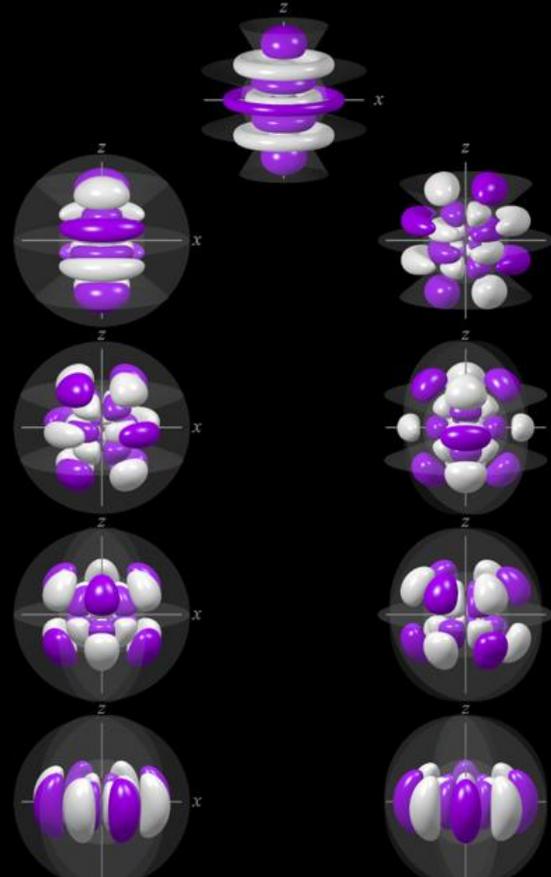
Orbitais 5g



Orbitais 6g



Orbitais 7g



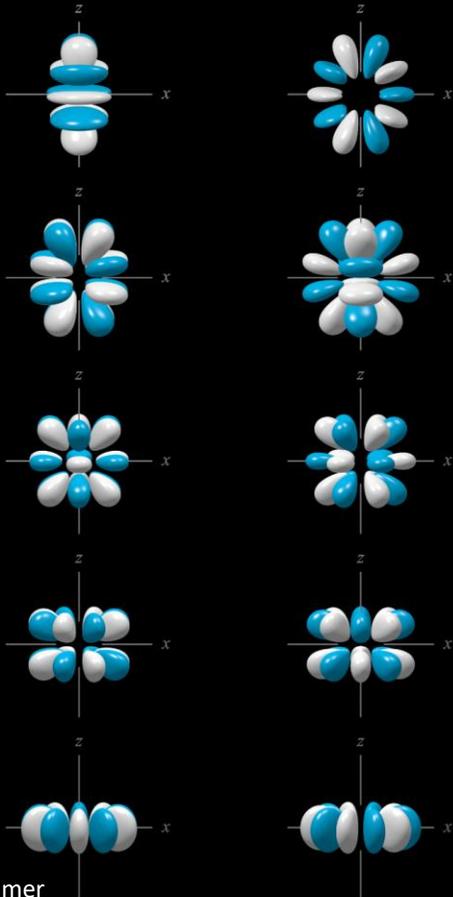
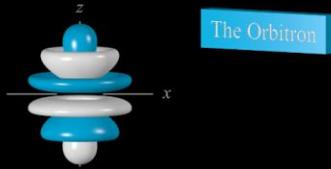
A partir do 8g a visualização destes orbitais atômicos é bastante complexa.

A priori, o orbitais g, h e i não são tão importantes para o estudo de espécies no estado fundamental. Porém, são relevantes em alguns estados excitados.

ORBITAIS ATÔMICOS

Orbitais 6h

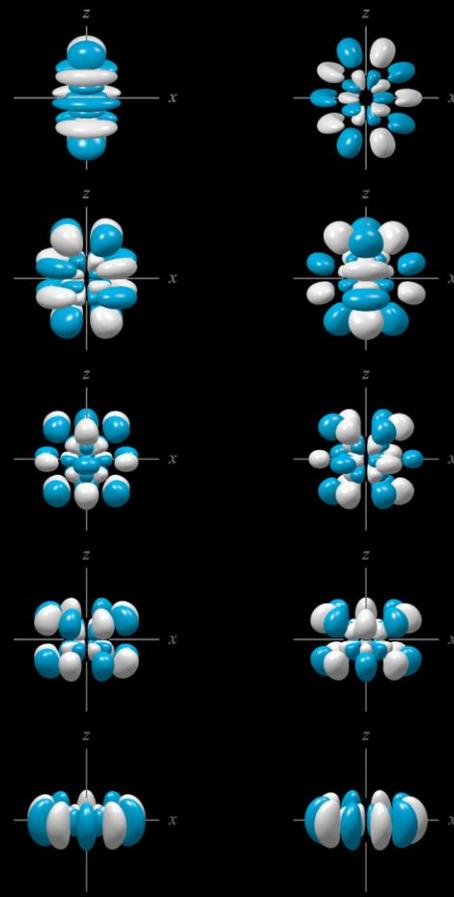
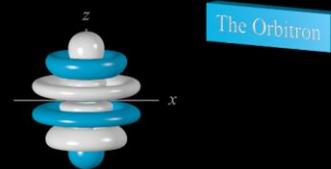
$6h_z^5, 6h_{yz}^4, 6h_{xz}^4, 6h_{xy}^3, 6h_z^3(x-y)^2, 6h_z^3(x+y)^2, 6h_z^2x^3, 6h_z^2y^3,$
 $6h_z^2(4x^2y-4xy^2), 6h_z^2(x^2-6x^2y+y^2)^2, 6h_{yz}^4$ e $6h_{xy}^4$.



©2021: Mark Winter

Orbitais 7h

$7h_z^5, 7h_{yz}^4, 7h_{xz}^4, 7h_{xy}^3, 7h_z^3(x-y)^2, 7h_z^3(x+y)^2, 7h_z^2x^3, 7h_z^2y^3, 7h_z^2(4x^2y-4xy^2),$
 $7h_z^2(x^2-6x^2y+y^2)^2, 7h_{yz}^4$ e $7h_{xy}^4$.



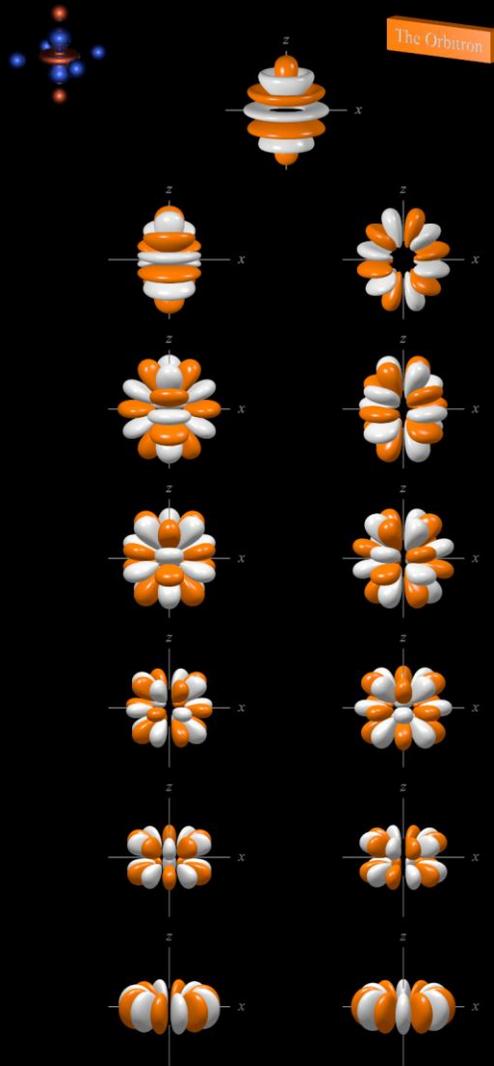
©2021: Mark Winter

Para todos os átomos existem orbitais onze orbitais h a partir do nível 6. Estes orbitais naturalmente possuem alta energia e estão desocupados para todos os elementos em seu nível fundamental.

A priori, o orbitais g, h e i não são tão importantes para o estudo de espécies no estado fundamental. Porém, são relevantes em alguns estados excitados.

ORBITAIS ATÔMICOS

Orbitais 7i



Para todos os átomos existem orbitais treze orbitais i a partir do nível 7. Estes orbitais naturalmente possuem alta energia e estão desocupados para todos os elementos em seu nível fundamental.

©2021: Mark Winter

Orbitais: $7i_z^6$, $7i_{yz}^6$, $7i_{xz}^6$, $7i_{xyz}^4$, $7i_{(x-y)z}^2$, $7i_{y(3x-y)(11z-3zr)}^2$, $7i_{x(x-3y)(11z-3zr)}^2$, $7i_{(4xy)(x^2-y^2)(11z-r)}^2$, $7i_{(x^2-6xy+y^2)(11z-r)}^2$, $7i_{(yz)(5x^2-10xy+y^2)}^2$, $7i_{(xz)(x^2-10xy+5y^2)}^2$, $7i_{(6yx^5-20x^3y^2+6xy^5)}^5$, e $7i_{x^6-15x^4y^2+15x^2y^4-y^6}$

ORBITAIS ATÔMICOS

Valores permitidos para n

n	l	Designação da subcamada (subshell)	m_l	Número de orbitais em cada subcamada	Número de orbitais em cada camada (shell)
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	-1, 0, 1	3	
3	0	3s	0	1	9
	1	3p	-1, 0, 1	3	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5	
4	0	4s	0	1	16
	1	4p	-1, 0, 1	3	
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	

ORBITAIS ATÔMICOS

Quantidade de nós (angulares e esféricos) – exceto nós triviais

Nós					
n	ℓ	Designação da subcamada (subshell)	Nós angulares (igual a ℓ)	Nós radiais (nós esféricos). Igual a $n - 1 - \ell$	Total de nos (igual a $n-1$)
1	0	1s	0	0	0
2	0	2s	0	1	1
	1	2p	1	0	
3	0	3s	0	2	2
	1	3p	1	1	
	2	3d	2	0	
4	0	4s	0	3	3
	1	4p	1	2	
	2	4d	2	1	
	3	4f	3	0	

EXERCÍCIOS



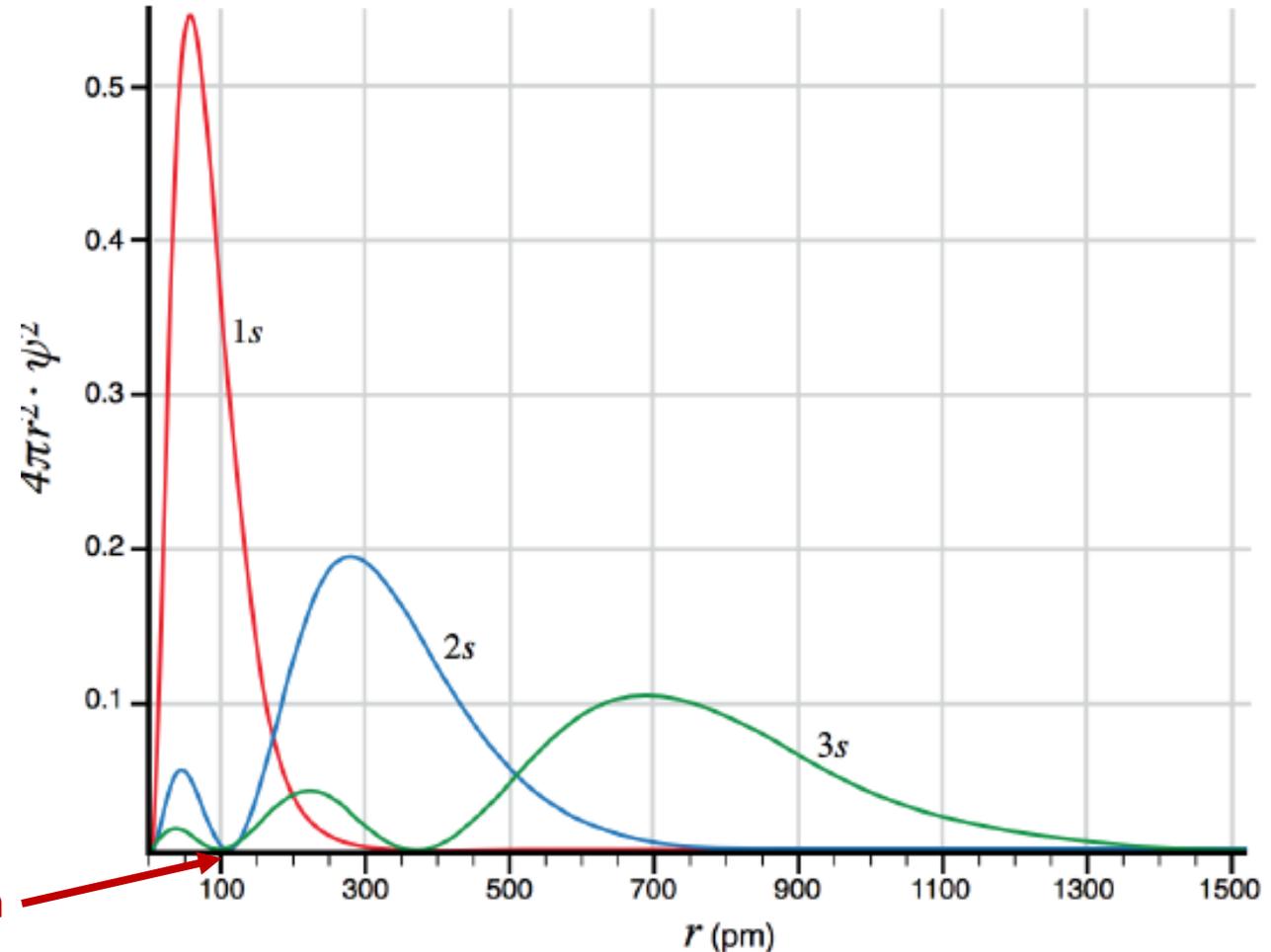
A função de onda é descrita em base nas componentes radiais ($R_{n,l}$) e angulares ($Y_{n,l}$). A função radial do orbital 2s do átomo de hidrogênio é dada pela expressão abaixo. Qual é o valor de r onde é encontrado um nó esférico?

$$\Psi(R_{2,0}) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

R: Quando $r = 2a_0$ (duas vezes o raio de Bohr, i.e., $2 \times 52,92$ pm), pois zera toda função de onda

$$\Psi = \dots \left(1 - \frac{1 \times 2a_0}{2a_0} \right) \dots$$

$$\Psi = \dots (1-1) \dots = 0$$



105,84 pm

EXERCÍCIOS



A função de onda é descrita em base nas componentes radiais ($R_{n,l}$) e angulares ($Y_{n,l}$). A função radial do orbital 2s do átomo de hidrogênio é dada pela expressão abaixo. Qual é o valor de r onde é encontrado um nó esférico?

$$\Psi(R_{2,0}) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

R: Quando $r = 2a_0$ (duas vezes o raio de Bohr, i.e., $2 \times 52,92$ pm), pois zera toda função de onda

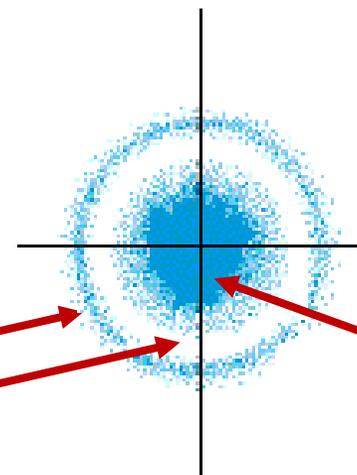
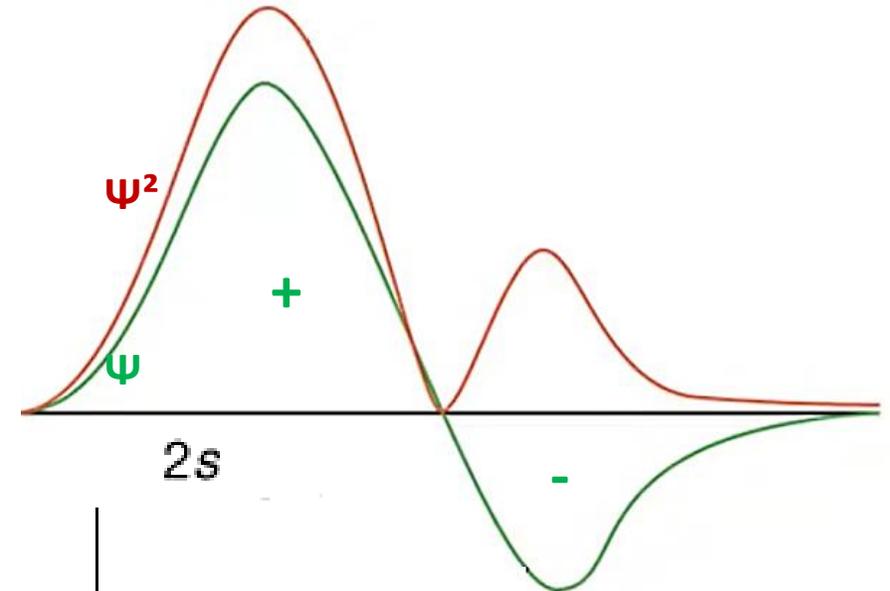
$$\Psi = \dots \left(1 - \frac{1 \times 2a_0}{2a_0} \right) \dots$$

$$\Psi = \dots (1-1) \dots = 0$$

Distribuição eletrônica derivada da Fase -

Nó

Distribuição derivada da Fase +



EXERCÍCIOS



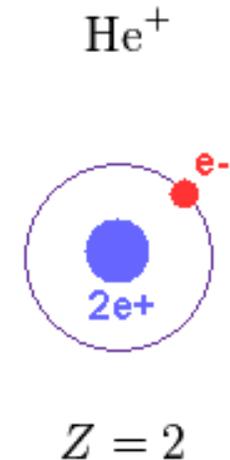
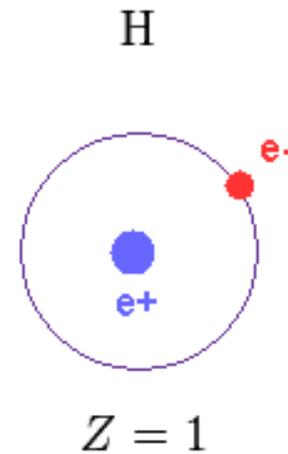
Com a função dada no exercício anterior, calcule o raio para o nó da função 2s para a espécie He^+ (hidrogenóide)

$$\Psi(R_{2,0}) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

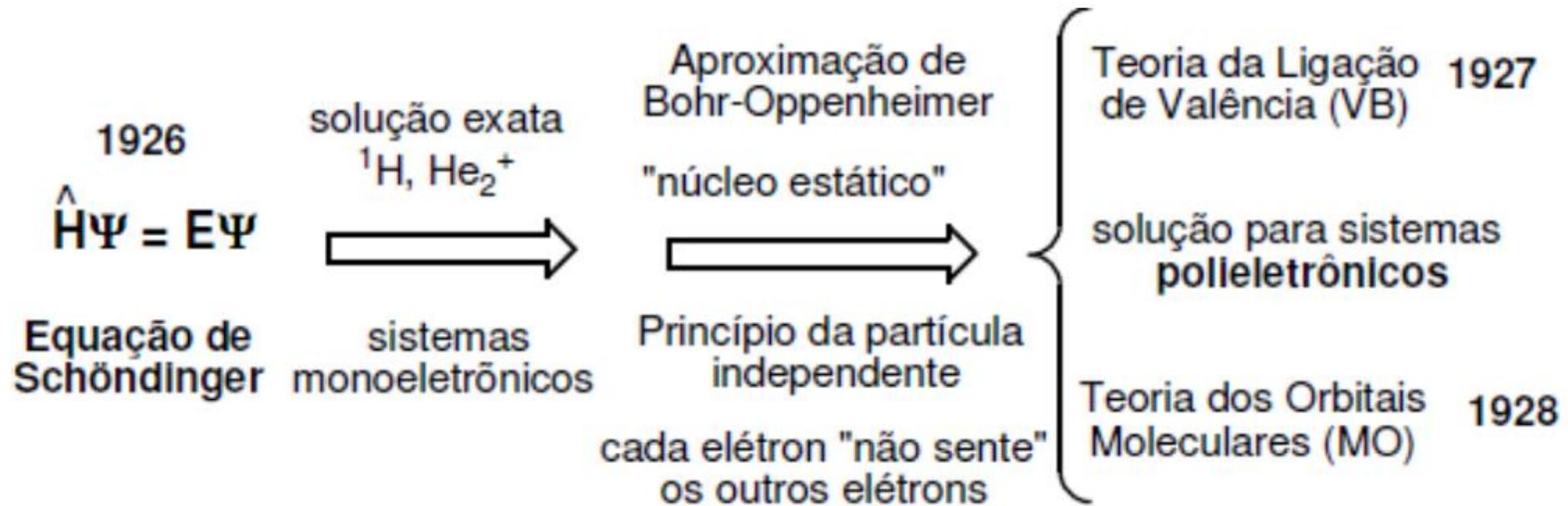
R: Quando $r = a_0$ (o raio de Bohr 52,92 pm), pois $Z = 2$, assim, zera toda função de onda

$$\Psi = \dots \left(1 - \frac{2x a_0}{2a_0} \right) \dots$$

$$\Psi = \dots (1-1) \dots = 0$$



TEORIAS DA LIGAÇÃO QUÍMICA



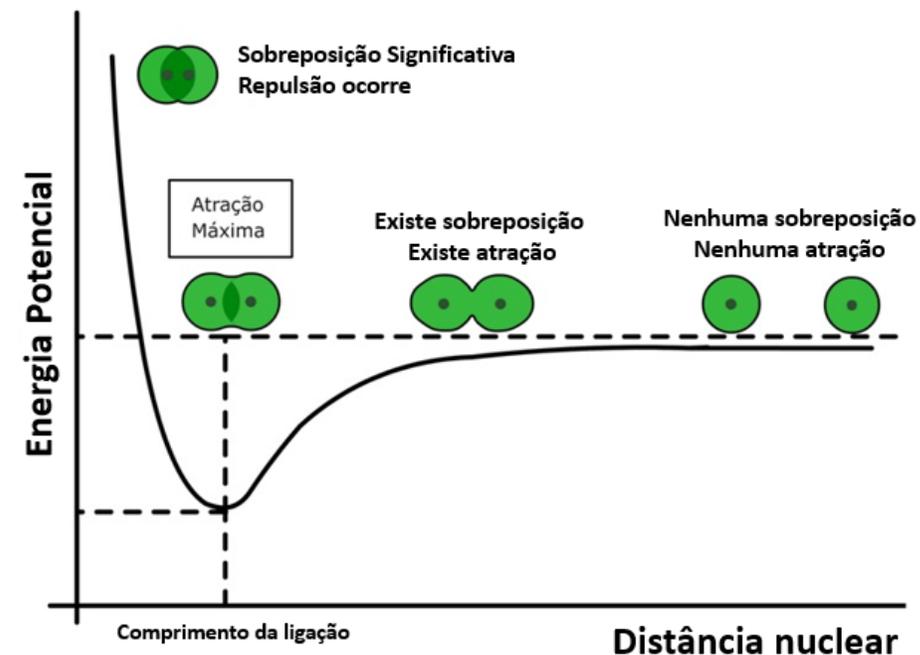
ORBITAIS ATÔMICOS

O operador laplaciano

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right)$$

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA TLV

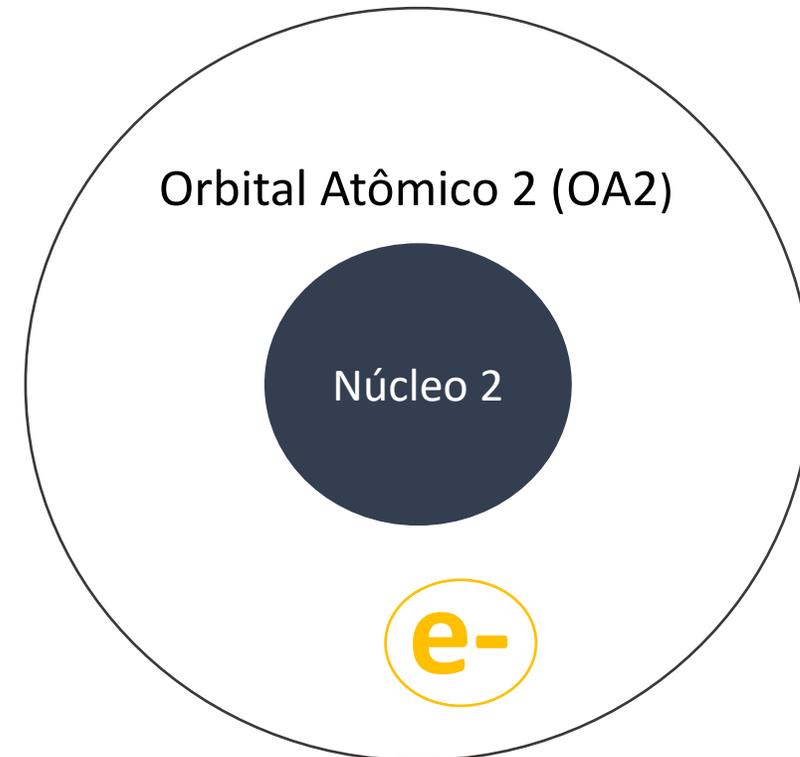
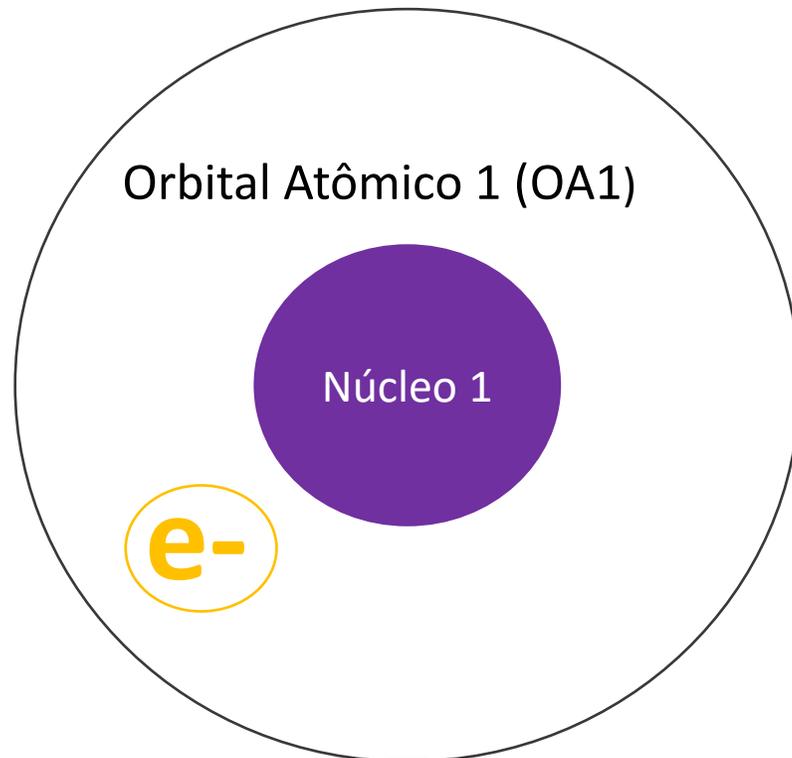
A TLV descreve a formação de ligações covalentes, bem como a estrutura eletrônica das moléculas. A teoria assume que os elétrons ocupam orbitais atômicos de átomos individuais dentro de uma molécula, e que os elétrons de um átomo são atraídos para o núcleo de outro átomo. Essa atração aumenta à medida que os átomos se aproximam um do outro até que os átomos atinjam uma distância mínima onde a densidade eletrônica começa a causar repulsão entre os dois átomos. Essa densidade eletrônica na distância mínima entre os dois átomos é onde a energia potencial mais baixa é adquirida, e pode ser considerada o que mantém os dois átomos juntos em uma ligação química.



A teoria da ligação de valência (VB) assume que todas as ligações são ligações localizadas formadas entre dois átomos pela doação de um elétron de cada átomo.

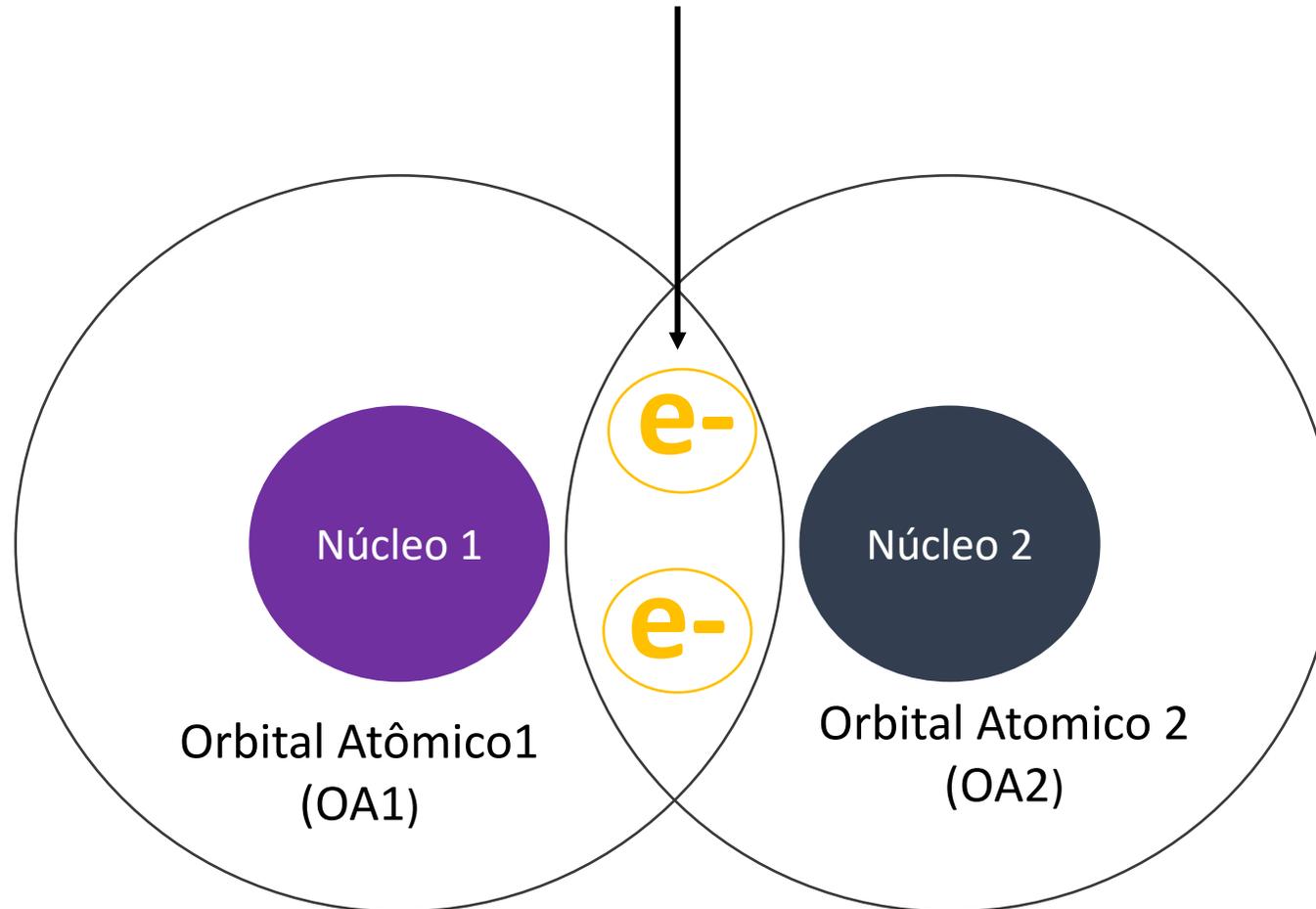
TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA (TLV)

A TLV foi a primeira teoria a explicar a formação de uma ligação química baseada na equação de Schrödinger, na mecânica quântica. Para a TLV, a ligação química é baseada na sobreposição de orbitais atômicos



TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA (TLV)

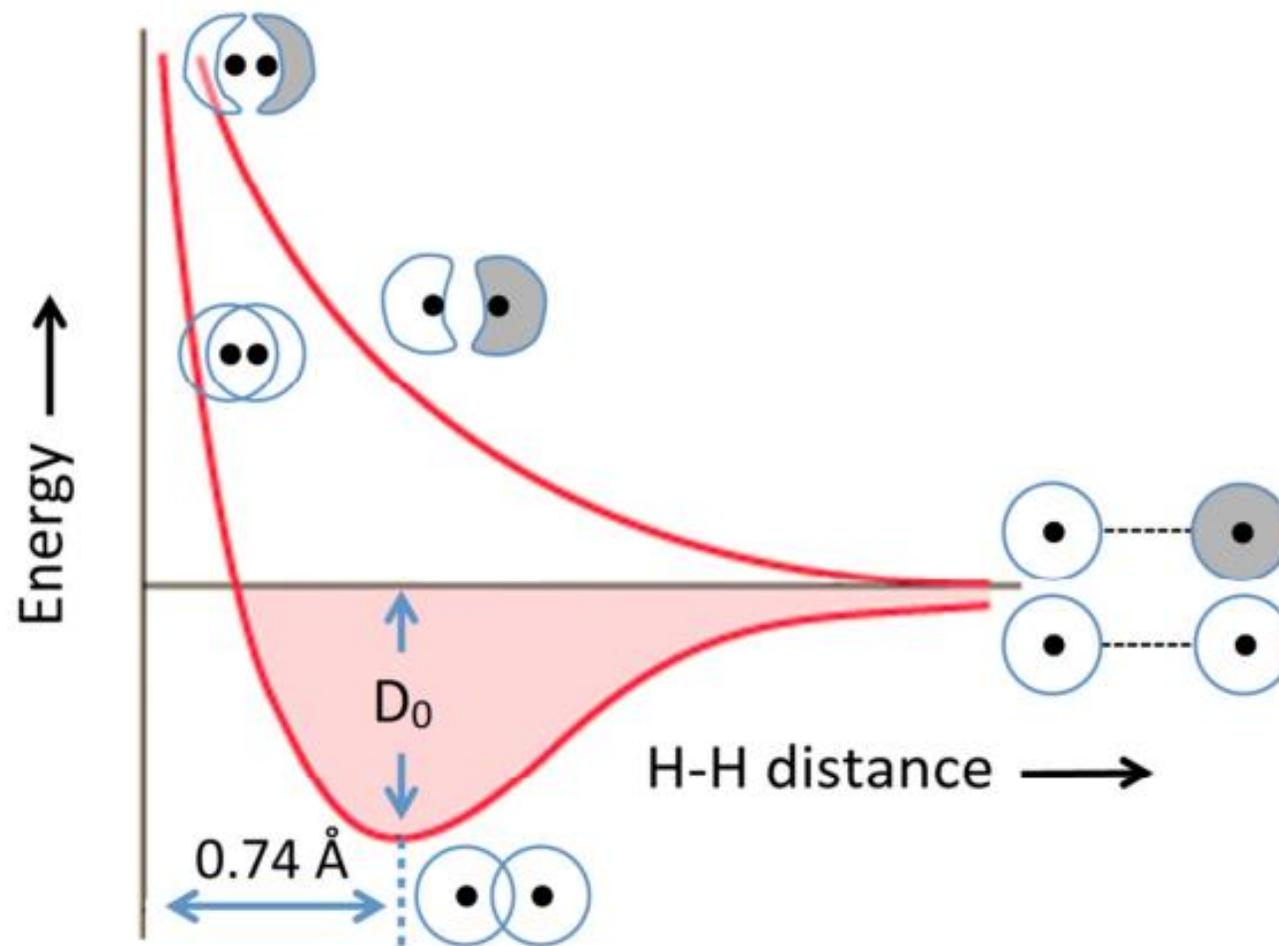
A ligação química se forma na interseção entre OA1 com o OA2, nesta região os elétrons ficam “Aprisionados” e OA1 e OA2 ainda permanecem com sua características originais. Matematicamente é feita um combinação linear das funções de onda dos OAs.



TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA TLV

Na medida que os núcleos se aproximam ou se afastam a sobreposição dos orbitais atômicos varia (aumenta ou diminui).

Quanto maior a sobreposição maior é a força de ligação.



TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA TLV

Em geral, a função de onda VB (Valence Bond: Ligação de valência) pode ser escrita como uma combinação linear das estruturas VB individuais (baseadas nos orbitais atômicos de valência)

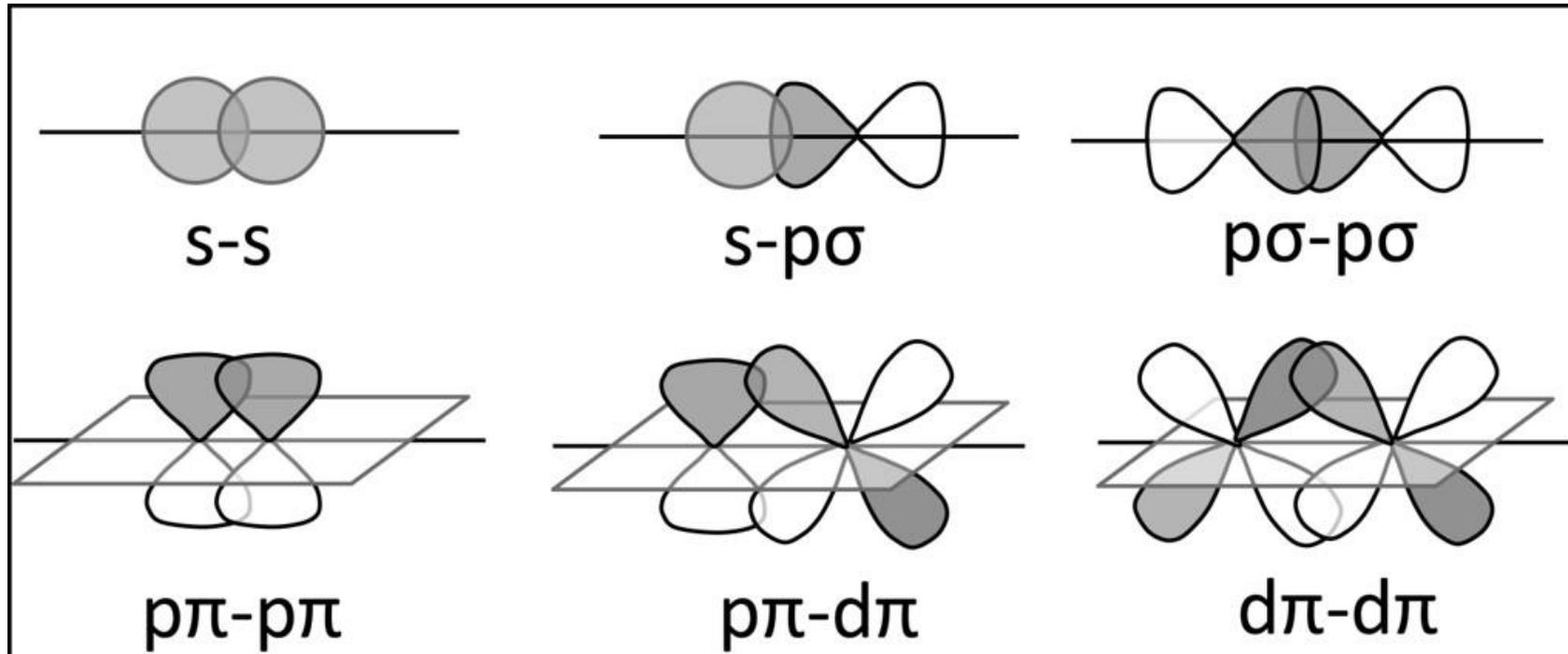
$$\Psi_{VB} = \sum_i c_i \Phi_i$$

O peso das estruturas de ressonância individuais pode ser calculado usando a chamada fórmula de Chirgwin-Coulson. O termo S_{ij} representa a integral de sobreposição entre as estruturas. Para obter a energia do sistema a função de onda é inserida na equação de Schrödinger.

$$\omega_i = c_i^2 + \sum_{i \neq j} c_i c_j S_{ij}$$

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA (TLV)

A TLV prevê que quando ocorre a sobreposição frontal entre orbitais, é formada a ligação sigma. E quando ocorre sobreposição colateral é formada a ligação pi (mais fraca que a ligação pi)

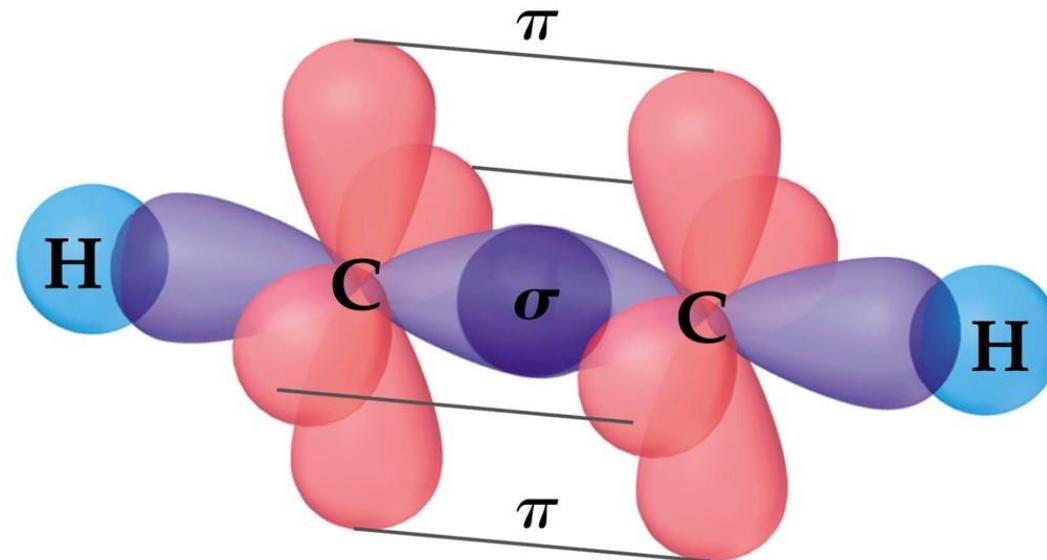


TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA (TLV)

Um grande trunfo da TLV é abordagem da hibridização dos orbitais atômicos para formar ligações químicas. O que é bastante útil para explicar muitas propriedades de uma molécula.

etino (C_2H_2)

hibridização sp

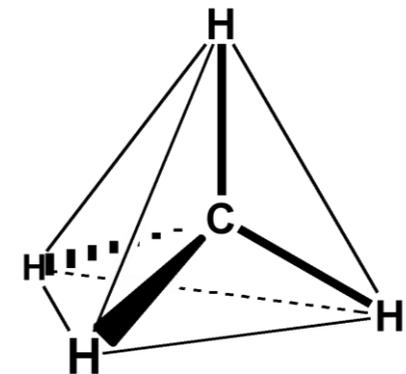


HIBRIDIZAÇÃO SP³ NO OXIGÊNIO DA ÁGUA

Em matemática, uma combinação linear é uma expressão construída a partir de um conjunto de termos, multiplicando cada termo por uma constante (por exemplo, uma combinação linear de x e y seria qualquer expressão da forma $ax + by$, onde a e b são constantes). O conceito de combinações lineares é central para a álgebra linear e campos relacionados da matemática.

Wikipédia

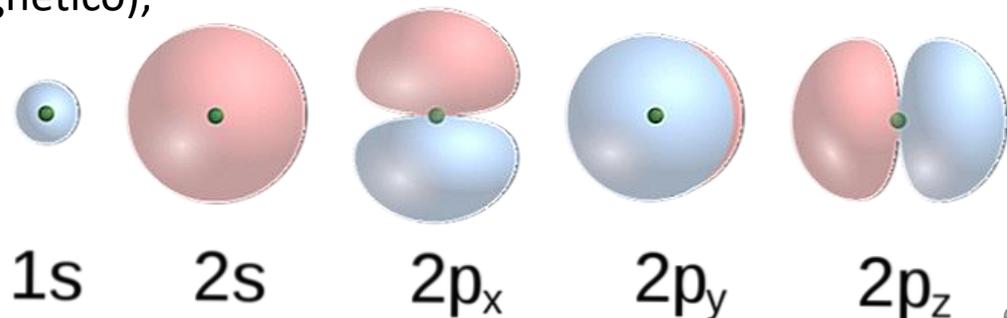
$$\text{Combinação linear do orbital } sp^3: \Psi_{sp^3} = a.\varphi_s + b.\varphi_{p_x} + c.\varphi_{p_y} + d.\varphi_{p_z}$$



Onde:

- Ψ_{sp^3} é a função de onda do orbital híbrido sp^3
- a, b, c e d são coeficiente escalares que indicam o peso dos orbitais atômicos na combinação. $a = 0,25$; $b = c = d = 0,25$ (contribuição total de $p = 0,75$ – em ausência de campo magnético);
- φ são as funções de onda dos orbitais atômicos

Representação gráfica das funções matemáticas de onda dos orbitais atômicos



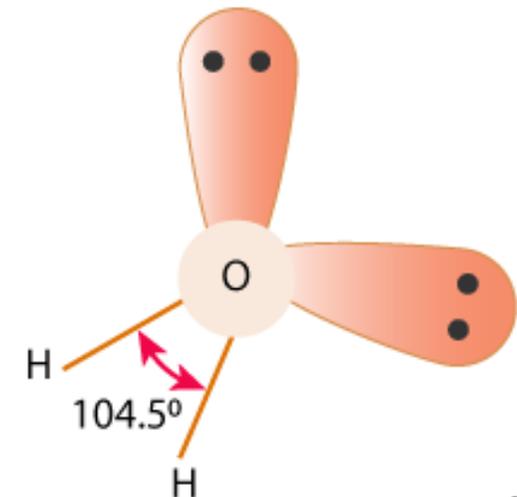
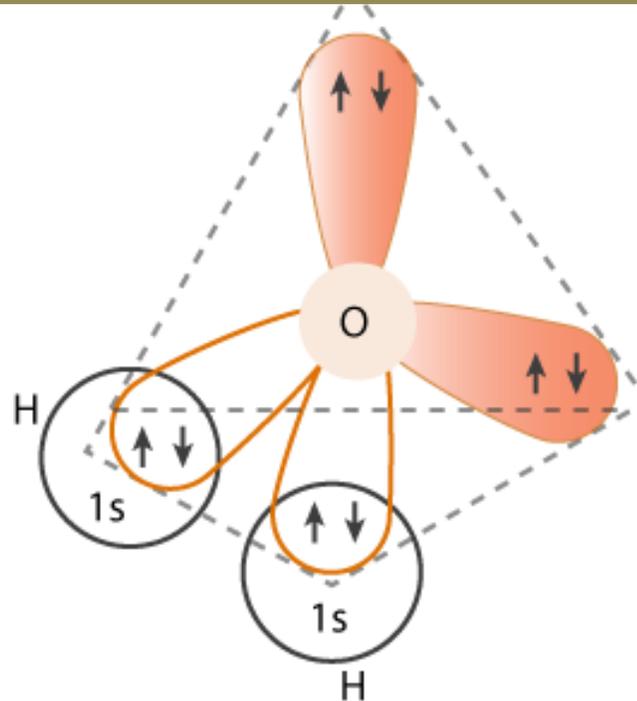
HIBRIDIZAÇÃO sp^3 NO OXIGÊNIO DA ÁGUA

Em termos de energia pode-se afirmar que o orbital sp^3 possui:

$$E_{sp^3} = 0,25.E_s + 0,75.E_p$$

Isto é, cada orbital sp^3 carrega consigo 25% da energia do orbital s de origem e 75% da energia dos orbitais p de origem

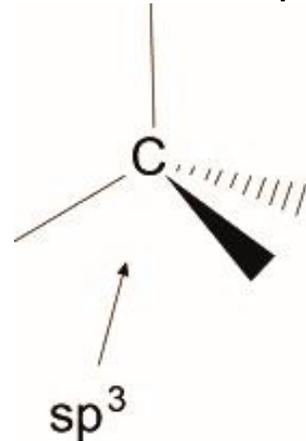
Interação dos orbitais sp^3 com os orbitais 1s do hidrogênio formando a ligação simples



HIBRIDIZAÇÃO sp^3 NO OXIGÊNIO DA ÁGUA

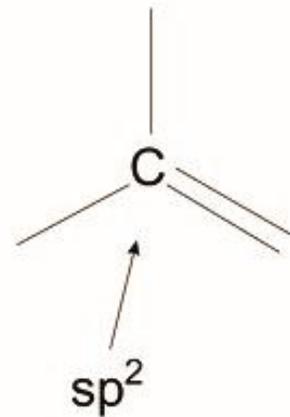
A TLV prevê que alguns orbitais eletrônicos se combinam, formando orbitais híbridos, diminuindo a energia do sistema e permitindo que as ligações Químicas ocorram

O Carbono possui três tipos de hibridização, a sp^3 , sp^2 e sp



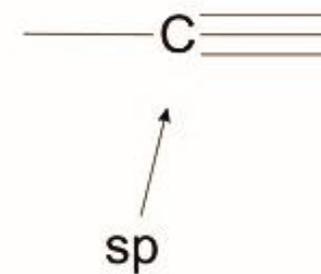
sp^3 : Combinação de 1 orbital s com 3 orbitais p

O Carbono realiza 4 ligações sigmas



sp^2 : Combinação de 1 orbital s com 2 orbitais p

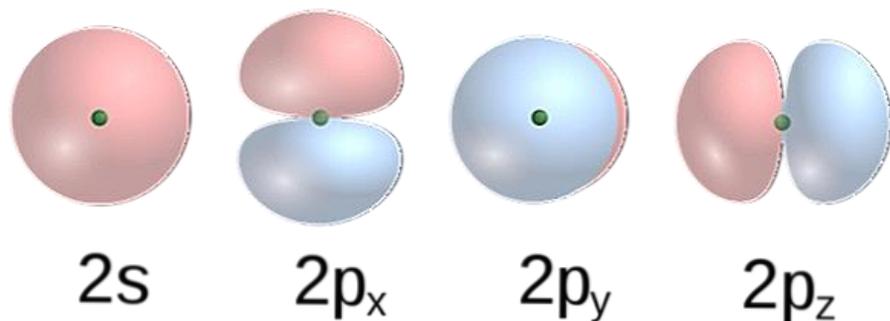
O Carbono realiza 3 ligações sigmas e 1 ligação pi



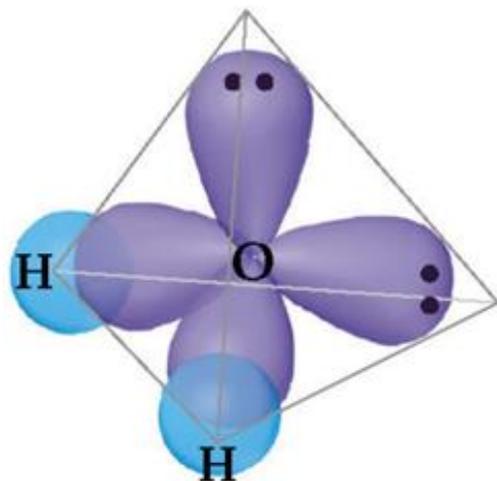
sp : Combinação de 1 orbital s com 1 orbitais p

O Carbono realiza 2 ligações sigmas e 1 ligação pi

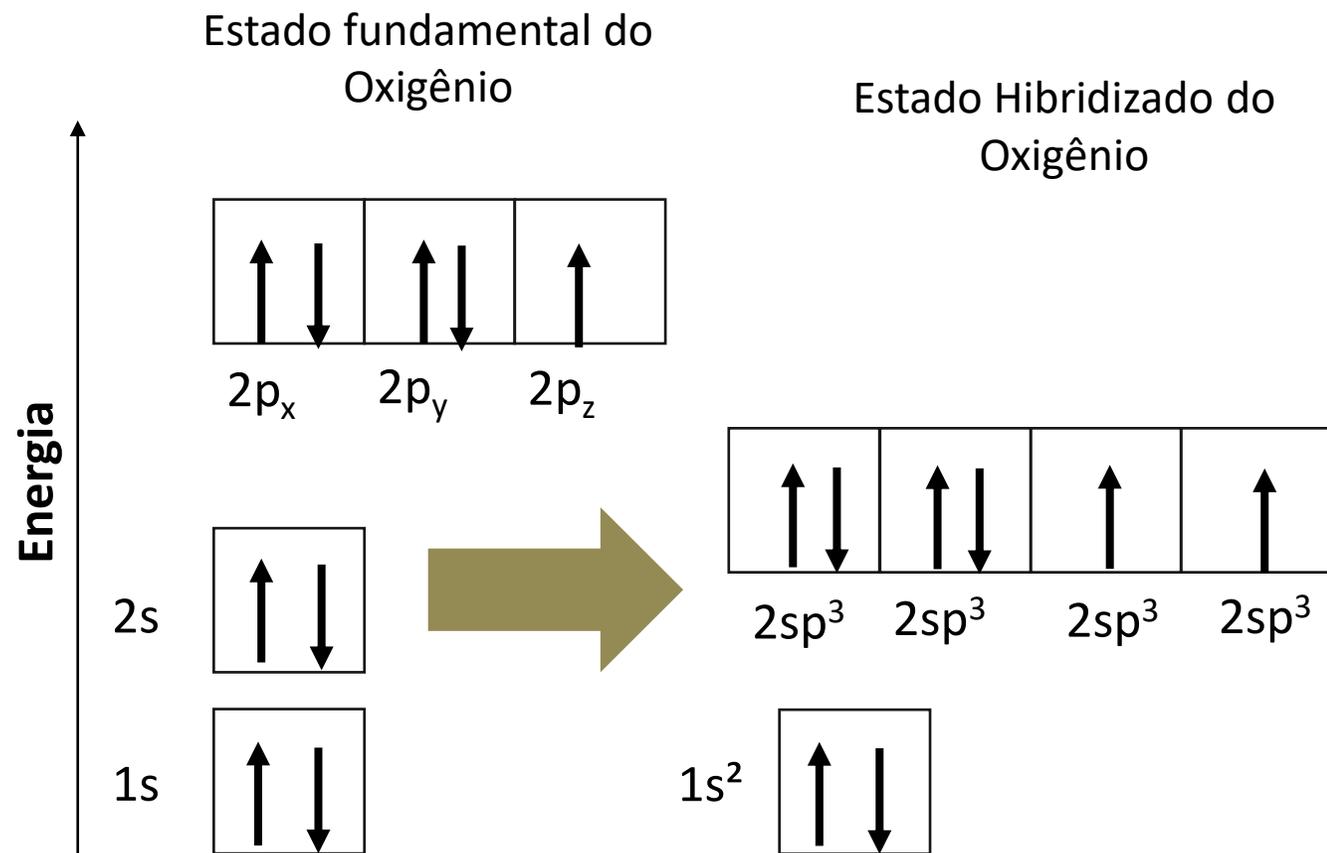
HIBRIDIZAÇÃO sp^3



Orbitais atômicos iniciais do oxigênio

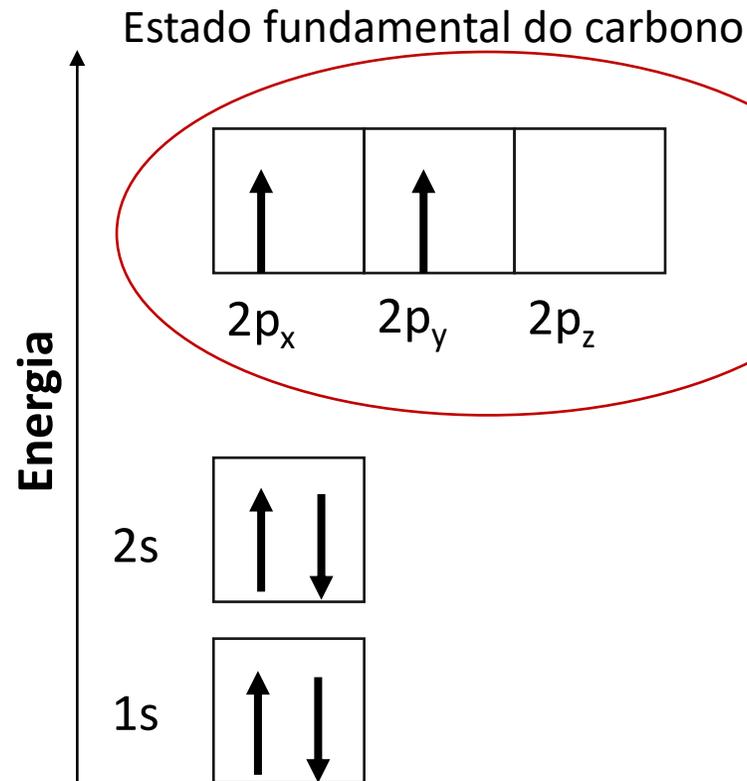


Orbitais hibridizados do oxigênio na água



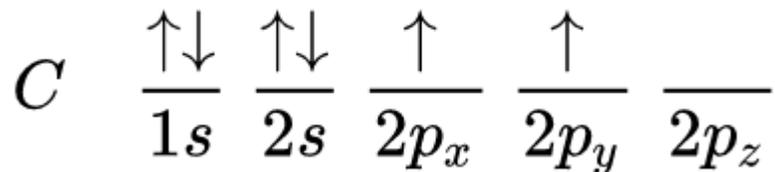
Formação de quatro orbitais híbridos sp^3 localizados: dois estão totalmente preenchidos (elétrons livres) e outros dois semi-preenchidos e se emparelham com os elétrons do orbital $1s$ do hidrogênio formando a ligação química

HIBRIDIZAÇÃO

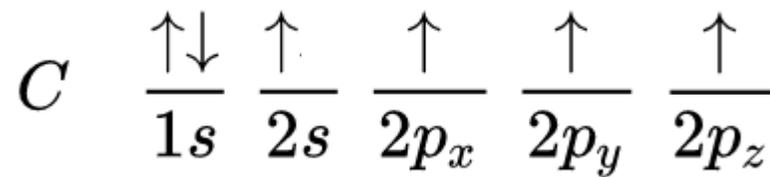
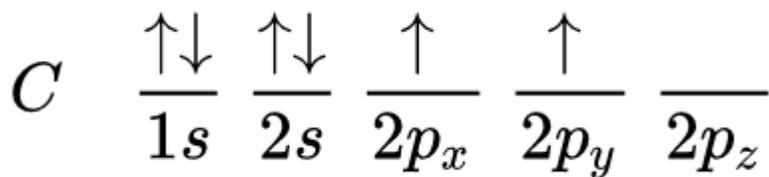
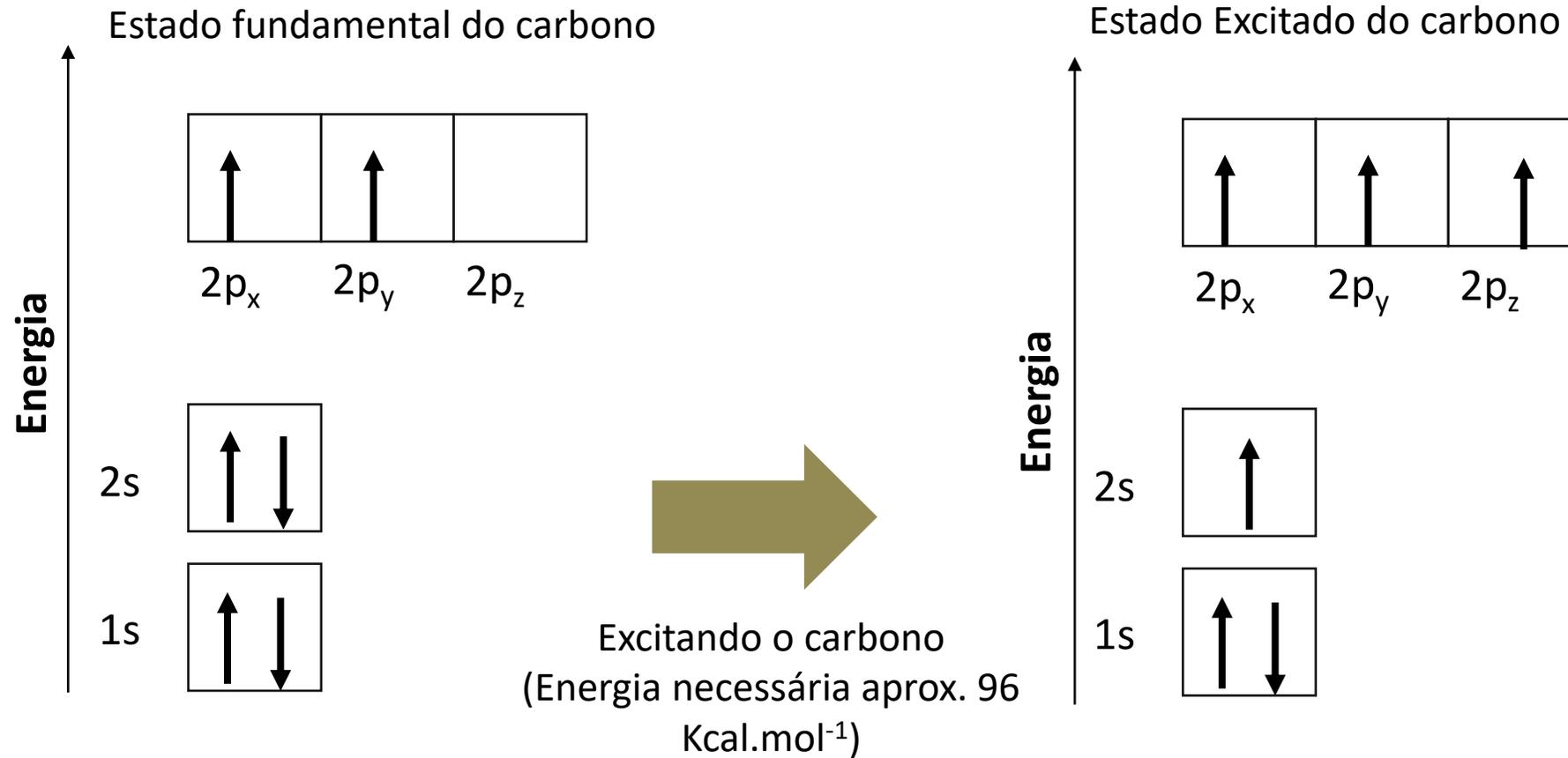


Assim, desta maneira, o carbono possui apenas dois elétrons para “compartilhar”, logo, seria capaz de realizar duas ligações covalentes

Porém, sabemos que o carbono é tetravalente, isto é, realiza quatro ligações Químicas. Como explicar tal fato?

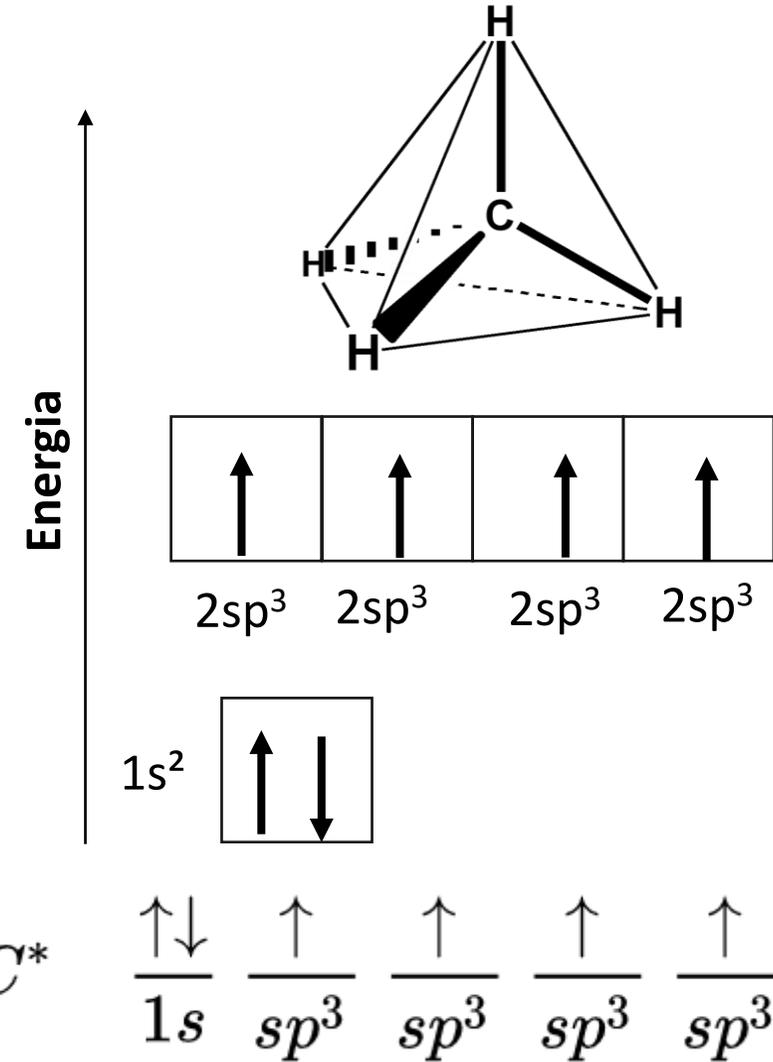
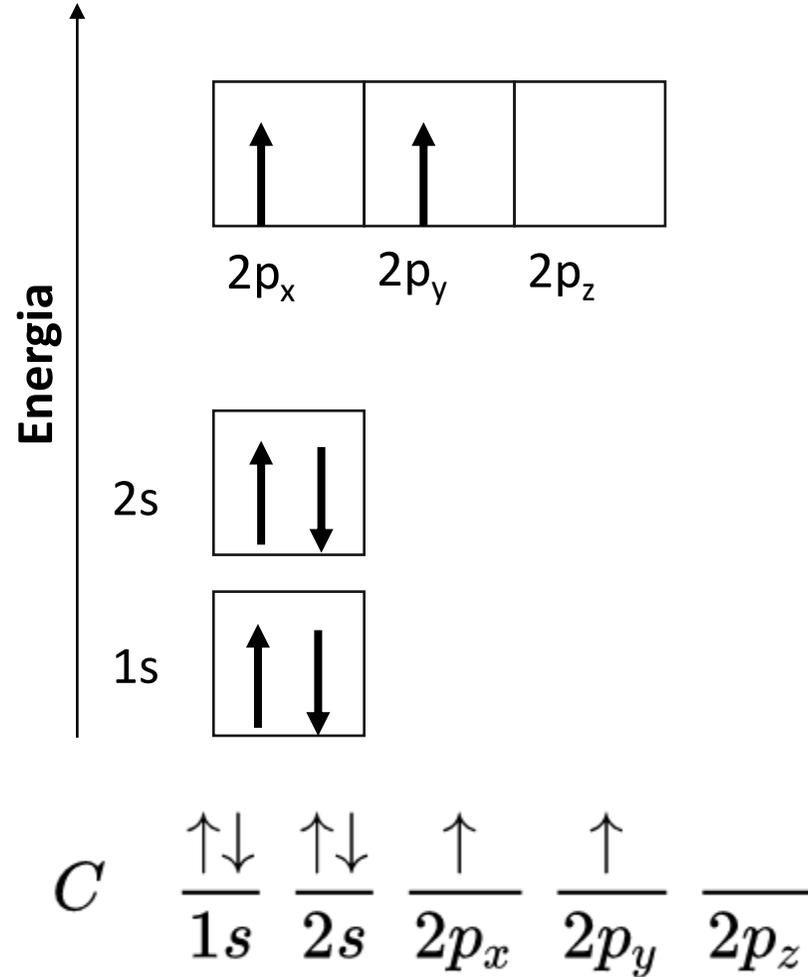


HIBRIDIZAÇÃO



HIBRIDIZAÇÃO SP³

Estado fundamental do carbono



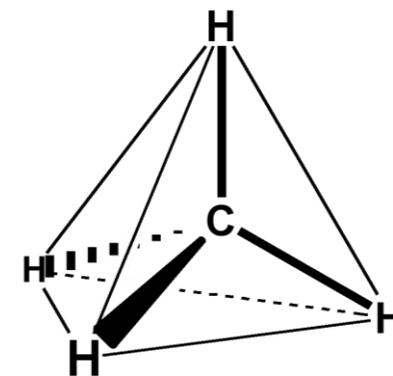
Combinação linear do orbital sp³: $\Psi = a.\varphi_s + b.\varphi_{p_x} + c.\varphi_{p_y} + d.\varphi_{p_z}$

HIBRIDIZAÇÃO SP³

Em matemática, uma combinação linear é uma expressão construída a partir de um conjunto de termos, multiplicando cada termo por uma constante (por exemplo, uma combinação linear de x e y seria qualquer expressão da forma $ax + by$, onde a e b são constantes). O conceito de combinações lineares é central para a álgebra linear e campos relacionados da matemática.

Wikipédia

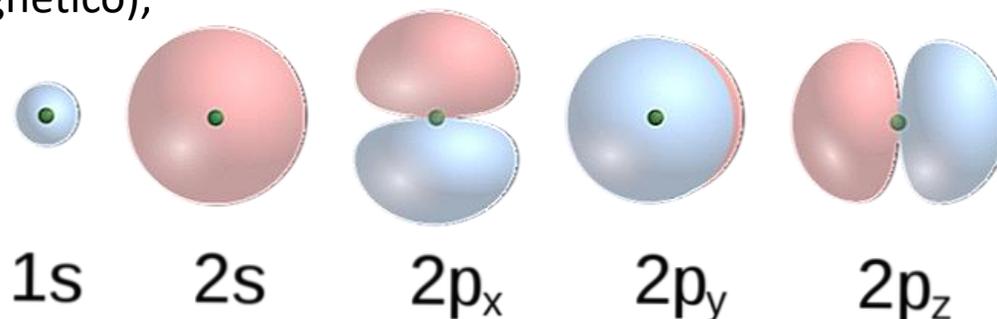
$$\text{Combinação linear do orbital } sp^3: \Psi_{sp^3} = a.\varphi_s + b.\varphi_{p_x} + c.\varphi_{p_y} + d.\varphi_{p_z}$$



Onde:

- Ψ_{sp^3} é a função de onda do orbital híbrido sp^3
- a, b, c e d são coeficiente escalares que indicam o peso dos orbitais atômicos na combinação. $a = 0,25$; $b = c = d = 0,25$ (contribuição total de $p = 0,75$ – em ausência de campo magnético);
- φ são as funções de onda dos orbitais atômicos

Representação gráfica das funções matemáticas de onda dos orbitais atômicos

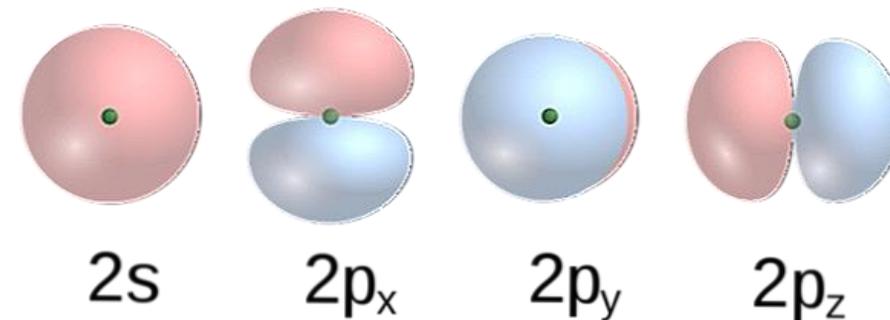


HIBRIDIZAÇÃO SP³

Em termos de energia pode-se afirmar que o orbital sp³ possui:

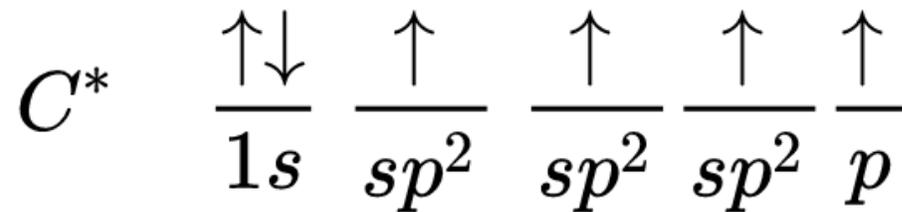
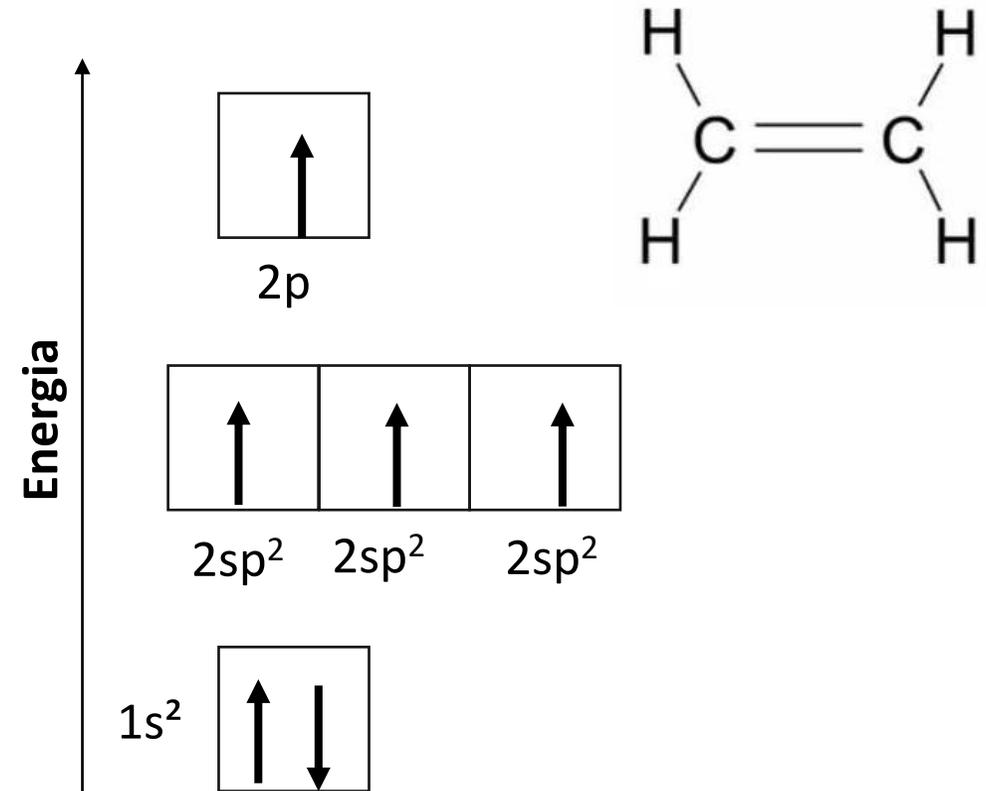
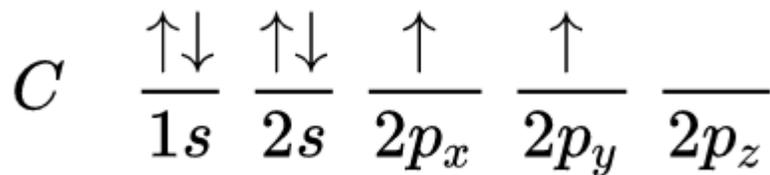
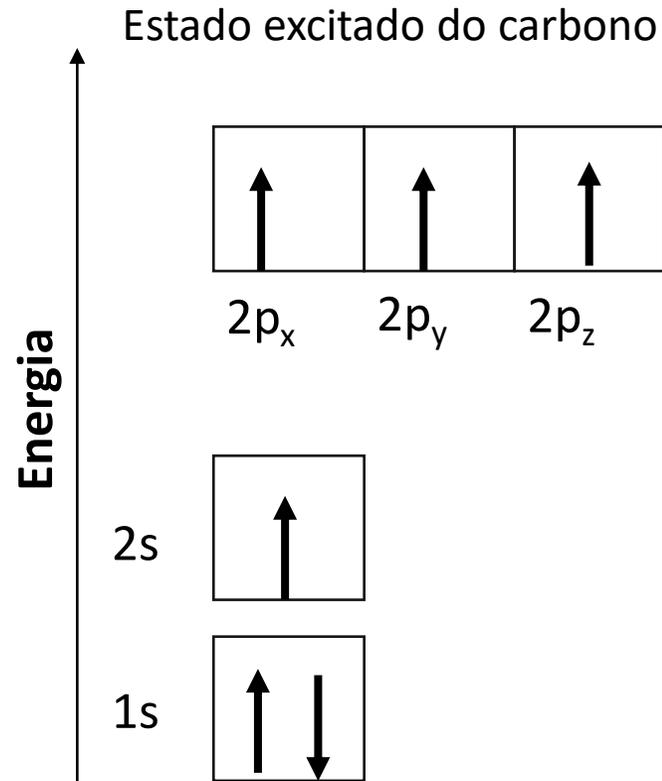
$$E_{sp^3} = 0,25.E_s + 0,75.E_p$$

Isto é, cada orbital sp³ carrega consigo 25% da energia do orbital s de origem e 75% da energia dos orbitais p de origem



Combinação de um orbital sp³ com um orbital 1s do hidrogênio

HIBRIDIZAÇÃO SP²

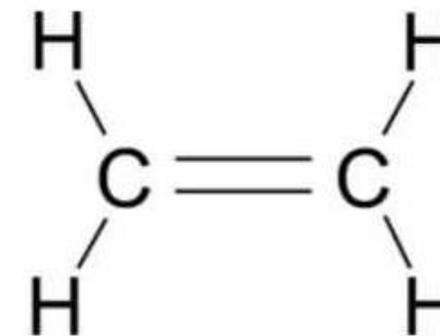


HIBRIDIZAÇÃO SP³

Em matemática, uma combinação linear é uma expressão construída a partir de um conjunto de termos, multiplicando cada termo por uma constante (por exemplo, uma combinação linear de x e y seria qualquer expressão da forma $ax + by$, onde a e b são constantes). O conceito de combinações lineares é central para a álgebra linear e campos relacionados da matemática.

Wikipédia

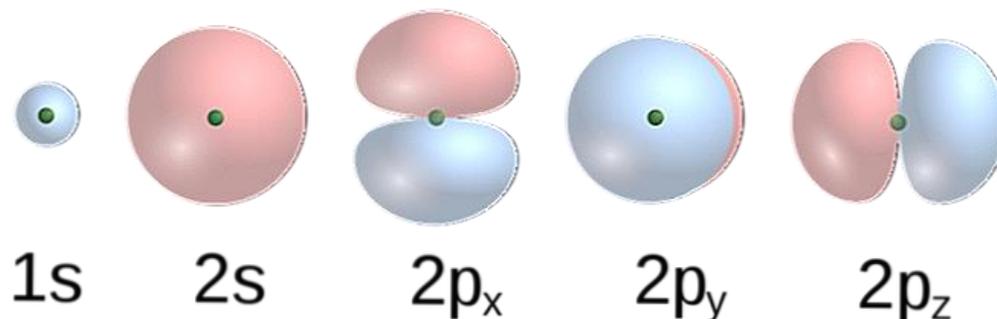
$$\text{Combinação linear do orbital } sp^2: \Psi_{sp^2} = a.\varphi_s + b.\varphi_{px} + c.\varphi_{py}$$



Onde:

- Ψ_{sp^3} é a função de onda do orbital híbrido sp³
- a, b e c são coeficiente escalares que indicam o peso dos orbitais atômicos na combinação. $a = 1/3$; $b = c = 1/3$ (contribuição total de p = 2/3 ou aprox. 0,66);
- φ são as funções de onda dos orbitais atômicos

Representação gráfica das funções matemáticas de onda dos orbitais atômicos

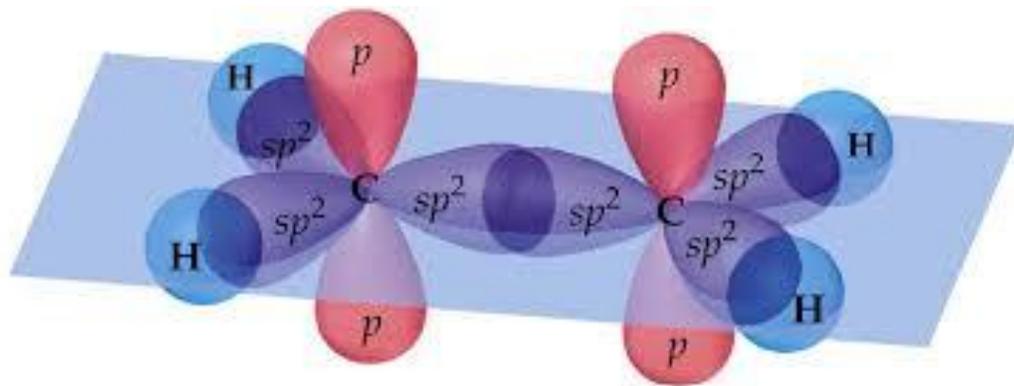
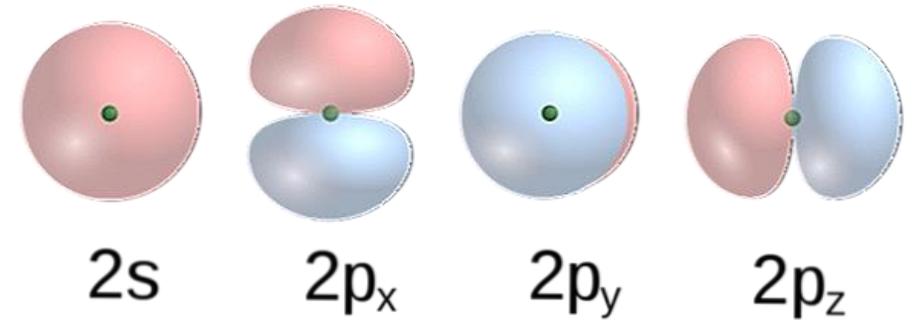


HIBRIDIZAÇÃO sp^3

Em termos de energia pode-se afirmar que o orbital sp^3 possui:

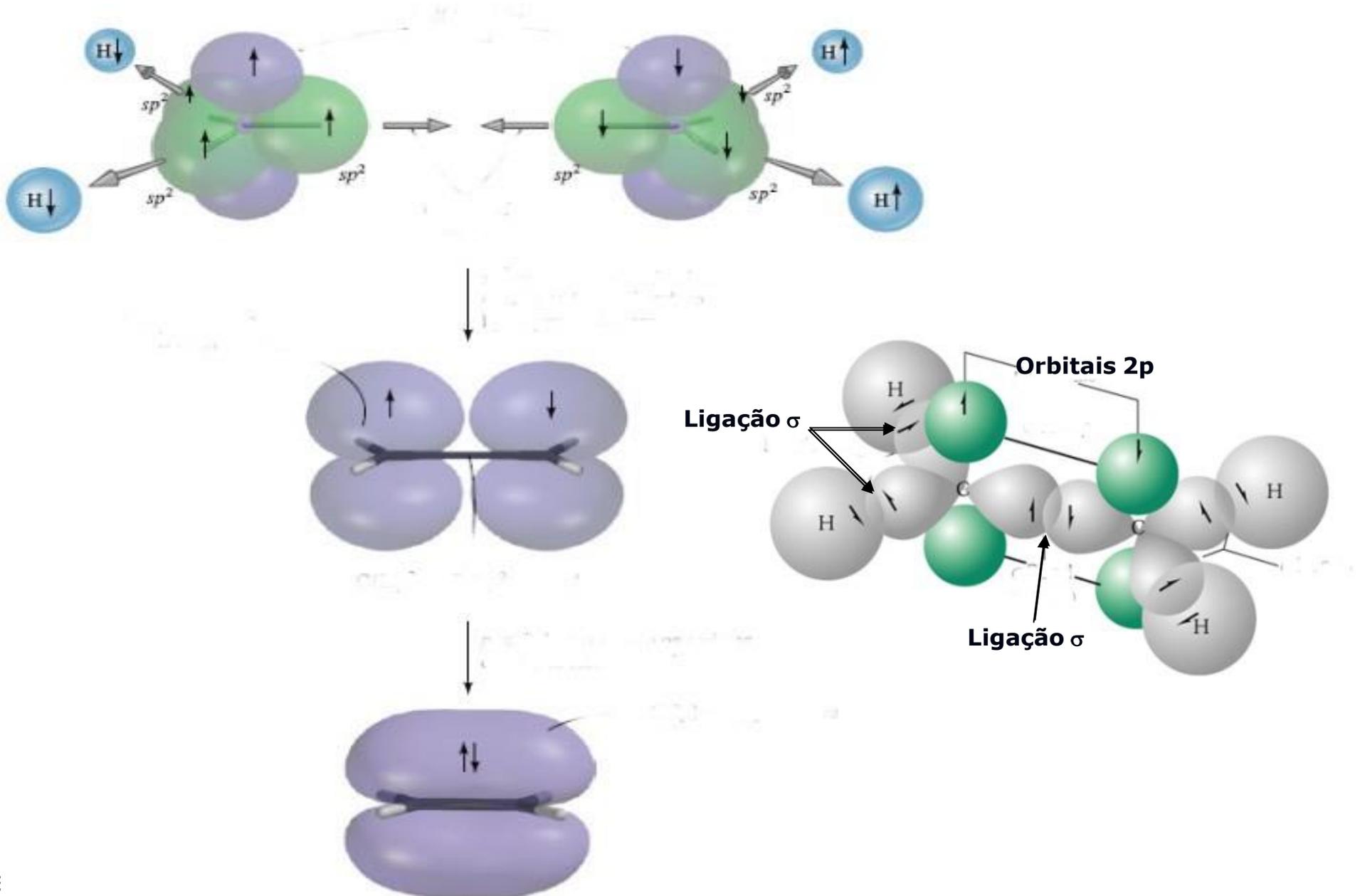
$$E_{sp^2} = 0,33.E_s + 0,66.E_p$$

Isto é, cada orbital sp^3 carrega consigo 33% da energia do orbital s de origem e 66% da energia dos orbitais p de origem



Combinação entre dois orbitais sp^2

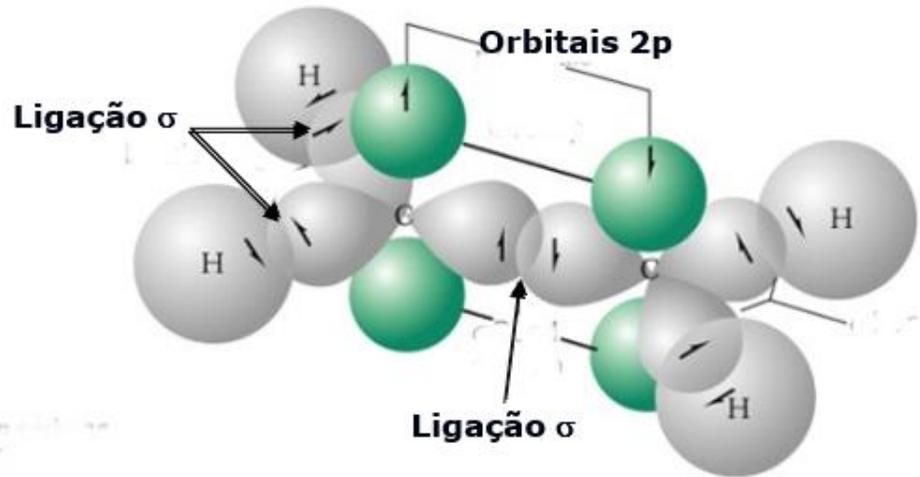
FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO PI



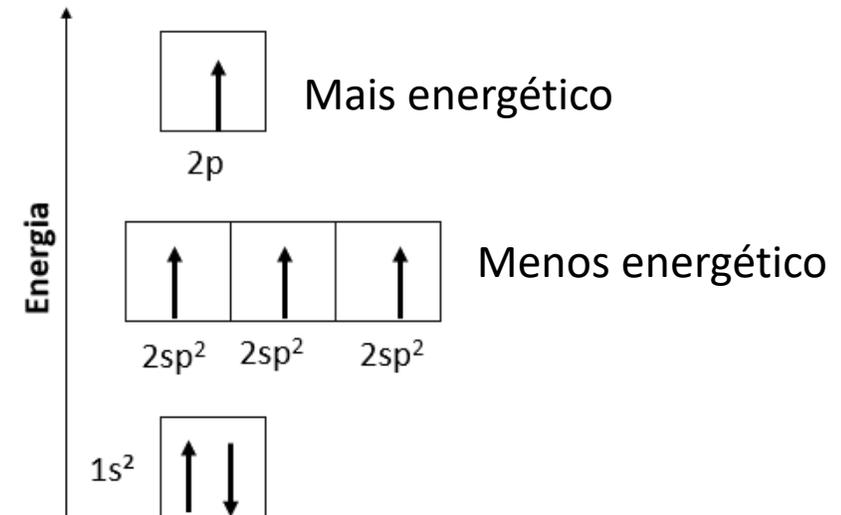
FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO PI

A ligação pi naturalmente será mais fraca que a ligação sigma:

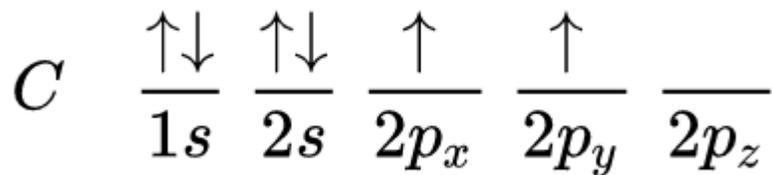
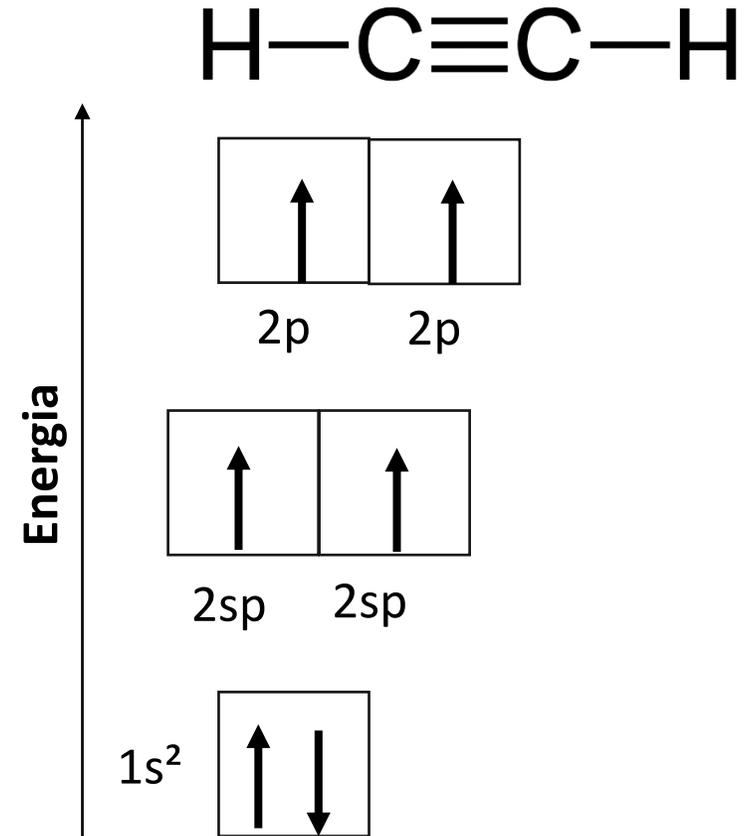
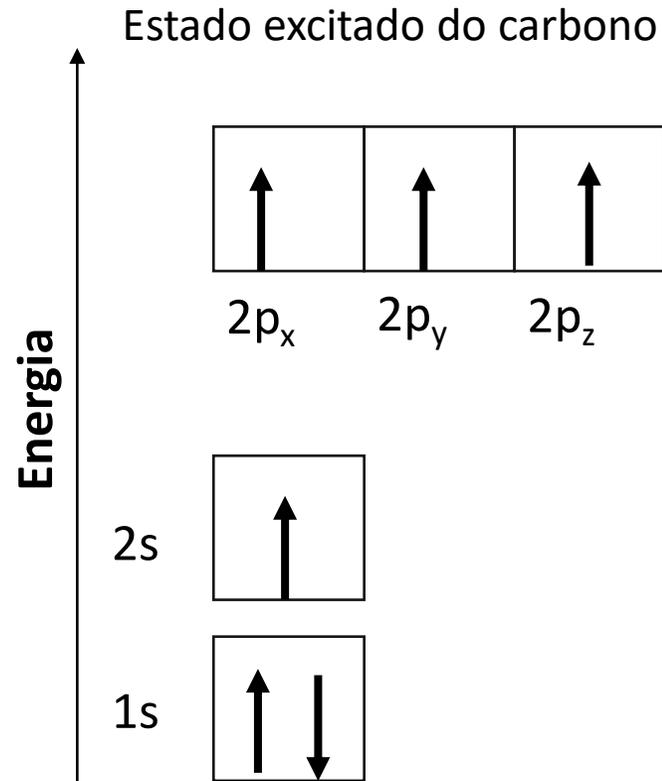
- A ligação sigma é frontal enquanto a ligação pi é colateral aos átomos de carbono (quanto maior a área de interação entre os orbitais, mais forte é a ligação);
- Os orbitais p são mais energéticos que os orbitais que formam a ligação sigma (carbono-carbono, sp^2-sp^2 ou carbono hidrogênio sp^2-1s)



Muitas reações orgânicas envolvem a ligação pi (por mais reativa) que a ligação sigma. Composto mais saturados são mais estáveis que os insaturados, exemplo, o diesel é resistente à oxidação que o biodiesel



HIBRIDIZAÇÃO SP



HIBRIDIZAÇÃO SP

Em matemática, uma combinação linear é uma expressão construída a partir de um conjunto de termos, multiplicando cada termo por uma constante (por exemplo, uma combinação linear de x e y seria qualquer expressão da forma $ax + by$, onde a e b são constantes). O conceito de combinações lineares é central para a álgebra linear e campos relacionados da matemática.

Wikipédia

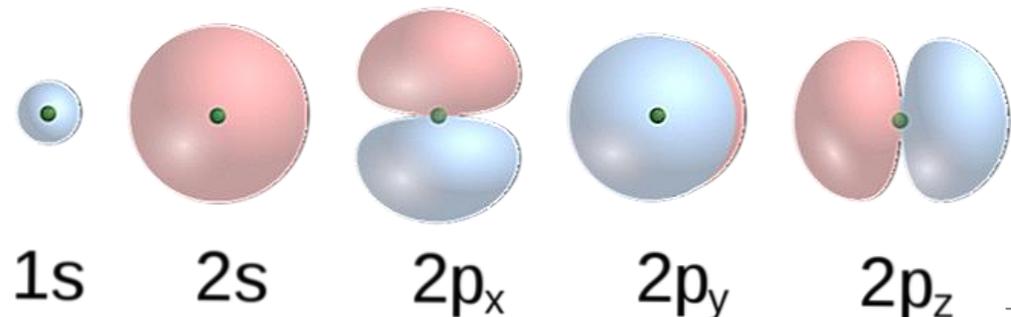
Combinação linear do orbital sp: $\Psi_{sp} = a.\varphi_s + b.\varphi_{px}$



Onde:

- Ψ_{sp} é a função de onda do orbital híbrido sp
- a, b e c são coeficiente escalares que indicam o peso dos orbitais atômicos na combinação. $a = 0,5$; $b = 0,5$ (contribuição total de $p = 0,5$);
- φ são as funções de onda dos orbitais atômicos

Representação gráfica das funções matemáticas de onda dos orbitais atômicos

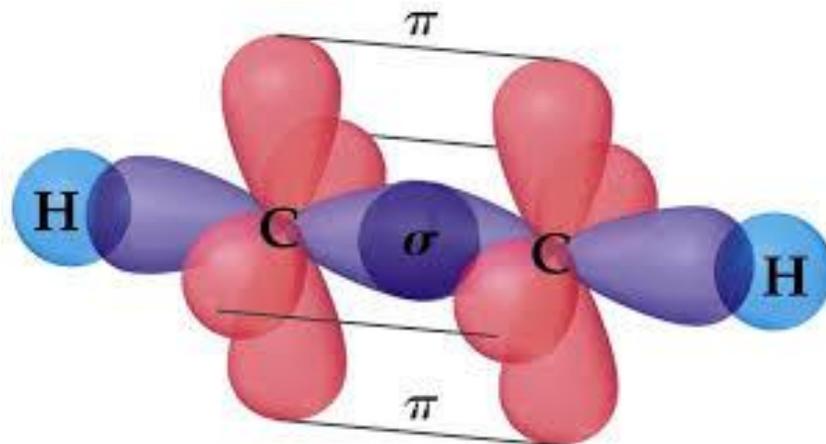
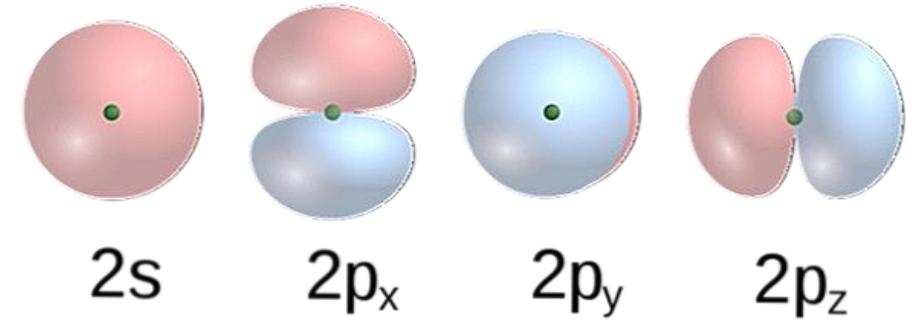


HIBRIDIZAÇÃO SP

Em termos de energia pode-se afirmar que o orbital sp possui:

$$E_{sp} = 0,50.E_s + 0,50.E_p$$

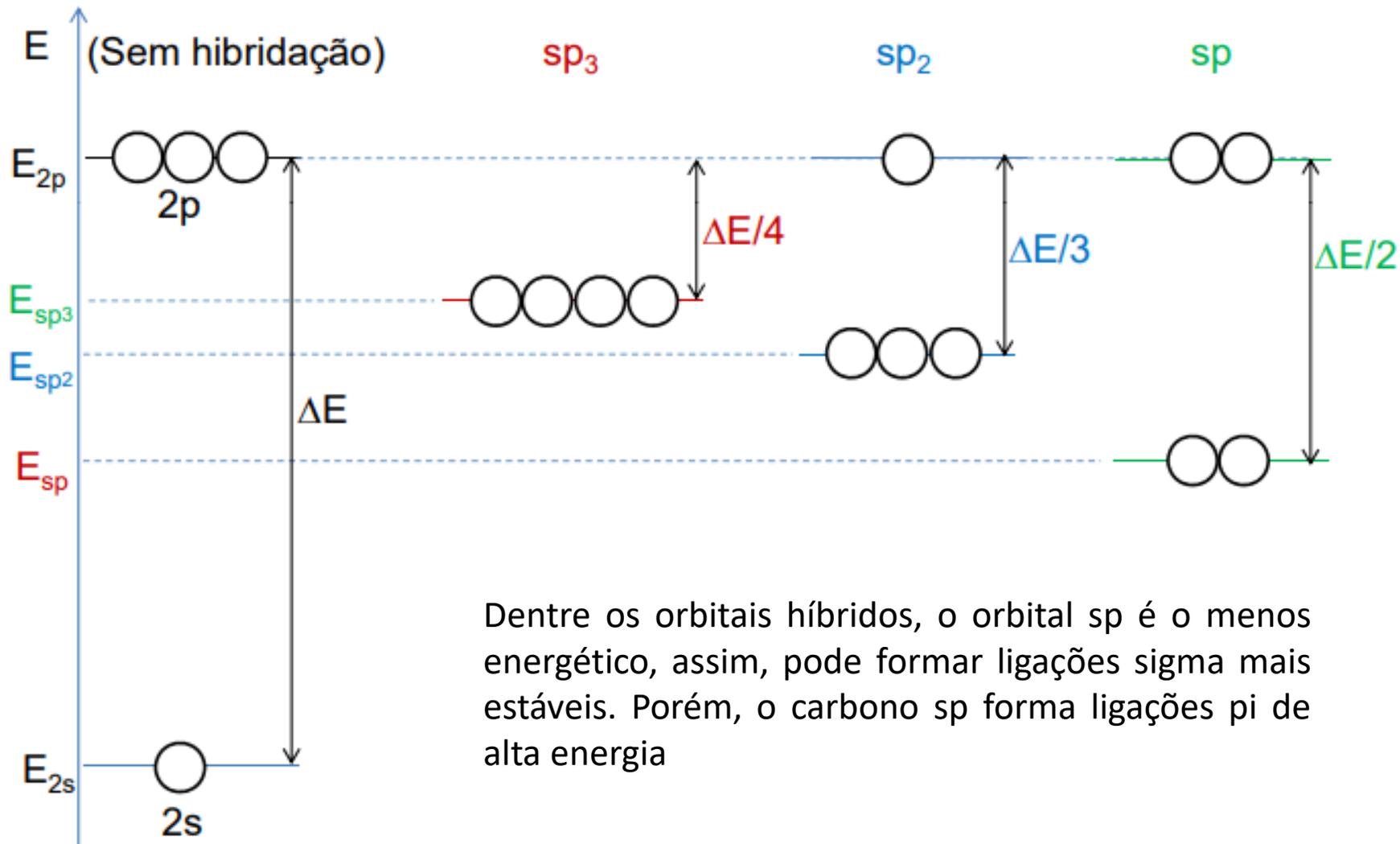
Isto é, cada orbital sp carrega consigo 50% da energia do orbital s de origem e 50% da energia dos orbitais p de origem



Combinação entre dois orbitais sp

HIBRIDIZAÇÃO

Resumo das energias dos orbitais híbridos



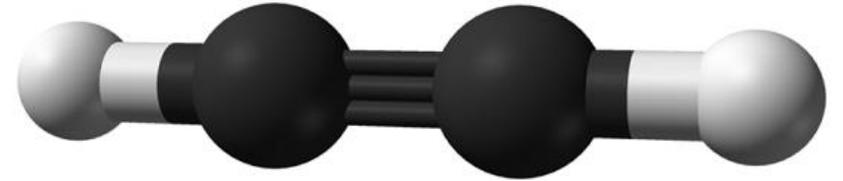
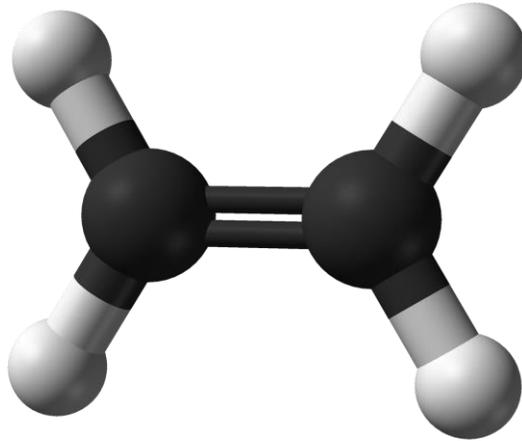
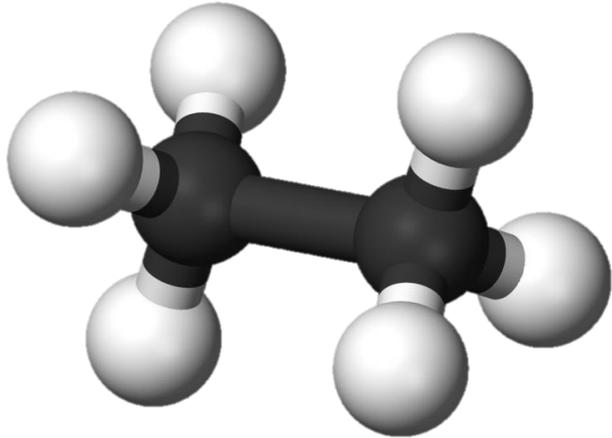
Dentre os orbitais híbridos, o orbital sp é o menos energético, assim, pode formar ligações sigma mais estáveis. Porém, o carbono sp forma ligações pi de alta energia

$$E_{sp^3} = 1/4 E_{2s} + 3/4 E_{2p}$$

$$E_{sp^2} = 1/3 E_{2s} + 2/3 E_{2p}$$

$$E_{sp} = 1/2 E_{2s} + 1/2 E_{2p}$$

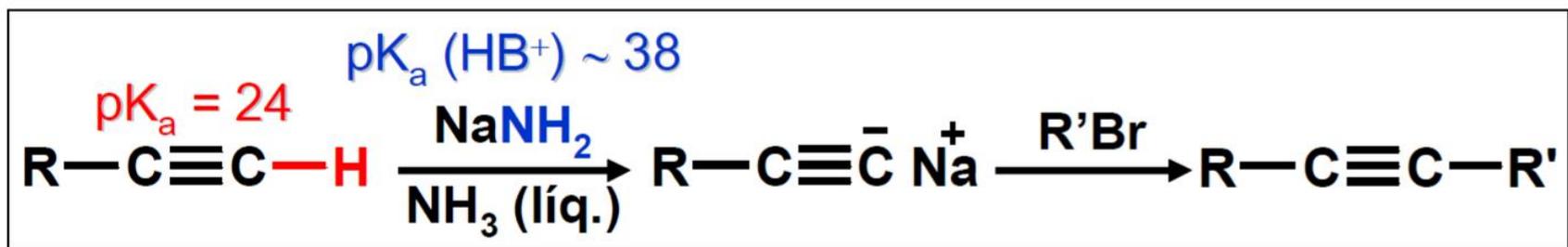
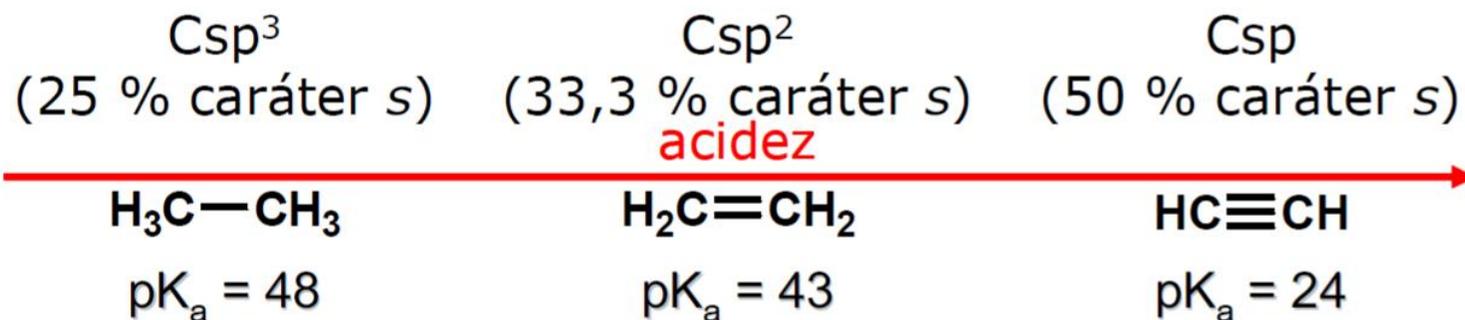
HIBRIDIZAÇÃO



Molécula	Ligação	Força da ligação		Comprimento Ligação (pm)
		(kJ.mol ⁻¹)	(kcal.mol ⁻¹)	
Etano	C-H	423	101	109
	C-C	347	83	154
Etileno	C-H	465	111	109
	C=C	614	147	134
Acetileno	C-H	556	133	106
	C≡C	837	200	120

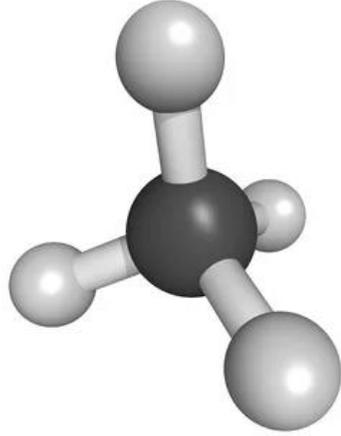
HIBRIDIZAÇÃO

A hibridização pode até influenciar a acidez do composto orgânico

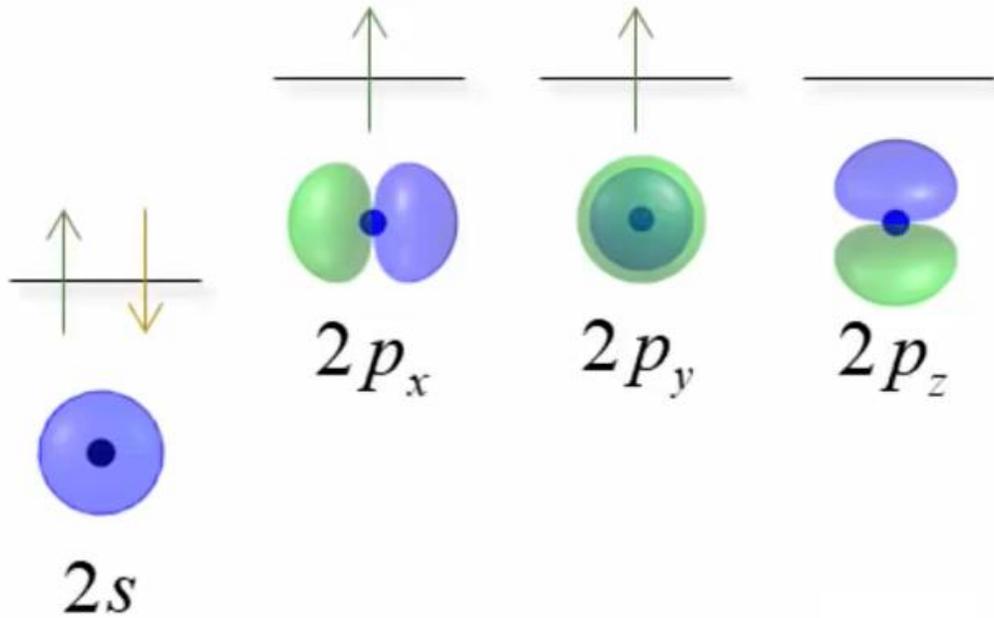


Quanto maior o caráter s do orbital → melhor a estabilização da carga negativa pelo núcleo (estabilização eletrostática).

TLV: ESTUDO DE CASO METANO

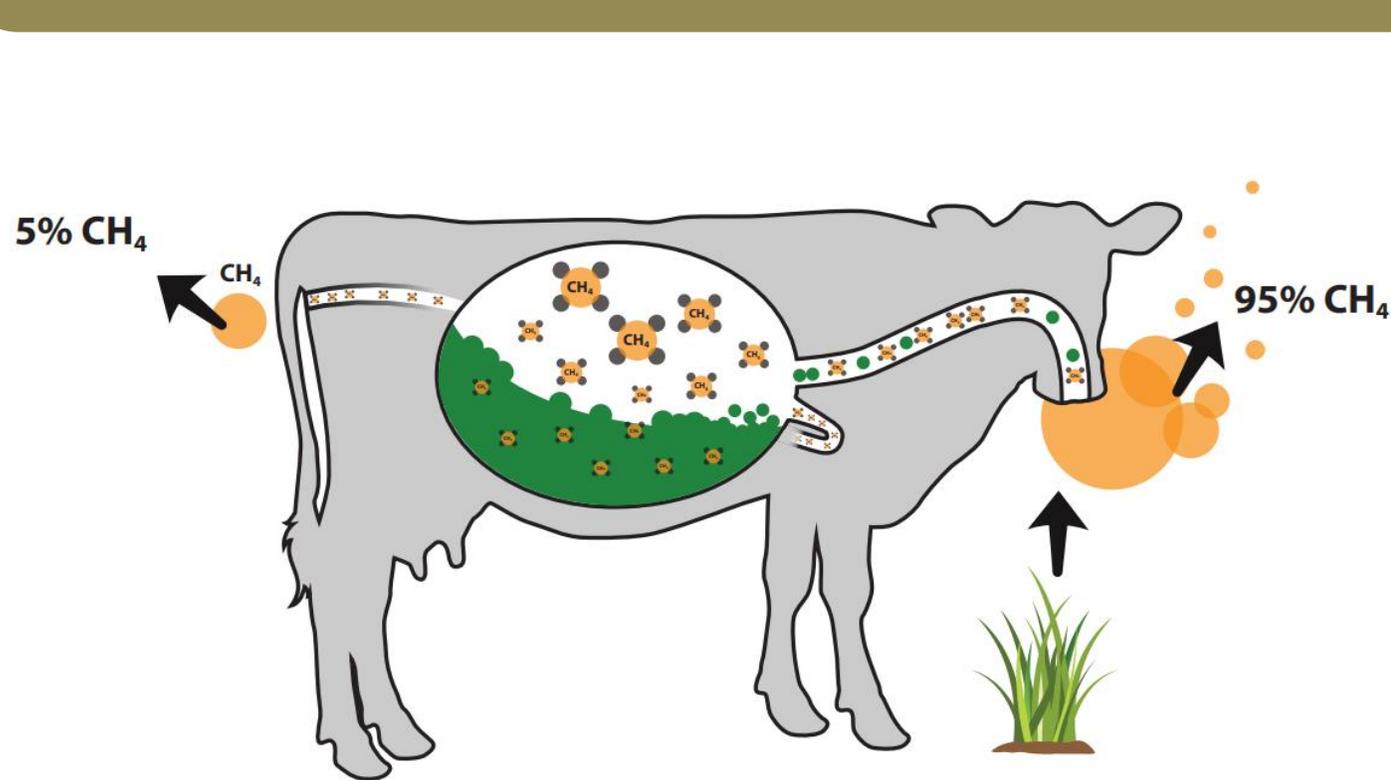


Formação de quatro orbitais híbridos degenerados e localizados



CURIOSIDADE RÁPIDA

Cerca de 95% do metano produzido pelos ruminantes é expelido por “arrotos”. Apenas 5% é emitido pelas flatulências e fezes. O metano é produzido no rúmen, que é uma espécie de câmara de fermentação, onde microrganismos (principalmente bactérias metanogênicas) na ausência de O_2 conduzem o processo.

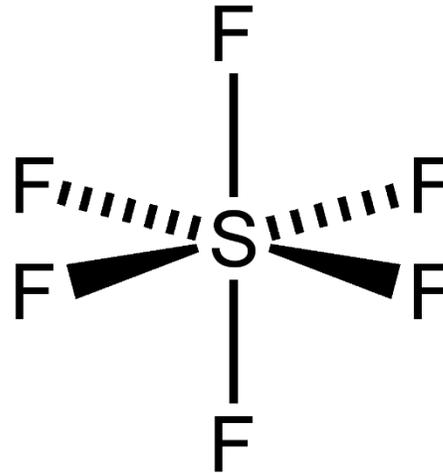
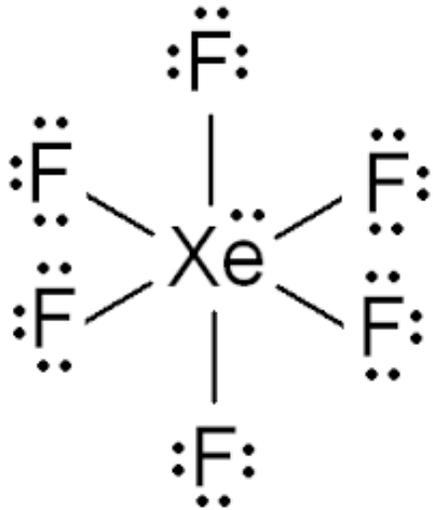


Um único bovino pode emitir cerca de 500 litros/dia (CNTTP) de metano. Este gás consegue absorver e reemitir radiação infravermelha de forma mais eficiente que o gás carbônico, cerca de 20x, tornando-o um perigoso agente do efeito estufa.

EXPANSÃO DA REGRADO OCTETO

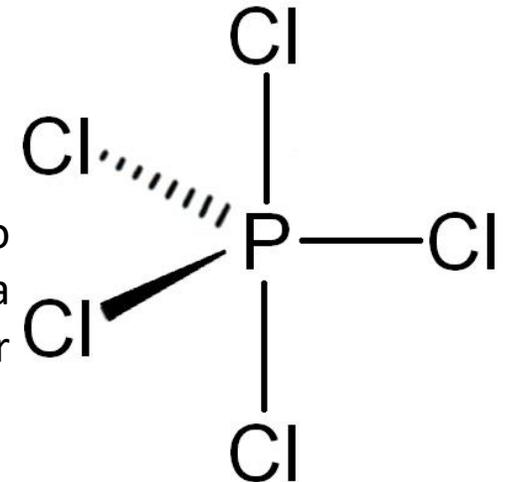
A Teoria da ligação de valência TLV consegue explicar a formação das ligações presentes no ácido perclórico, ácido sulfúrico e no pentacloreto de fósforo através da hibridização entre orbitais s, p e d

O Xenônio possui 8 elétrons de valência, logo, não precisaria realizar ligações químicas, pois já tem configuração de gás nobre

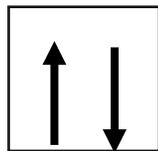
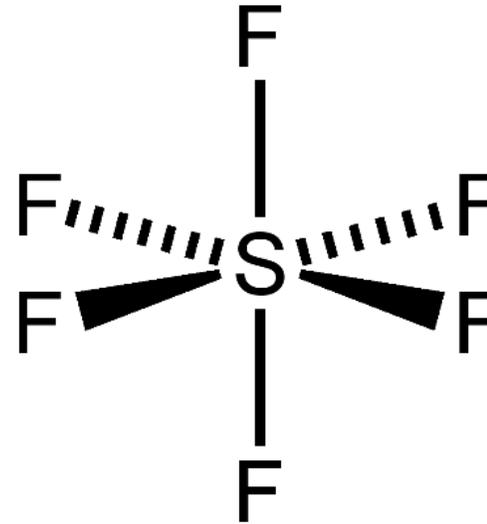
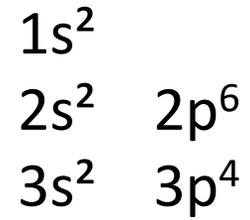


O enxofre possui 6 elétrons de valência, logo precisaria de apenas dois para ficar com a configuração do Ar, assim, deveria realizar apenas 2 ligações covalentes

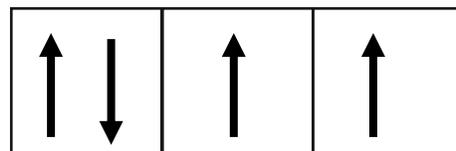
O fósforo possui 5 elétrons de valência, logo precisaria de apenas três para ficar com a configuração do Ar, assim, deveria realizar apenas 3 ligações covalentes



EXPANSÃO DA REGRADO OCTETO



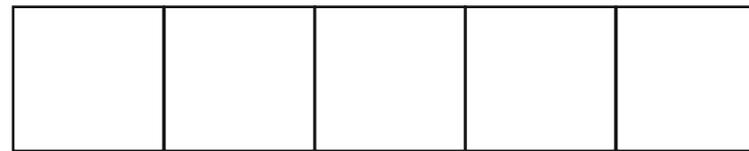
3s



3p

3p

3p



3d

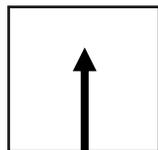
3d

3d

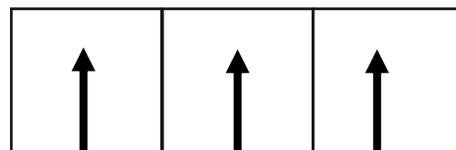
3d

3d

Excitando o átomo de enxofre



3s



3p

3p

3p



3d

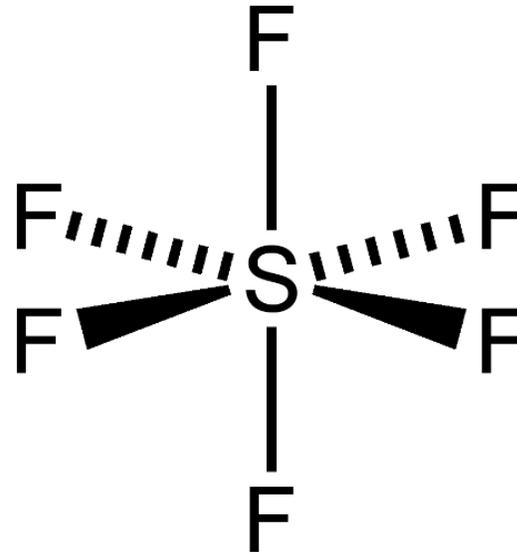
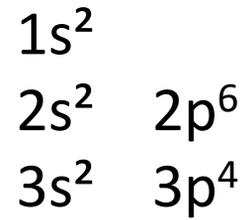
3d

3d

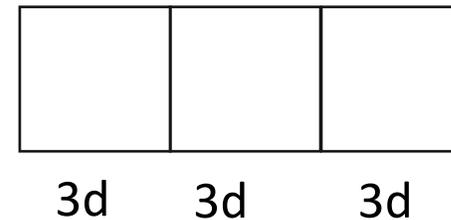
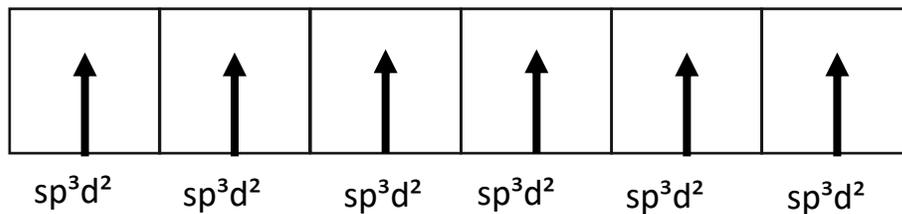
3d

3d

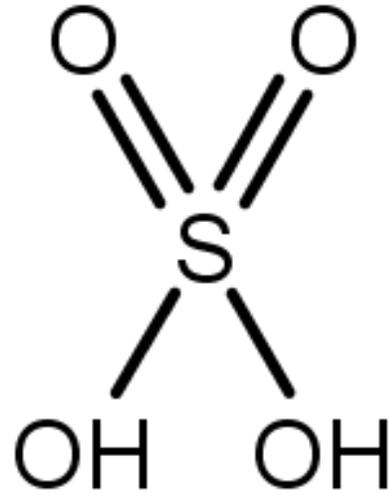
EXPANSÃO DA REGRADO OCTETO



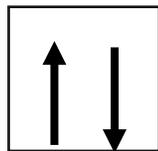
Obtenção de 6 orbitais híbridos do tipo sp^3d^2



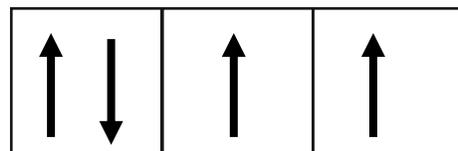
EXPANSÃO DA REGRADO OCTETO



O H_2SO_4 possui duas ligações π , estas ligações não usam orbitais híbridos, elas usaram 2 orbitais d para realizarem estas ligações. Estas ligações serão chamadas de $d\pi$ - $p\pi$



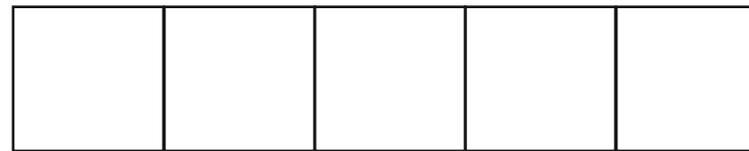
3s



3p

3p

3p



3d

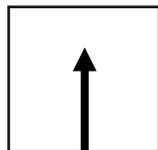
3d

3d

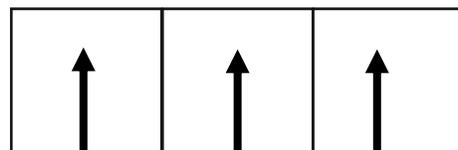
3d

3d

Excitando o átomo de enxofre



3s



3p

3p

3p



3d

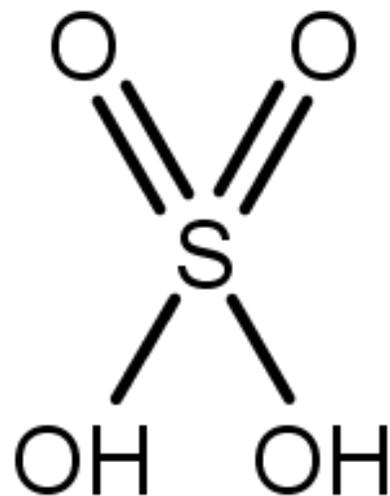
3d

3d

3d

3d

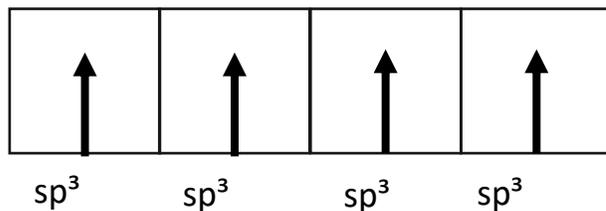
EXPANSÃO DA REGRADO OCTETO



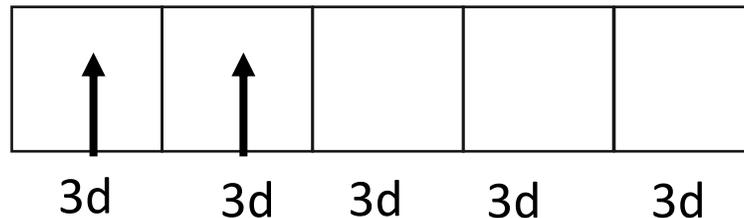
O H_2SO_4 possui duas ligações π , estas ligações não usam orbitais híbridos, elas usaram 2 orbitais d para realizarem estas ligações. Estas ligações serão chamadas de $d\pi-p\pi$ (formada pela sobreposição de um orbital p do oxigênio e um d do enxofre)

Obtenção de 4 orbitais híbridos do tipo sp^3 e 2 orbitais

Realizam 4 ligações σ



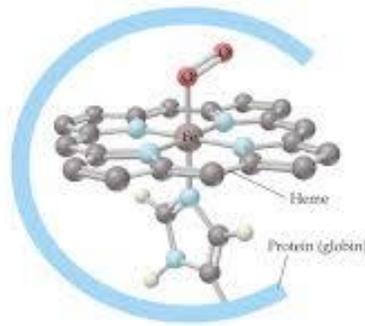
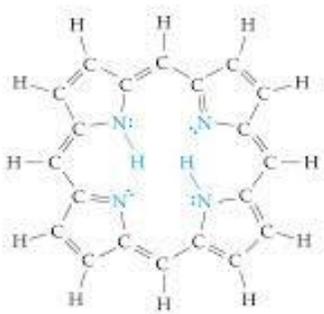
Realizam 2 ligações π



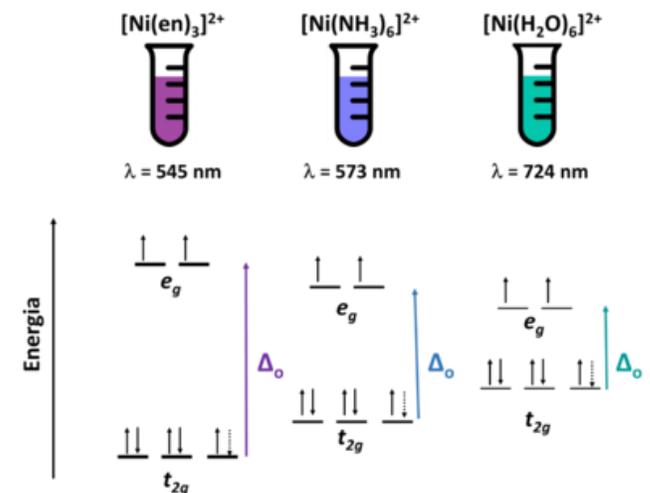
TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA TLV

Pontos fracos da TLV:

- A ligação química pela TLV desconsidera o caráter iônico da ligação (a sobreposição é vista como o compartilhamento homogêneo de elétrons);
- Os elétrons de caroço (internos) não tem influência na ligação química;
- A teoria não consegue descrever a excitação eletrônica de uma molécula (para qual orbital os elétrons vão ao serem excitados?);
- Embora bem adequada para determinar geometrias complexas e para explicar os fenômenos magnéticos. No entanto, outros fenômenos, como a cor dos complexos, só podem ser explicados com grande esforço usando a teoria TLV. Modelos como a teoria do campo cristalino (baseada em TOM) ou a teoria do campo ligante ou a teoria do orbital molecular são mais adequados para isso.



Os complexos serão abordados mais a fundo na disciplina de Q. Inorgânica de Coordenação

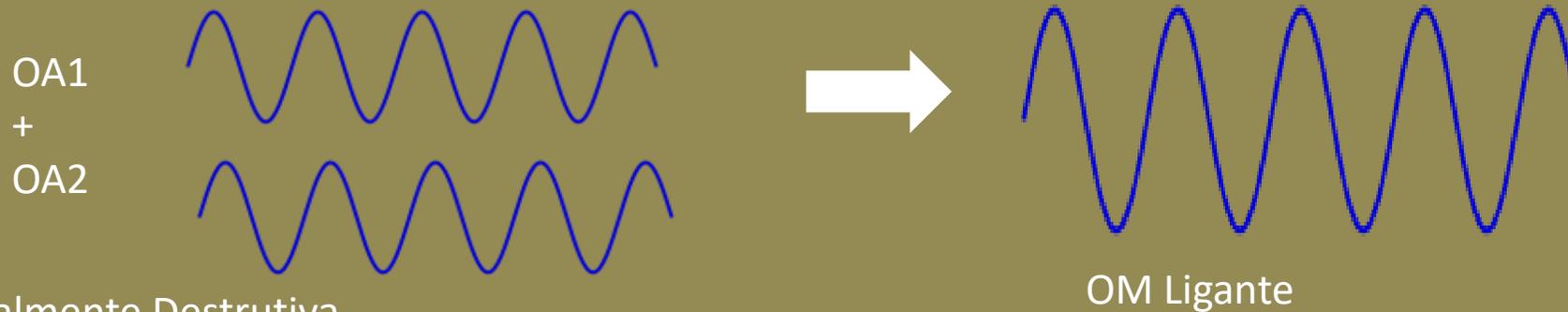


TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

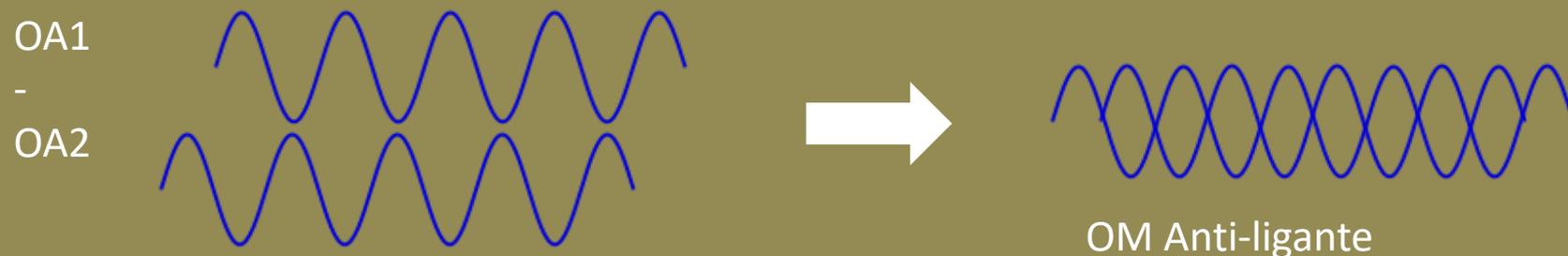
A TOM foi a teoria que “concorre” com a TLV na explicação da ligação química, nesta teoria dois orbitais atômicos (duas funções de onda) se combinam gerando dois orbitais moleculares, um de baixa energia (chamado de ligante) e outro de alta energia (anti-ligante). Um ponto importante: Na TLV, todos os orbitais atômicos participam da ligação química (orbitais atômicos de caroço e de valência)

Imaginando o elétrons como ondas, temos que duas onda pode se combinar de várias maneiras, sendo uma delas de forma totalmente construtiva e outra totalmente destrutiva

Totalmente construtiva



Totalmente Destrutiva

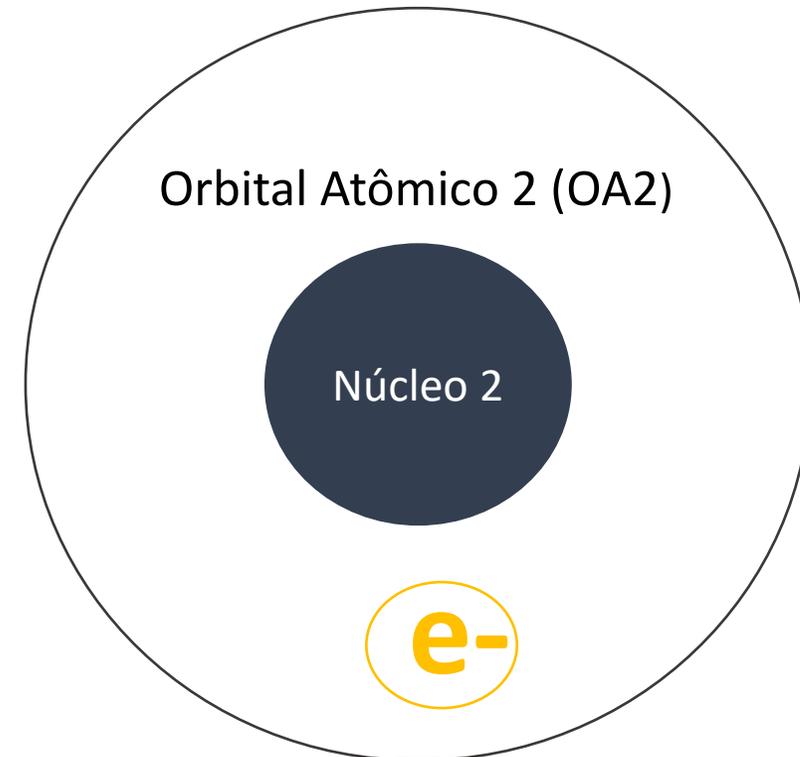
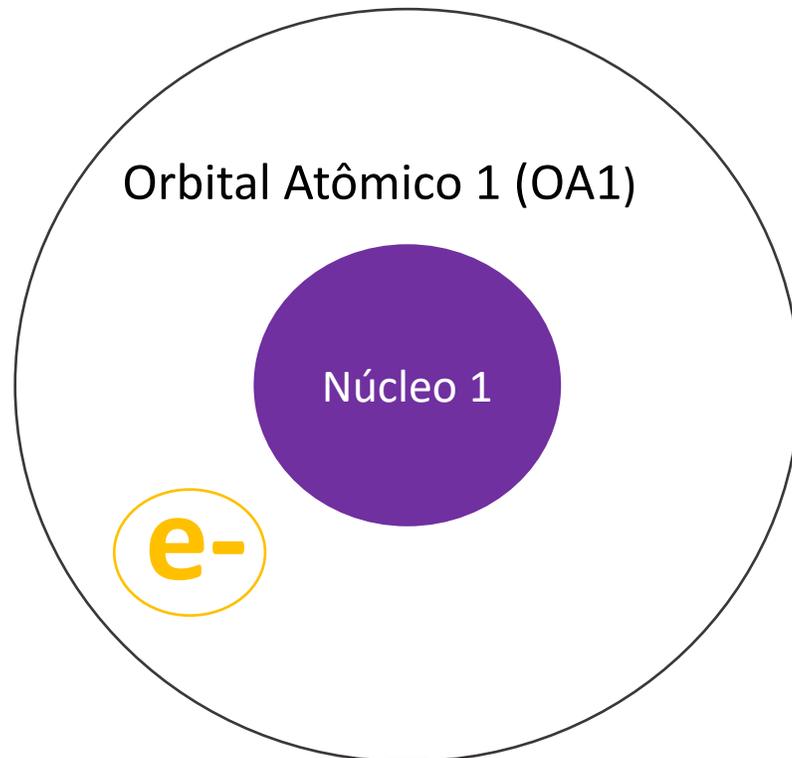


TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

Os orbitais atômicos podem se combinar de duas formas:

$AO1 + AO2 = OM$ ligante

$AO1 - AO2 = OM$ Anti-ligante

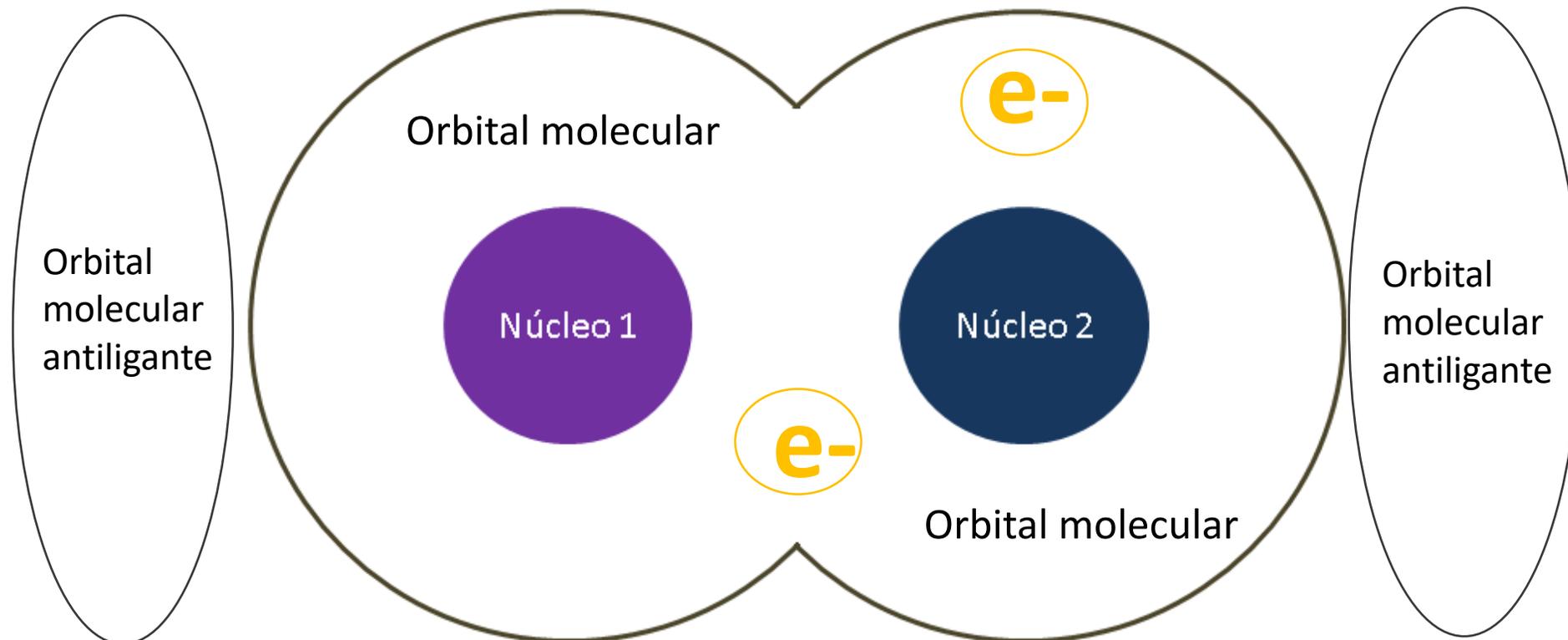


TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

Nesta teoria

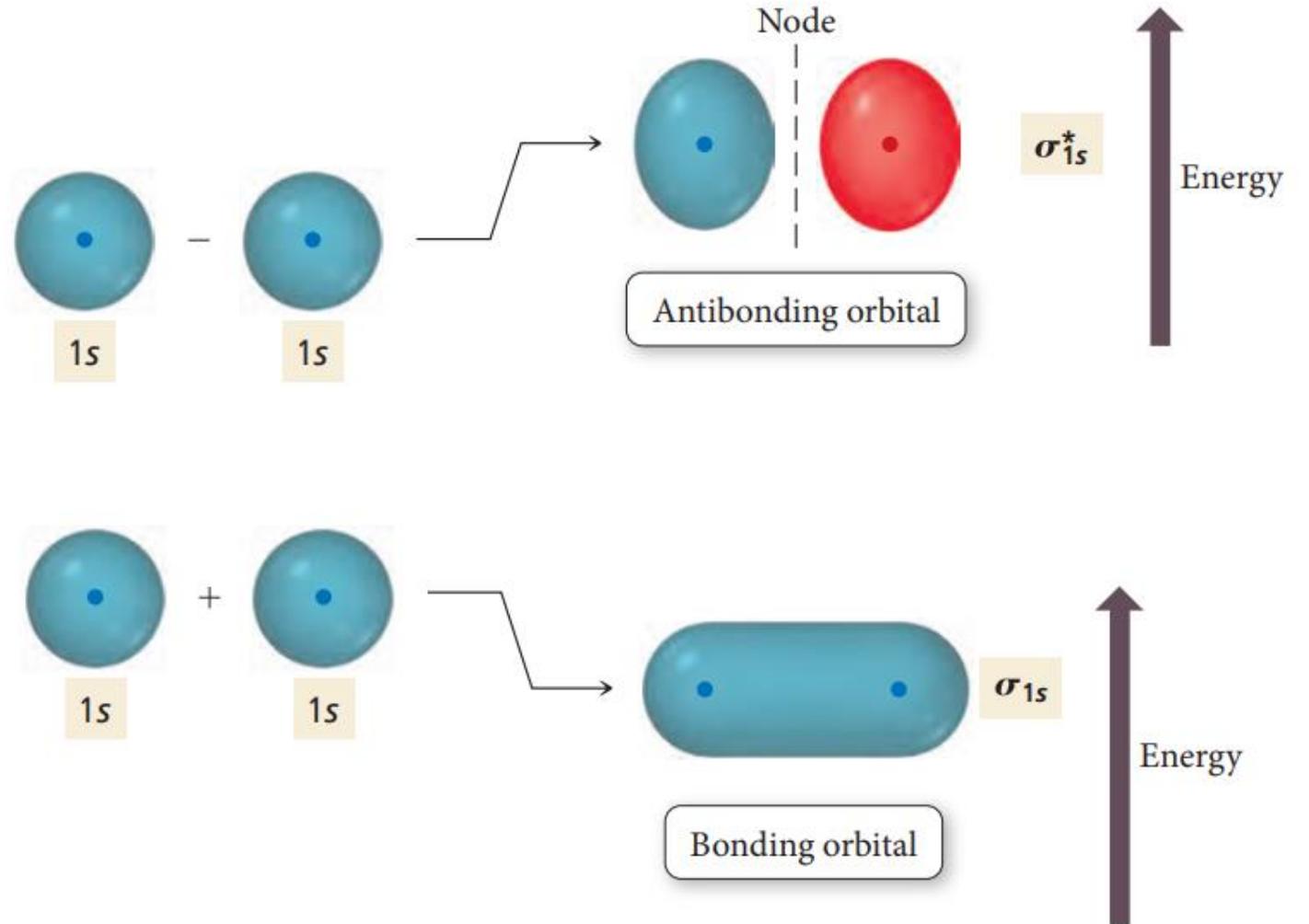
AO1 combinado com AO2 = OM ligante (orbital que compreende toda a molécula, assim, os elétrons estão livres para circularem por toda molécula)

Os orbitais atômicos
OAs deixam de existir



TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

As duas combinações plausíveis entre dois orbitais atômicos vão gerar dois moleculares. Um de alta energia e outro de baixa.

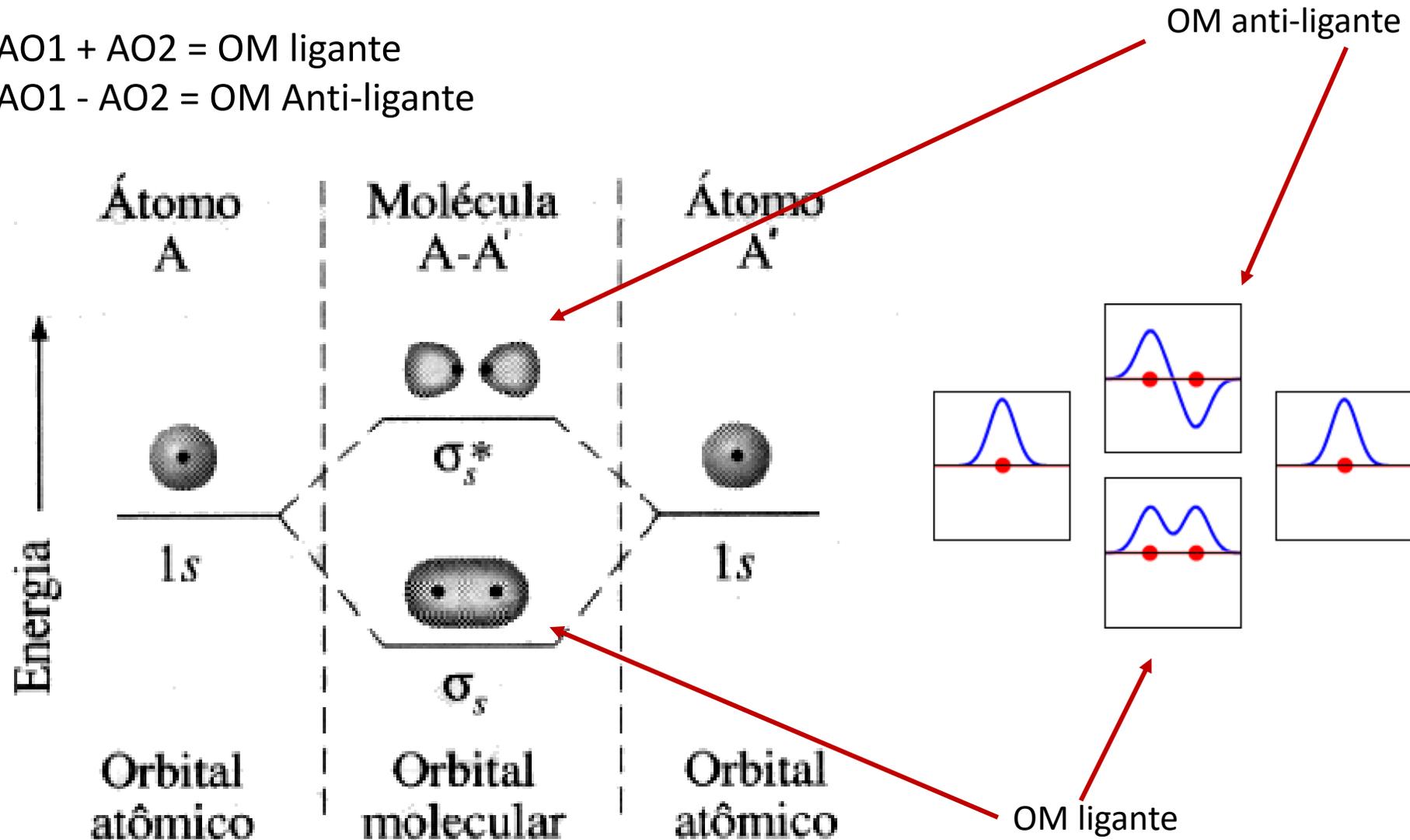


TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

Os orbitais atômicos podem se combinar de duas formas:

$AO1 + AO2 = OM$ ligante

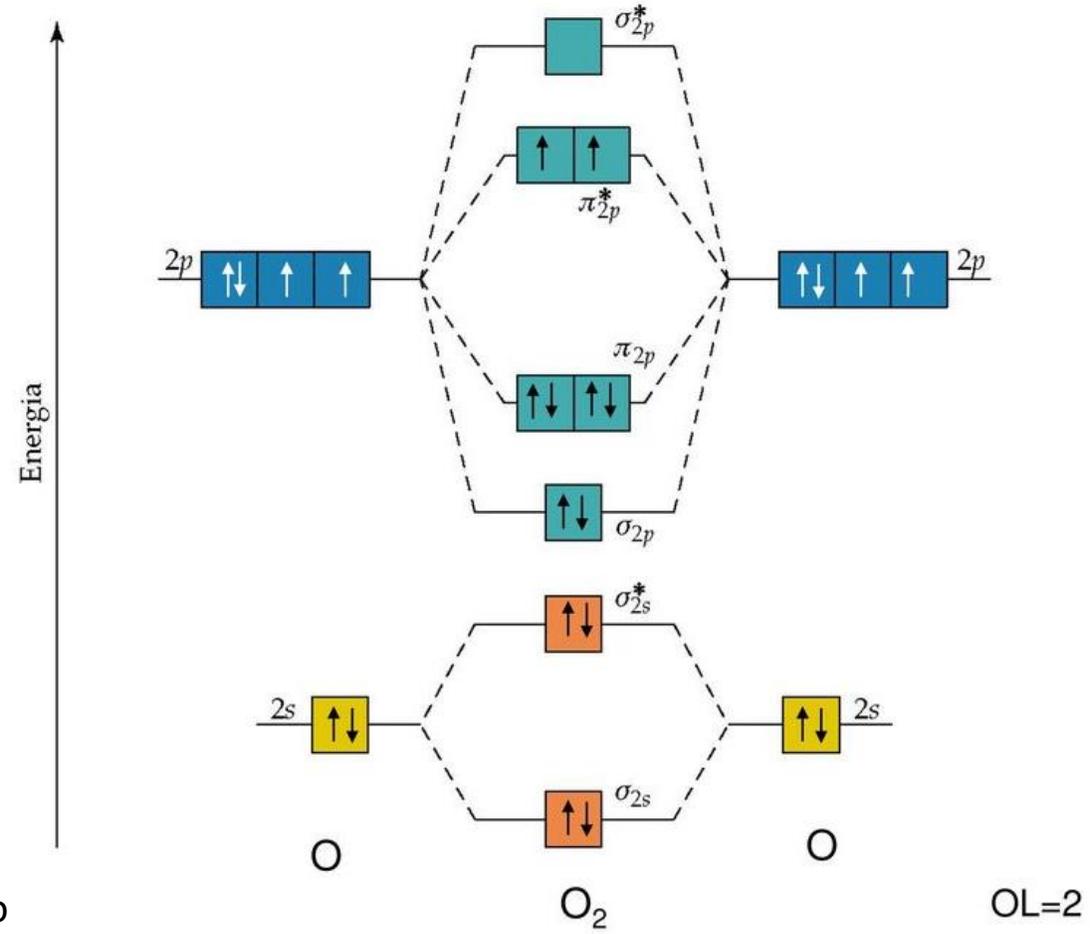
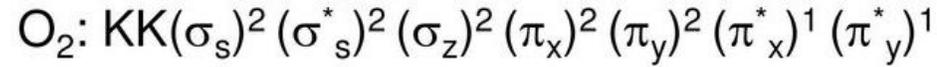
$AO1 - AO2 = OM$ Anti-ligante



TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

A TOM prevê que uma molécula formada por n orbitais atômicos irá formar n orbitais moleculares

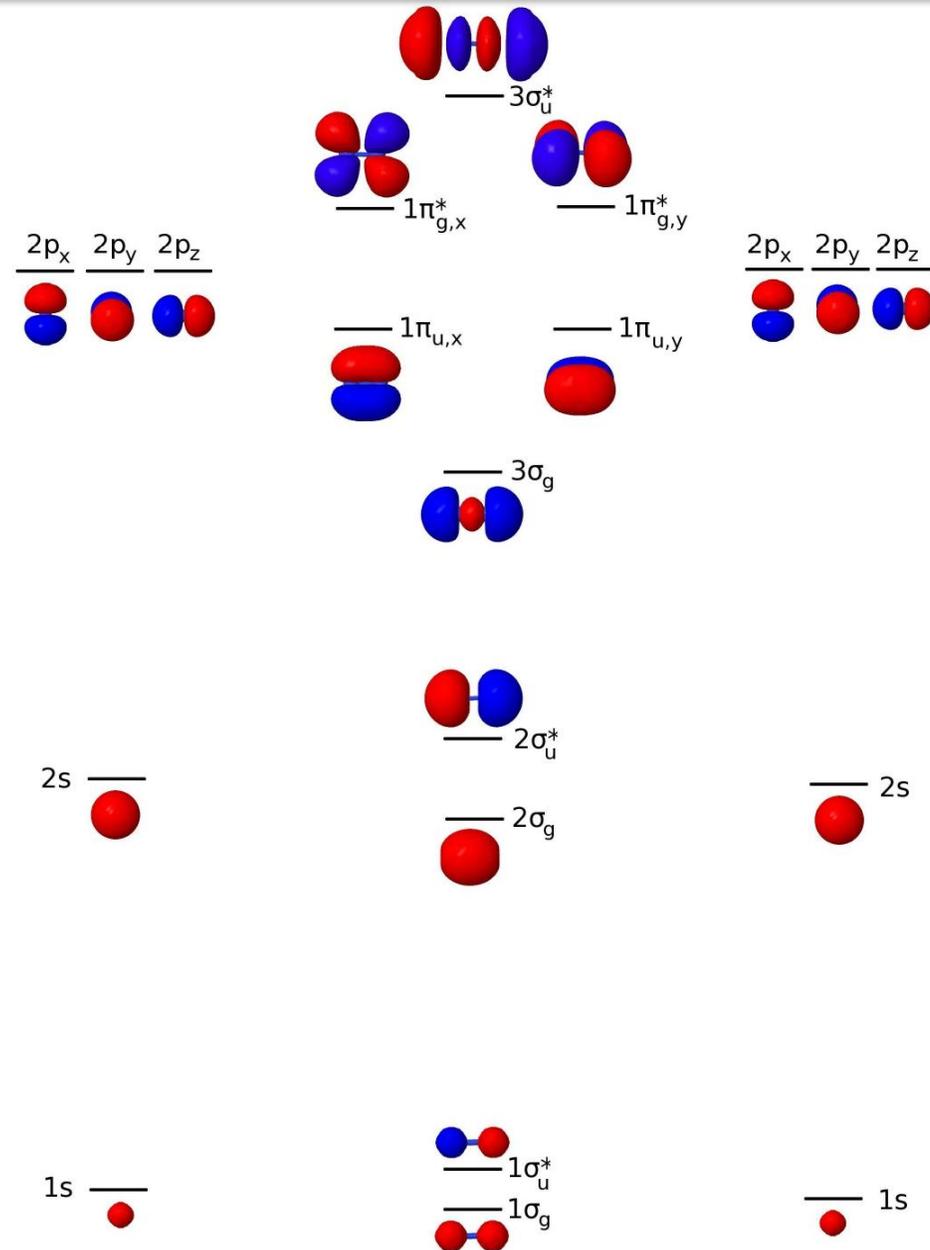
Exemplo de combinação dos orbitais atômicos do O_2 (excluindo os orbitais de caroço que tem pouco influência na estabilidade do sistema)



TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

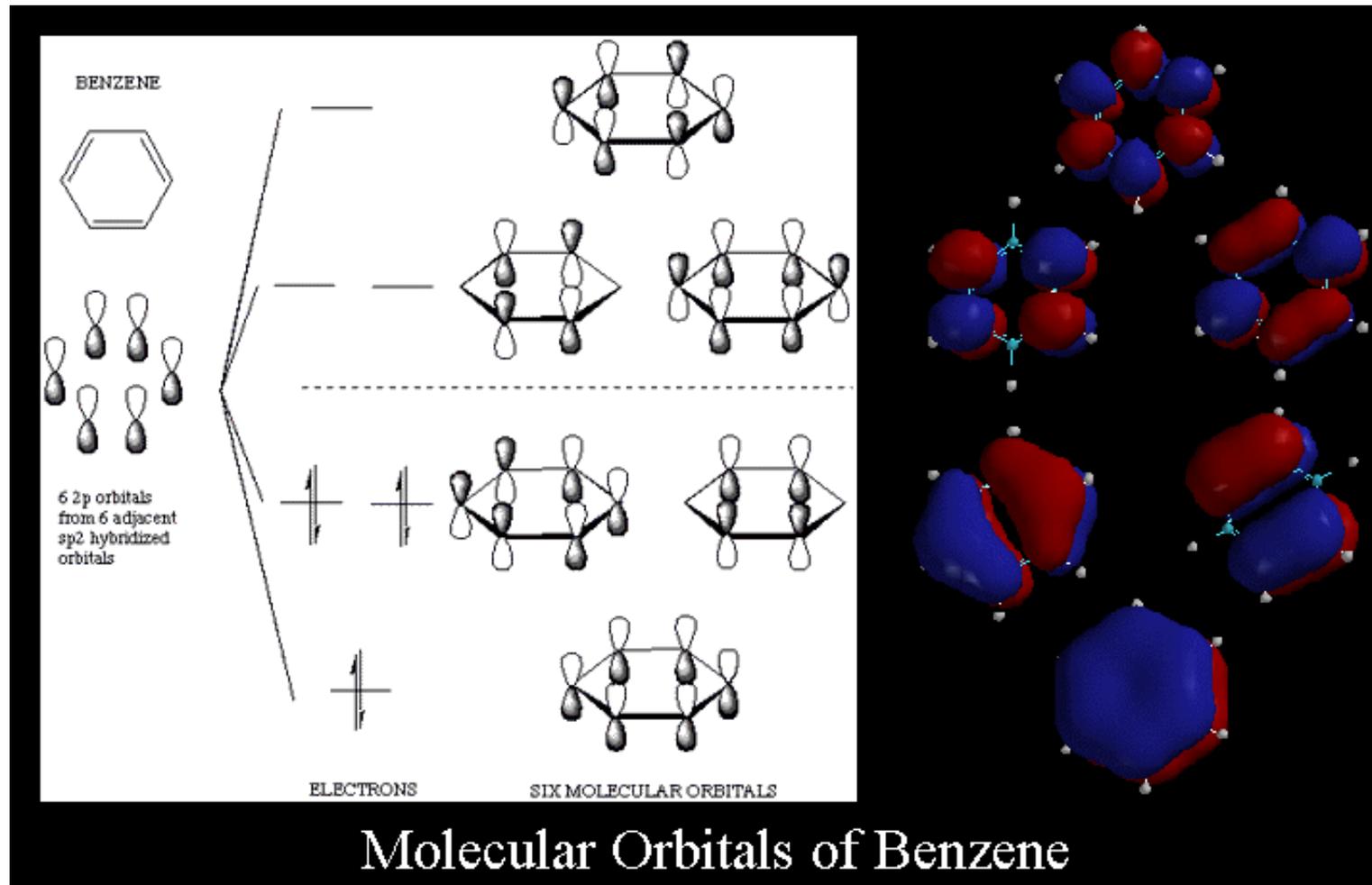
A TOM prevê que uma molécula formada por n orbitais atômicos irá formar n orbitais moleculares

Exemplo de combinação dos orbitais atômicos do O_2 (com os orbitais de caroço que tem pouco influência na estabilidade do sistema)



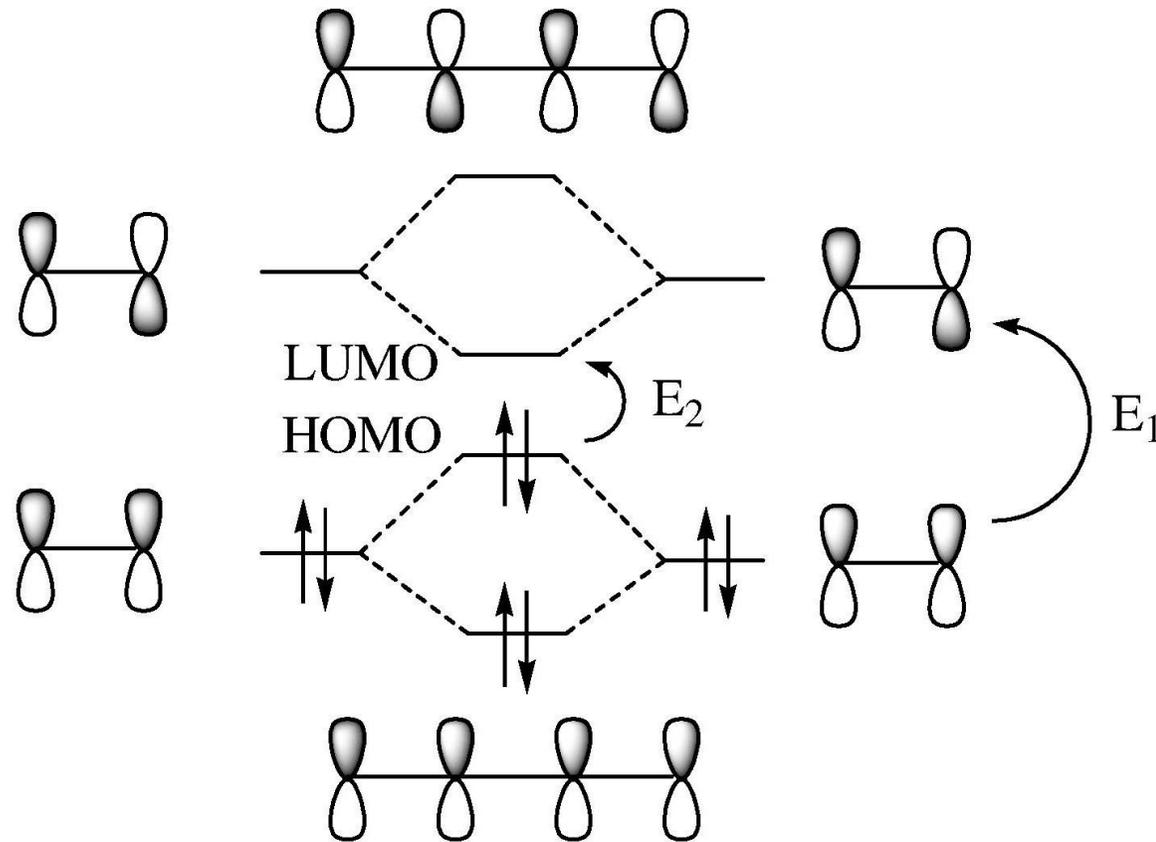
TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

A TOM prevê que uma molécula formada por n orbitais atômicos irá formar n orbitais moleculares



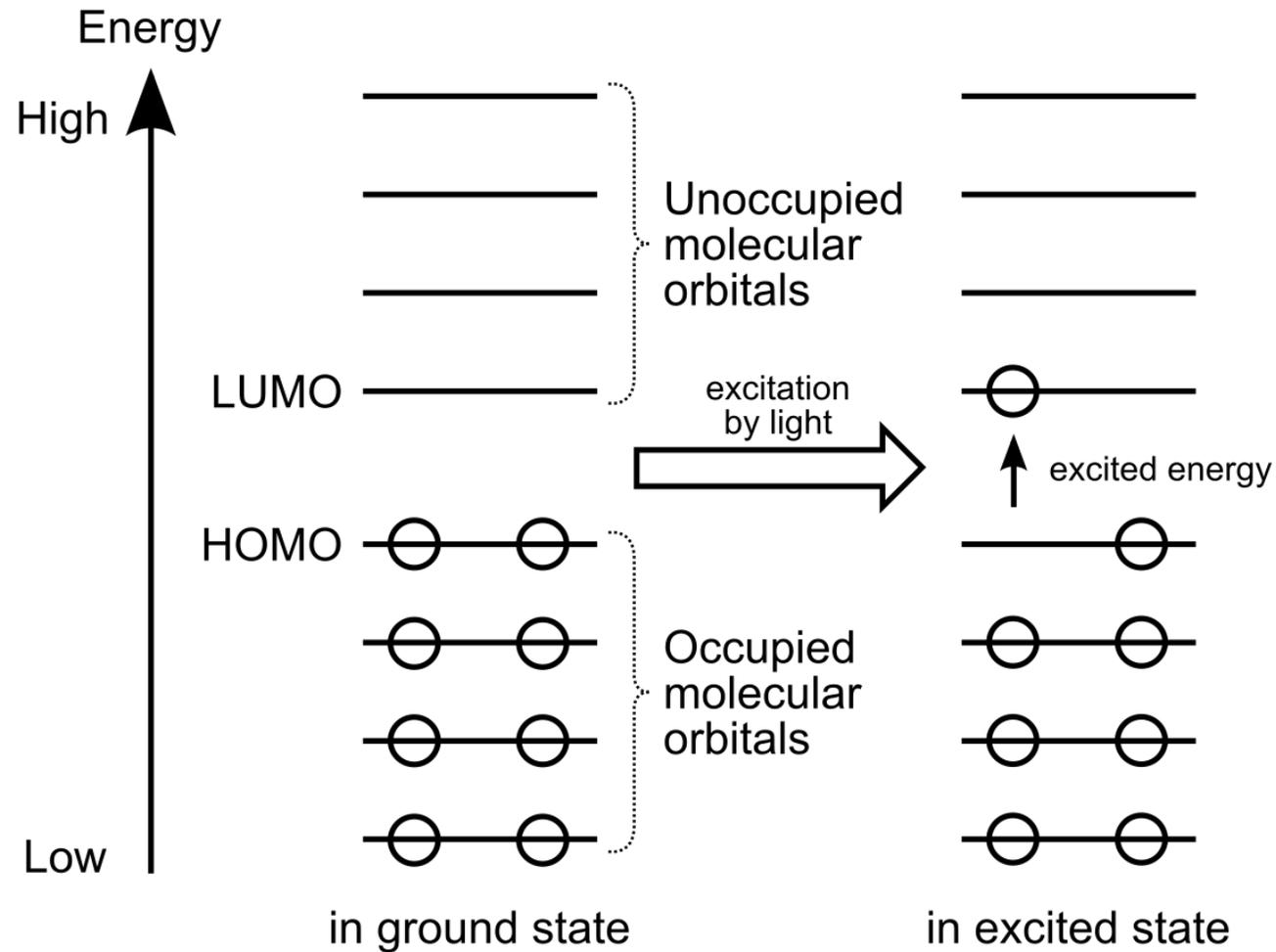
TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

A TOM prevê a existência dos orbitais HOMO (Orbital molecular ocupado de mais alta energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) são muito importantes para descrever propriedades



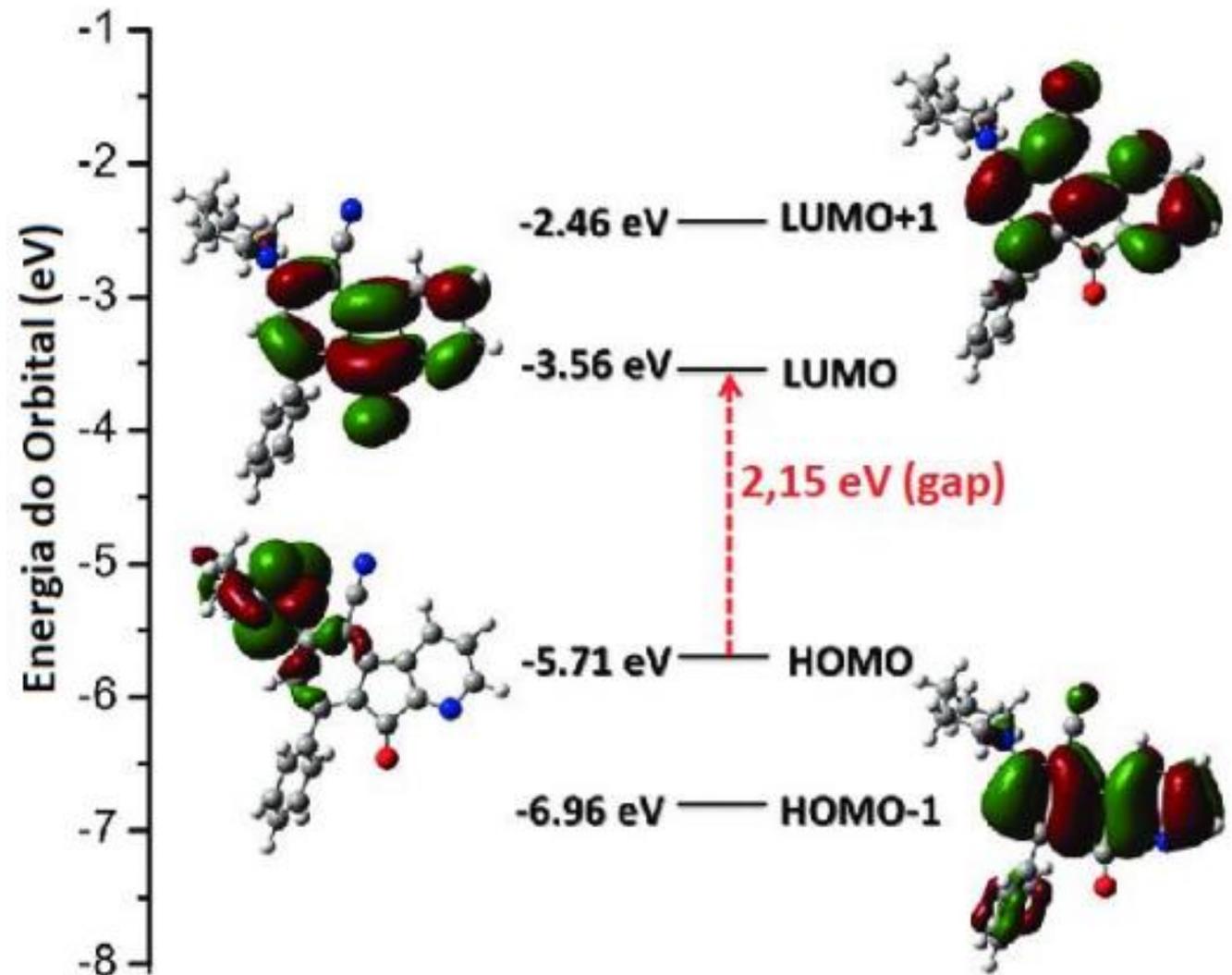
TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

Os orbitais HOMO e LUMO são muito importantes para descrever propriedades



TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

Os orbitais de fronteira são referência para os outros orbitais. Os orbitais ocupados menos energéticos que o HOMO são chamados de HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, etc. Os orbitais desocupados mais energéticos que o LUMO são chamados de LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, etc.



PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular energias dos orbitais moleculares da água e visualização de suas superfícies

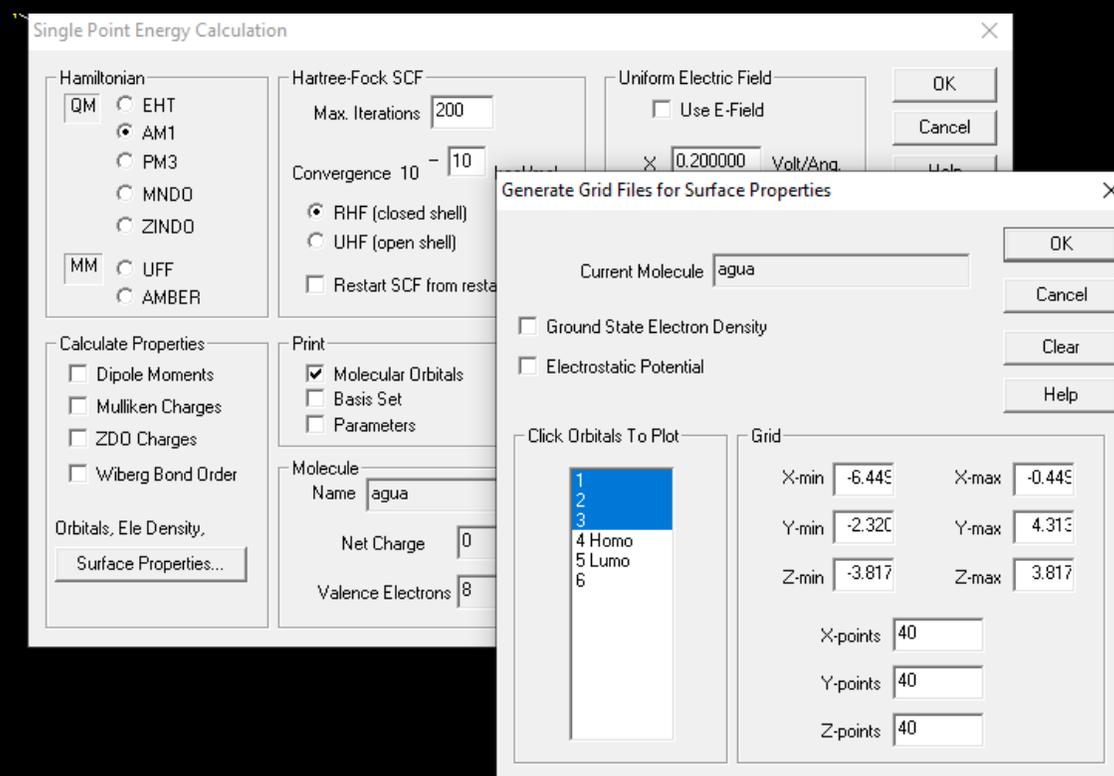
1- Abra o ArgusLab;

2- Construa a molécula de água (selecione Oxigênio Tetragonal) → Ctrl+H para adicionar hidrogênios (ou fazer manualmente)

3 – Optimização rápida de geometria (Ctrl+G);

4 – Calculation >> Energy (ou alt+E)

5 – Selecione H: AM1; Print Molecular Orbitals e vá em Surface Proprieties >> Marque todos os orbitais >> start



PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular energias dos orbitais moleculares da água e visualização de suas superfícies

6 – Vá em surfaces >> Make Surface >> Clique em RHF MOs (vai abrir os orbitais calculados);

7 – Arraste com o cursor, segurando o botão esquerdo, os orbitais calculados até o espaço “Grid”. Opcional: Nomear os orbitais >> Create (para criar as superfícies)

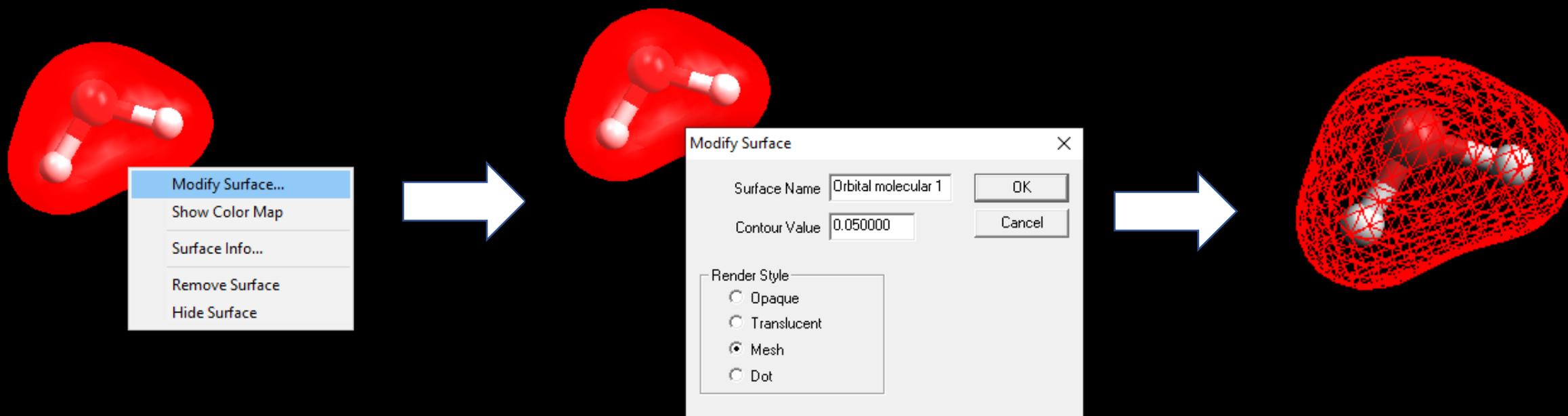
8 – Toggle Display >> OK (irá criar a superfície)

The image illustrates the process of creating a surface from a grid in a software interface. It shows two panels of the 'Create and Edit Surfaces' dialog box. The left panel, 'Current Grid Files', lists 'RHF MOs' and 'UHF Alpha Spin MOs'. The right panel, 'Currently Defined Surfaces', shows a tree view with folders for 'Simple', 'Difference', 'Mapped', and 'Mapped Difference'. The 'Simple' folder is selected, and a new surface named 'Orbital molecular 1' is being created. The 'Simple Surface' configuration is shown in the center, with 'Grid' set to 'agua RHF MO: 1', 'Surface Name' set to 'Simple Surface', 'Contour Value' set to '0.0500', and 'Render Mode' set to 'opaque'. The 'Colors' section shows a blue box for 'positive' and a red box for 'negative'. The 'Create >>' button is highlighted. A large white arrow points from the left panel to the right panel, and another large white arrow points from the right panel to a 3D visualization of a water molecule with a red surface representing the orbital.

PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular energias dos orbitais moleculares da água e visualização de suas superfícies

Para alterar a visualização e/ou mudar cor, remover superfície, esconcer superfície ou ver informações, clique com o botão direito em cima da molécula



PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular energias dos orbitais moleculares da água e visualização de suas superfícies
Para visualizar as energia dos MOs vá no arquivo e o abra com o bloco de notas ou vá até o diretório



Energias dos orbitais moleculares da água em Hartree

```
SCF eigenvalues (au) eigenvectors
*****

MO number ->          1          2          3          4          5

Eigenvalues ->    -1.296611  -0.643236  -0.539256  -0.452566  0.139633

1  O 2S           -0.912625  0.000000  -0.332260  0.000000  -0.238157
1  O 2Px           0.000000  -0.000000  -0.000000  -1.000000  0.000000
1  O 2Py           0.138692  0.000000  -0.799682  0.000000  0.584186
1  O 2Pz          -0.000000  0.771128  0.000000  -0.000000  0.000000
2  H 1S          -0.271919  0.450201  0.353633  -0.000000  0.548638
3  H 1S          -0.271919  -0.450201  0.353633  0.000000  0.548638

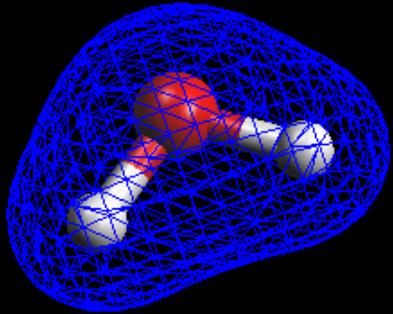
MO number ->          6

Eigenvalues ->    0.205297

1  O 2S          -0.000000
1  O 2Px           0.000000
1  O 2Py           0.000000
1  O 2Pz          -0.636681
2  H 1S           0.545270
3  H 1S          -0.545270
```

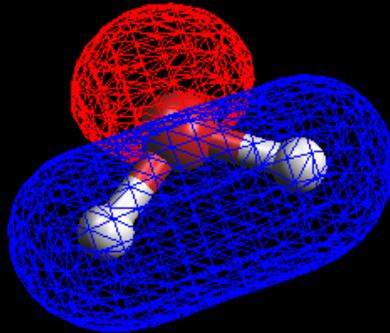
ORBITAIS MOLECULARES DA ÁGUA

MO 1
 E_{ψ_1} : -35,28 eV



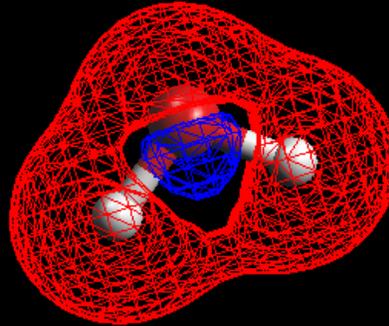
Ligante

MO 3
 E_{ψ_3} : -14,67 eV



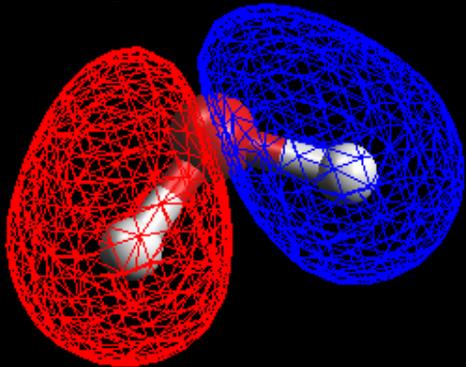
Ligante

MO 5 (LUMO)
 $E_{\psi^*_5}$: 3,80 eV



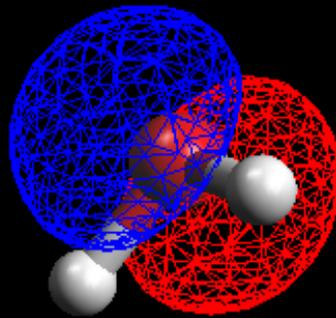
Antiligante

MO 2
 E_{ψ_2} : -17,50 eV



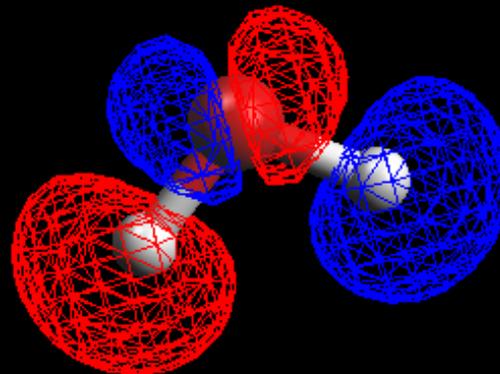
Ligante

MO 4 (HOMO)
 E_{ψ_4} : -12,31 eV

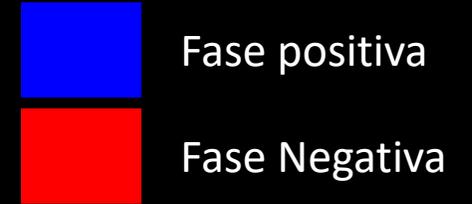


Ligante

MO 6
 $E_{\psi^*_6}$: 5,59 eV



Antiligante

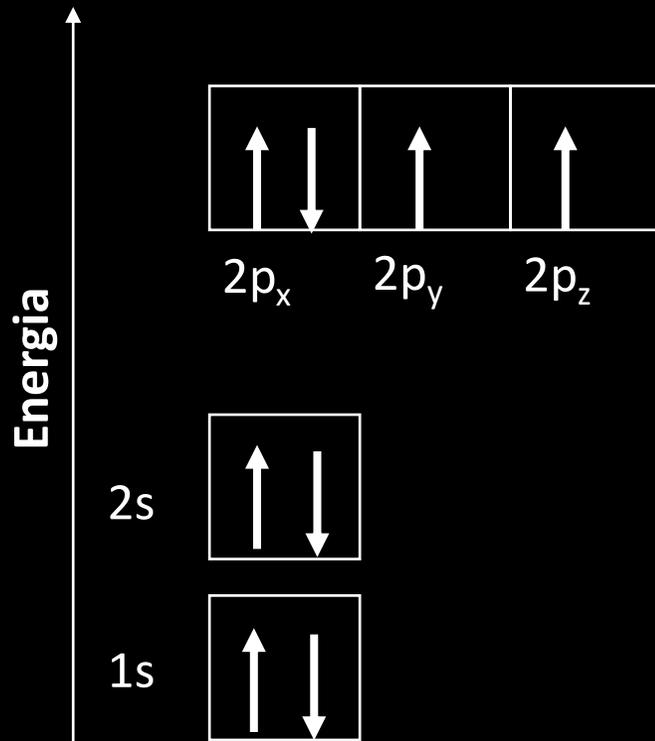


Os orbitais com energias menores que 0eV são chamados de Ligantes e os com energia maior que 0eV são os antiligantes.

A TOM descreve os elétrons não em ligações individuais, mas sim, como participantes de toda molécula. Assim, os orbitais são chamados de deslocalizados.

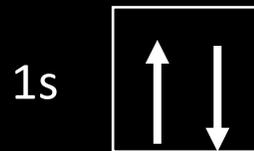
O QUE É UM LABORATÓRIO?

Distribuição eletrônica do oxigênio

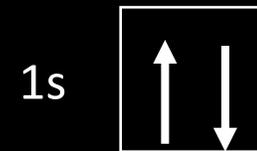


Oxigênio (O)

Na formação da molécula de ocorre a combinação linear de 7 orbitais atômicos (5 do oxigênio: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) e 2 orbitais 1s dos 2 hidrogênios. Segundo método CLOA (Combinação Linear de Orbitais Atômicos), o número de orbitais atômicos combinados é igual ao número de orbitais moleculares formados. Assim, são gerados 7 orbitais moleculares.

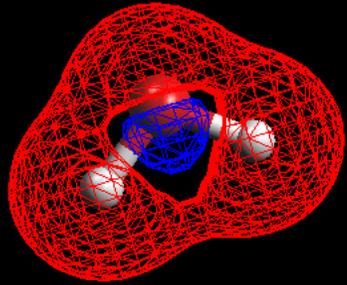


Hidrogênio 1 (H')

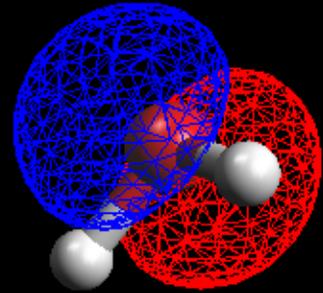


Hidrogênio 2 (H'')

O QUE É UM LABORATÓRIO?



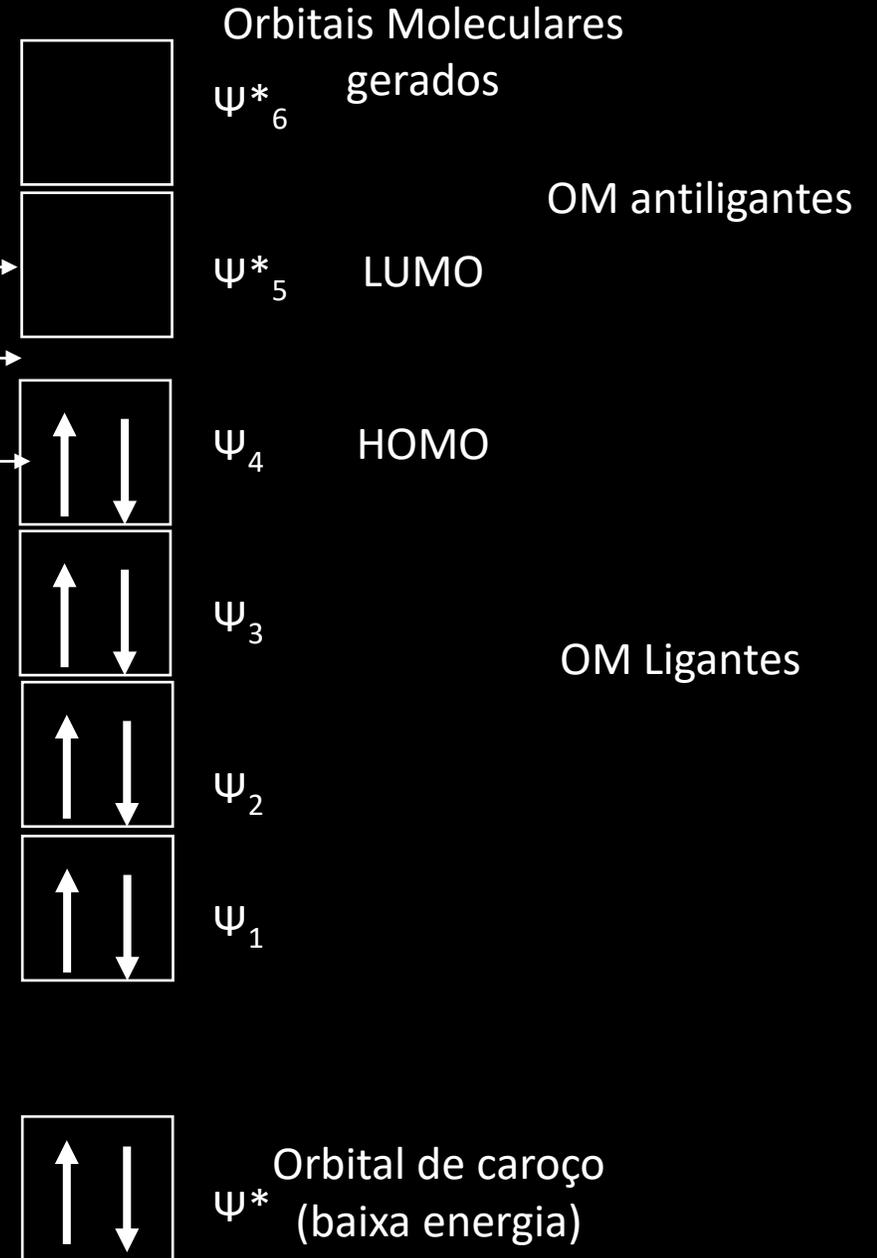
Energia aproximada para a afinidade eletrônica



Energia aproximada para o potencial de ionização

Gap HOMO-LUMO
(Importante
descriptor químico)

Todos os elétrons da água estão nos orbitais ligantes e isto é um dos fatores que explicam sua alta estabilidade



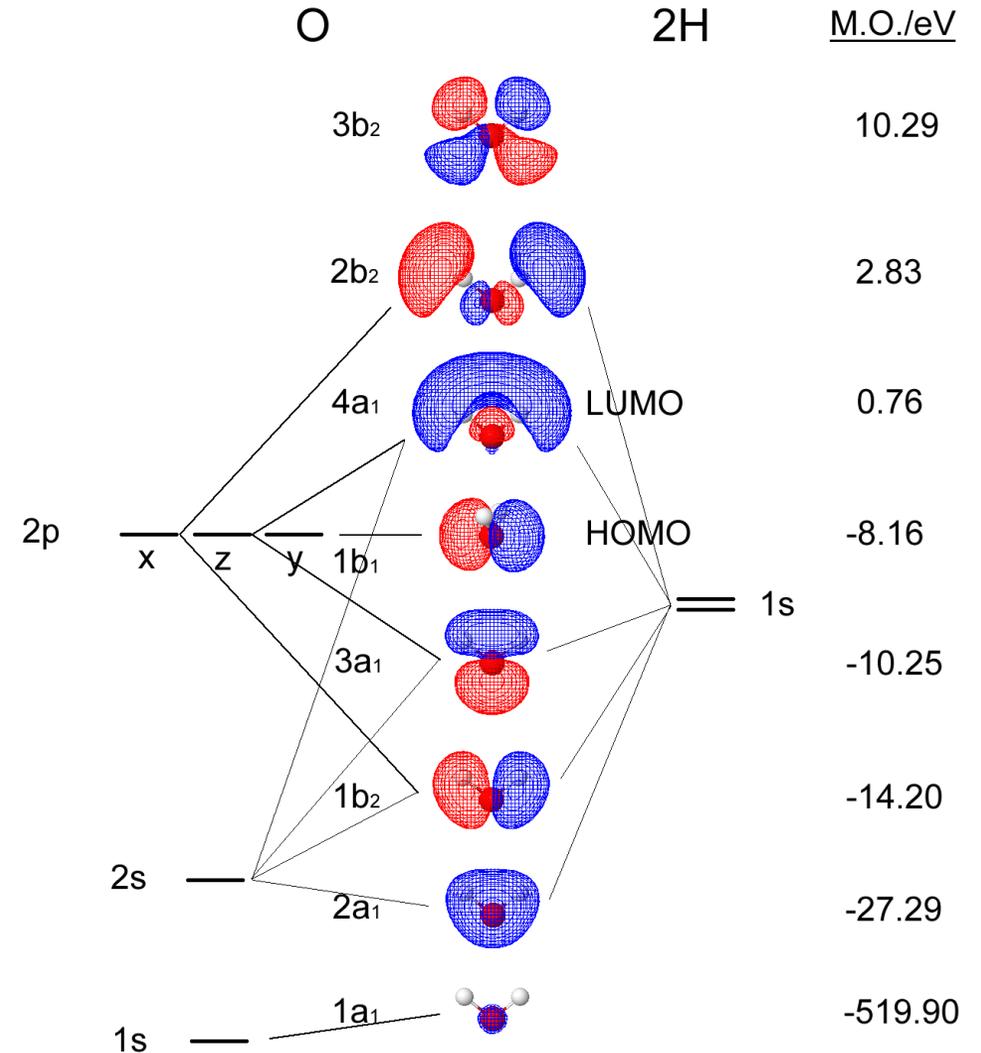
TOM: CLOA NA MOLÉCULA H2O

SCF eigenvalues (au) eigenvectors

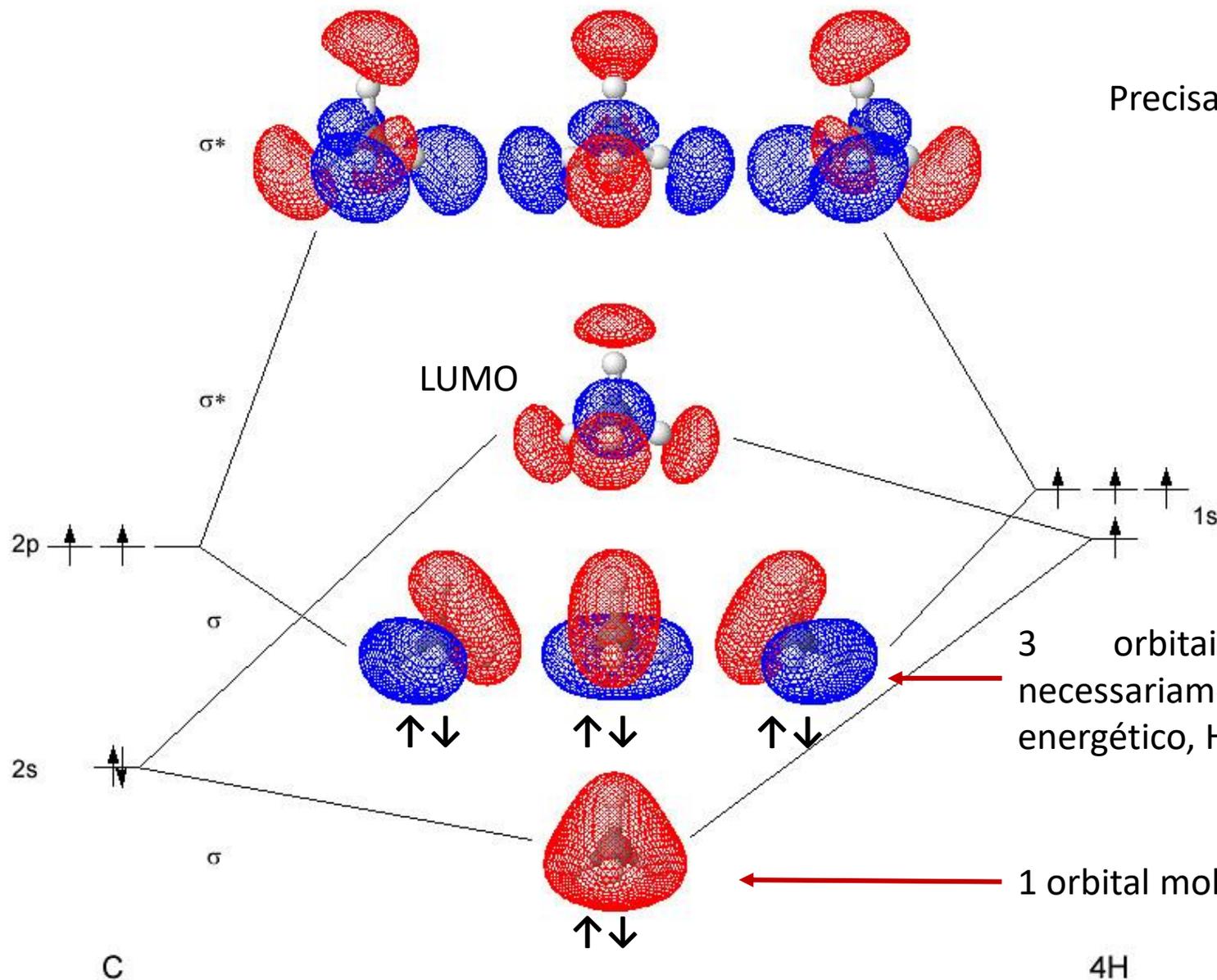
MO number ->	1	2	3	4	5	6
Eigenvalues ->	-1.296621	-0.643247	-0.539255	-0.452567	0.139637	0.205307
1 0 2S	0.912621	0.000000	-0.332265	0.000000	0.238166	0.000000
1 0 2Px	-0.000000	0.000000	-0.000000	-1.000000	-0.000000	0.000000
1 0 2Py	-0.138695	0.000000	-0.799686	0.000000	-0.584180	-0.000000
1 0 2Pz	-0.000000	0.771126	0.000000	0.000000	0.000000	-0.636682
2 H 1S	0.271925	0.450202	0.353626	-0.000000	-0.548640	0.545268
3 H 1S	0.271925	-0.450202	0.353626	-0.000000	-0.548640	-0.545268

Orbital de caroço da água é formado com alta contribuição do orbital atômico do oxigênio 1s. Este orbital pode ser desconsiderado devido a sua baixa energia, logo, pouco influencia as propriedades da água como reatividade.

Molecular Orbitals for Water



ESTUDO DE CASO VIA TOM: METANO (CH₄)



Precisa obedecer princípio da exclusão de Pauli

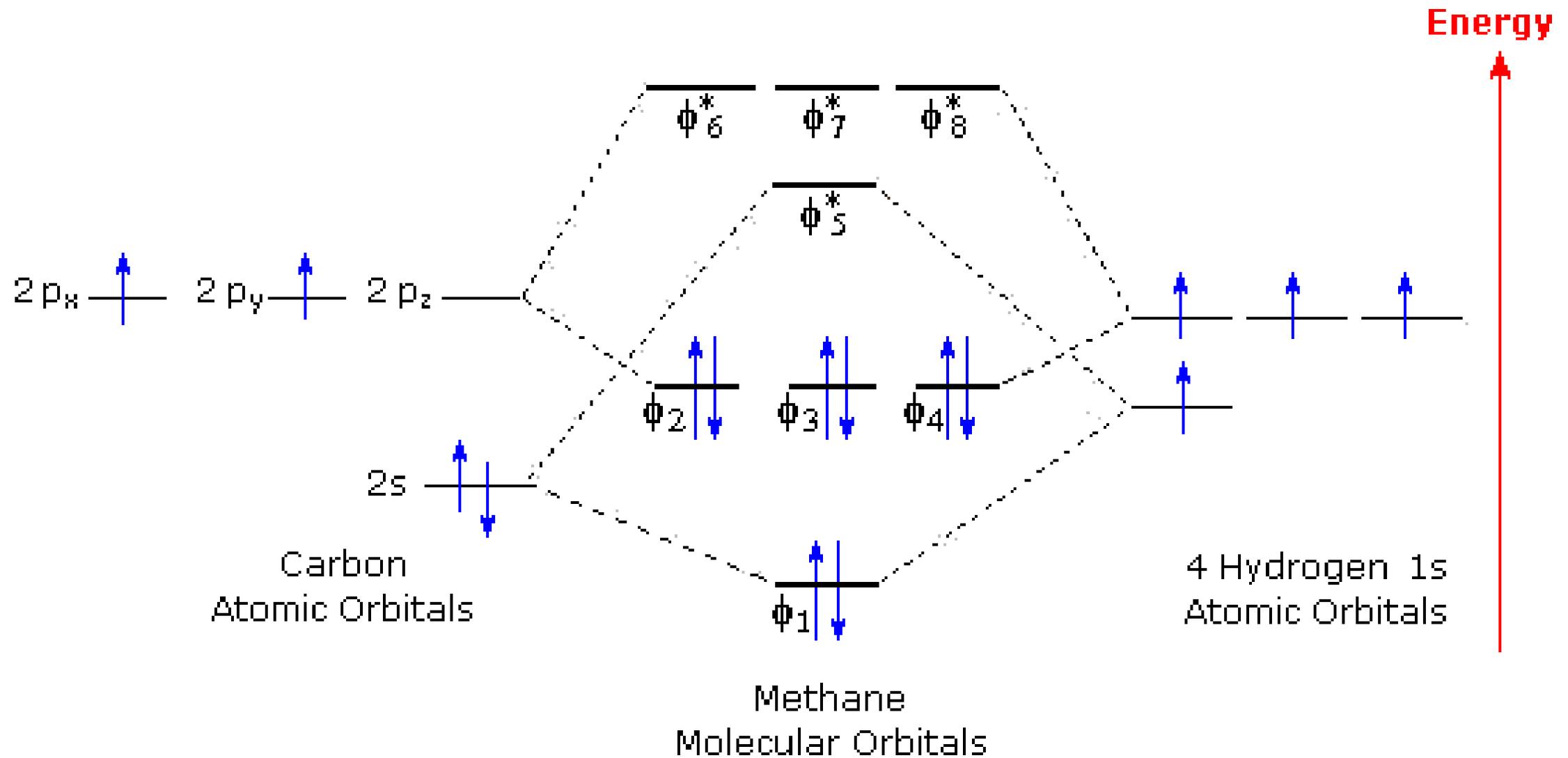
cada OM pode ser ocupado por até dois elétrons. –

Se dois elétrons estão presentes, então seus spins devem estar emparelhados (↑↓).

3 orbitais moleculares deslocalizados (dois necessariamente degenerados e um levemente mais energético, HOMO) – Todos com simetria t_2

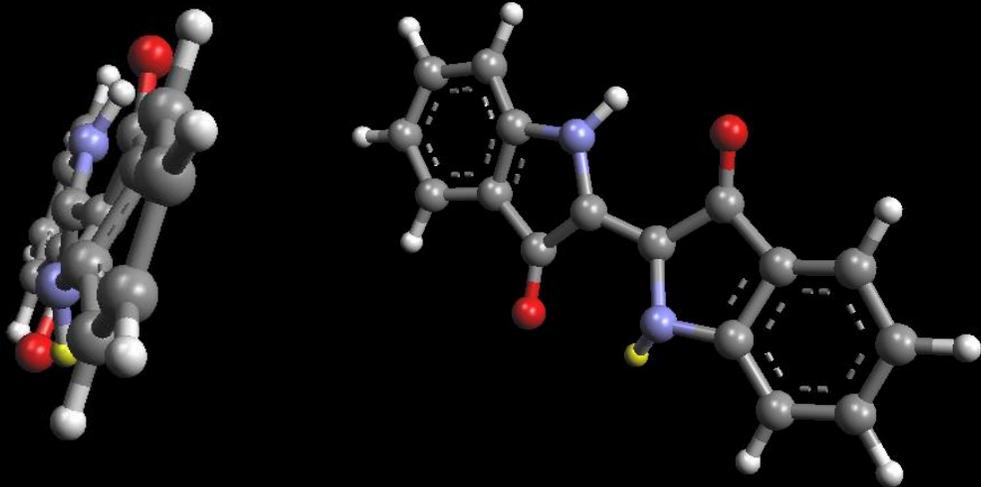
1 orbital molecular deslocalizado (simetria a_1)

ESTUDO DE CASO VIA TOM: METANO (CH₄)



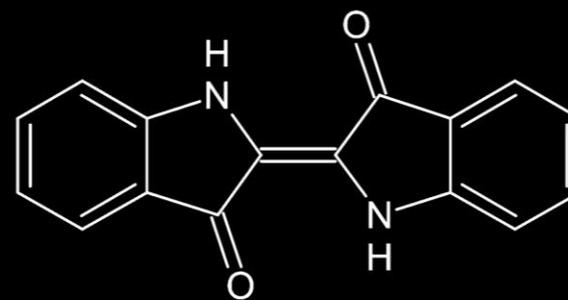
PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular a energia de excitação HOMO \rightarrow LUMO (gap) para o corante índigo (anil), isto é, a energia de um fóton necessária para a promoção eletrônica. Com esta energia, prever a coloração observada do corante. (Nota: vamos fazer os cálculos com baixo nível da teoria, assim, os valores não serão tão exatos.)



Molécula plana, com 22 elétrons pi e fluxo não interrompido de elétrons = Aromática

Esse corante é muito utilizado na pigmentação do tecido jeans



Corante índigo

O corante índigo original e natural era obtido do processamento das folhas da planta *Indigofera tinctoria*.

Se você olhar para a planta não verá o forte azul característico do índigo.

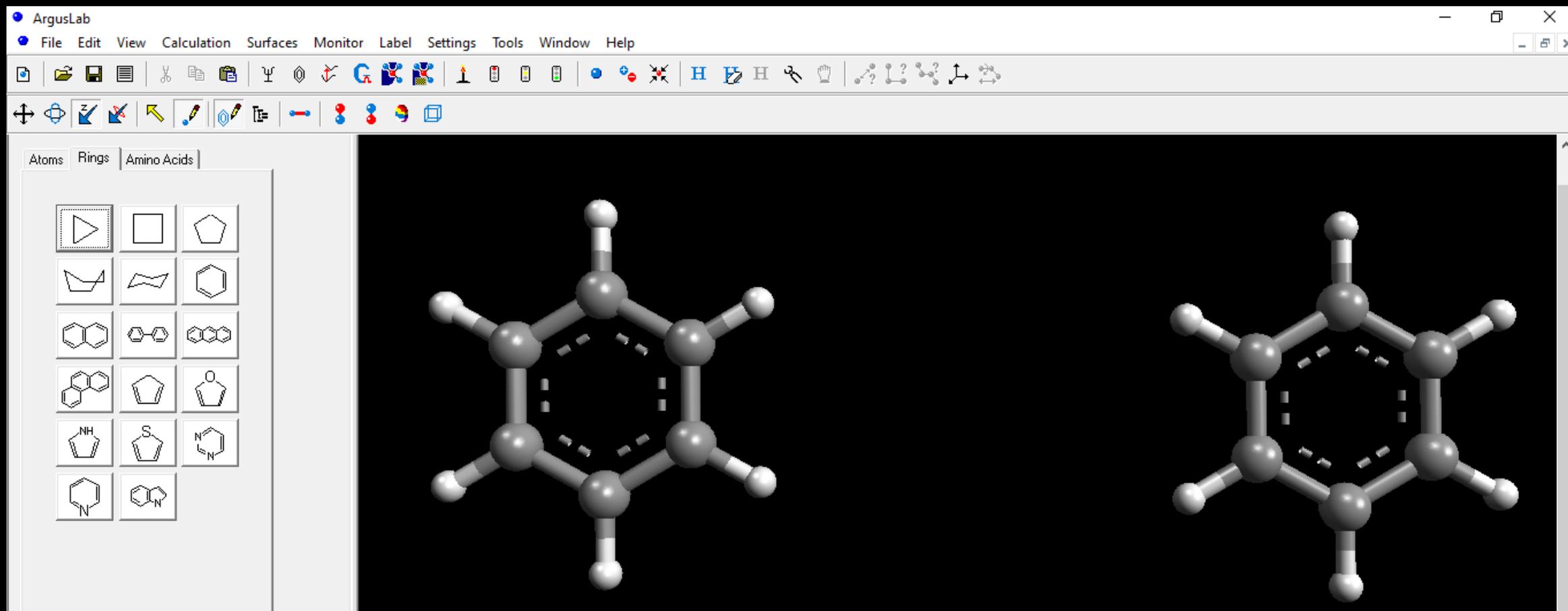
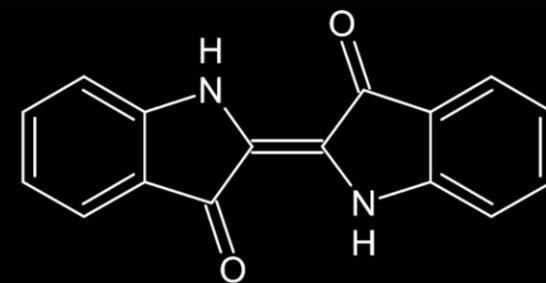
Para se chegar ao corante é necessário colocar as folhas de molho em água e deixar a mistura fermentar, o resultado é então misturado com algo alcalino, podendo conter KOH ou NaOH.

Desde os idos de 1897 o corante passou a ser produzido em grandes quantidades de maneira artificial, deixando a fermentação de plantas como uma técnica artesanal

PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular a energia de excitação HOMO \rightarrow LUMO (gap) para o corante índigo e prever a sua cor

1 – Construir molécula: selecionar dois bezenos e colocar um ao lado do outro

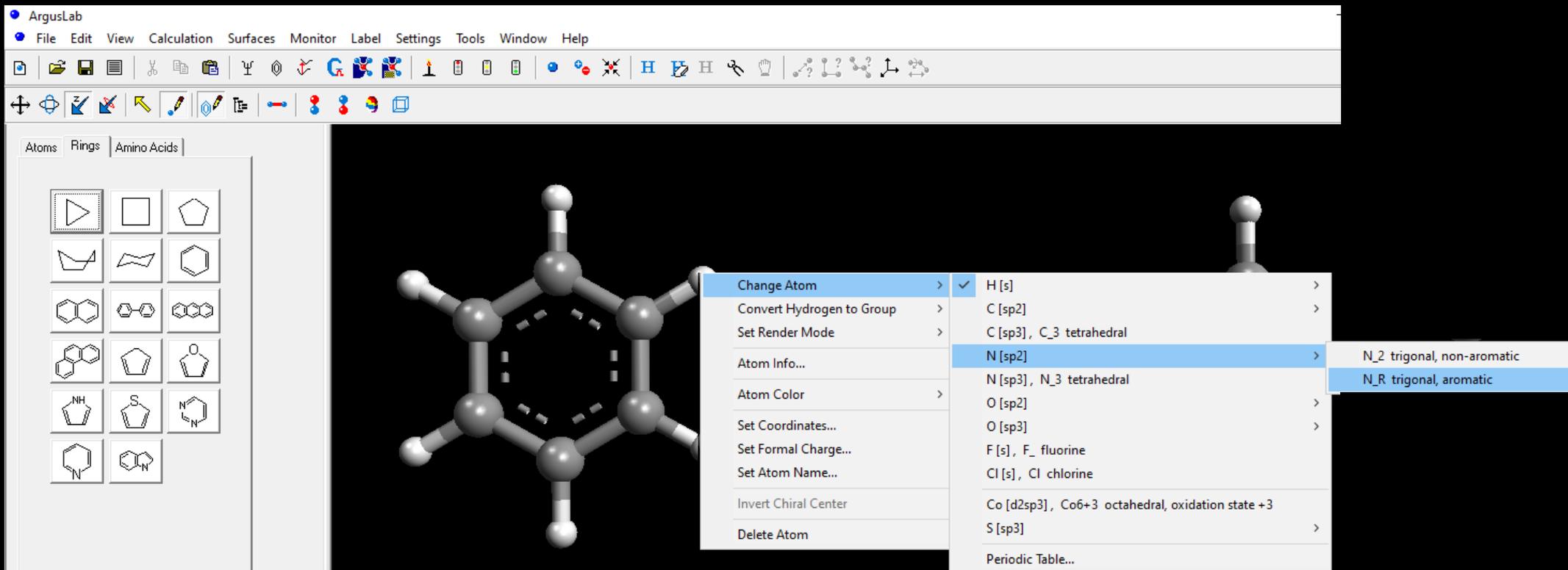
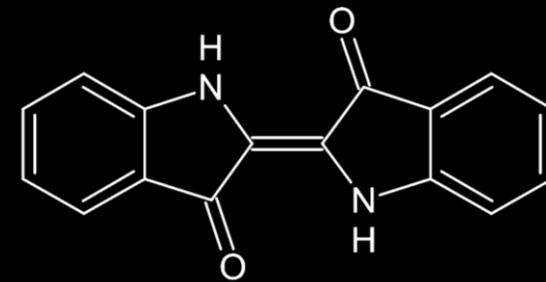


PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular a energia de excitação HOMO \rightarrow LUMO (gap) para o corante índigo e prever a sua cor

1 – Construir molécula: selecionar dois bezenos e colocar um ao lado do outro

2 – Com o botão  e clicando com o botão direito do mouse, change atom >> adicionar carbonos sp^2 aromático e nitrogênio sp^2 aromático (todos os átomos são aromático)



ArgusLab

File Edit View Calculation Surfaces Monitor Label Settings Tools Window Help

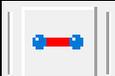
Atoms Rings Amino Acids

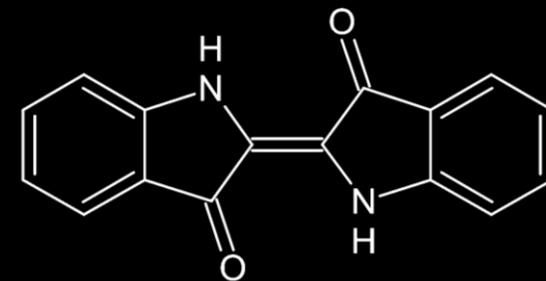
- Change Atom > H [s] >
- Convert Hydrogen to Group > C [sp2] >
- Set Render Mode > C [sp3], C_3 tetrahedral >
- Atom Info... > N [sp2] > N_2 trigonal, non-aromatic
- Atom Color > N [sp3], N_3 tetrahedral > N_R trigonal, aromatic
- Set Coordinates... > O [sp2] >
- Set Formal Charge... > O [sp3] >
- Set Atom Name... > F [s], F_ fluorine >
- Invert Chiral Center > Cl [s], Cl chlorine >
- Delete Atom > Co [d2sp3], Co6+3 octahedral, oxidation state +3 >
- Periodic Table... > S [sp3] >

PRÁTICA COMPUTACIONAL

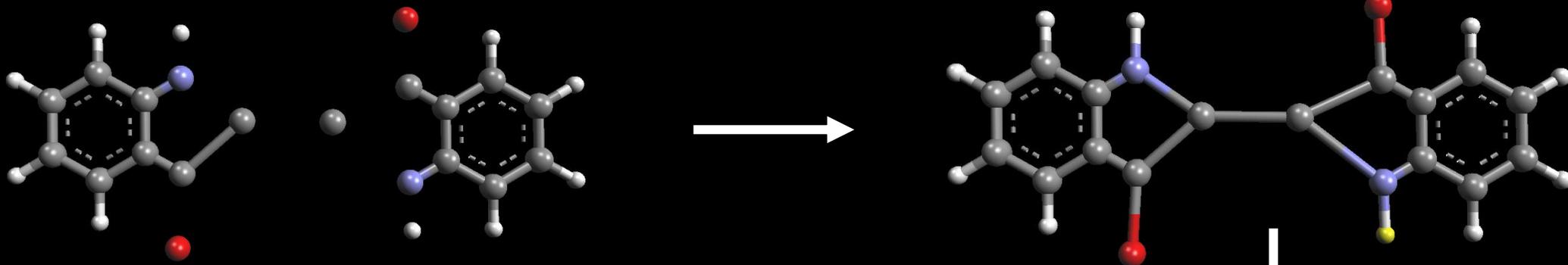
Calcular a energia de excitação HOMO \rightarrow LUMO (gap) para o corante índigo e prever a sua cor

3 – Adicionar carbonos e oxigênios sp^2 à estrutura e hidrogênio s;

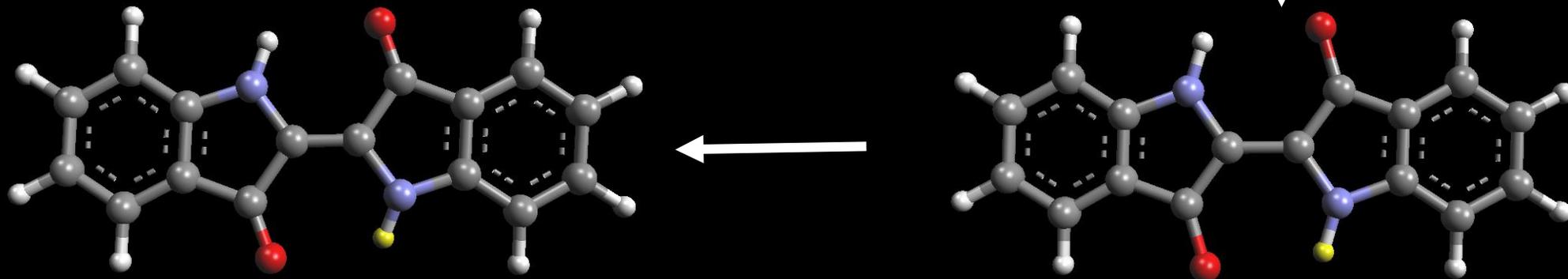
4 – formar ligações com o botão 



5- Optimização rápida da estrutura Ctrl+G (Mecânica molecular) >> salvar projeto como “índigo”



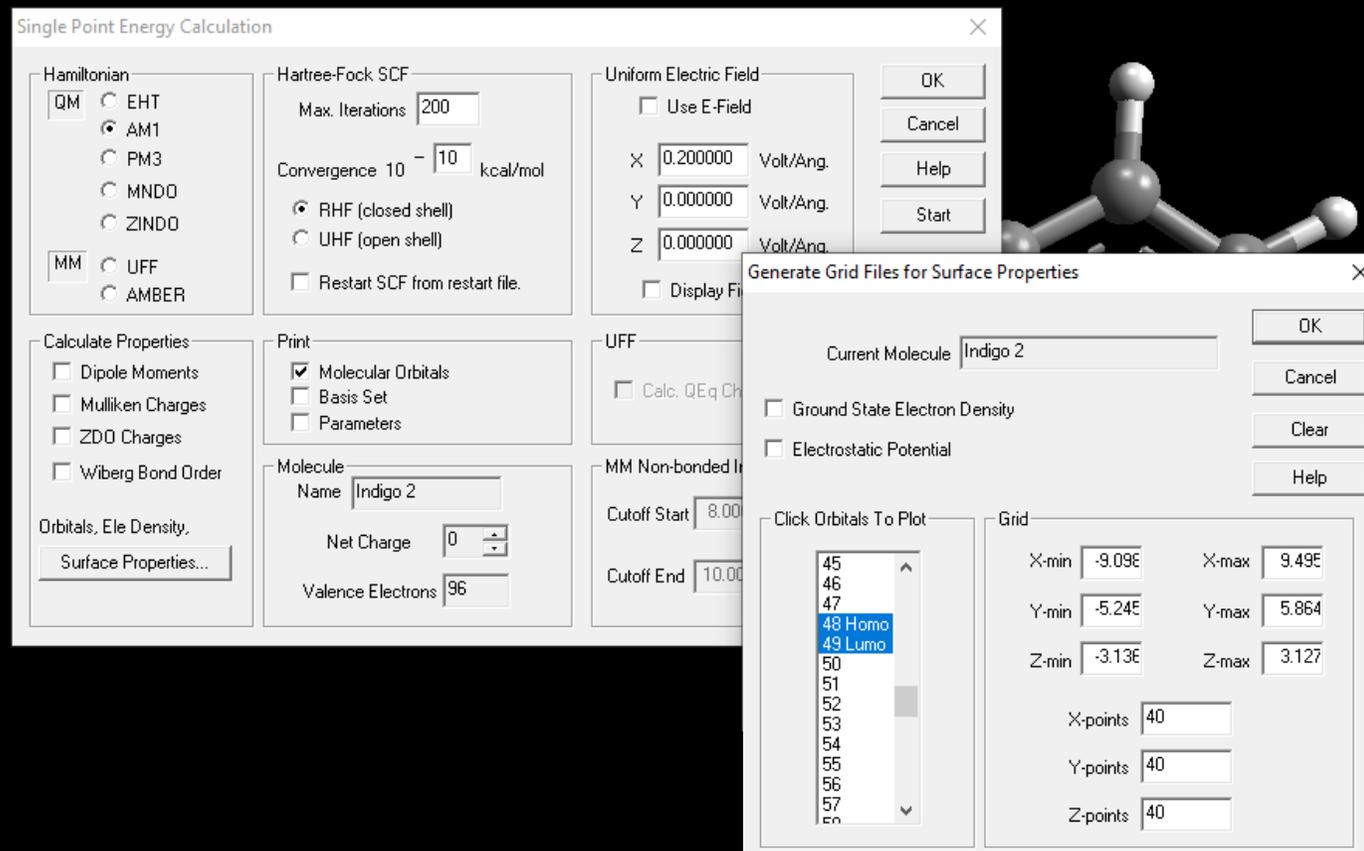
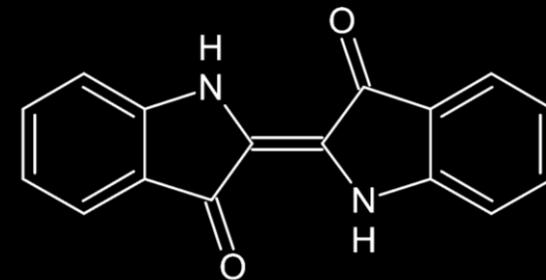
6- Otimização de geometria completa. Selecionar calculation > Optimize Geometry (ou Alt+O). Selecionar Hamiltoniano AM1 (semiempírico)



PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular a energia de excitação HOMO → LUMO (gap) para o corante índigo e prever a sua cor

7 – Calculation >> Energy >> PM3, print molecular orbitals, Surface properties >> Selecionar HOMO e LUMO (formação dos contornos dos orbitais) >> OK >> Start

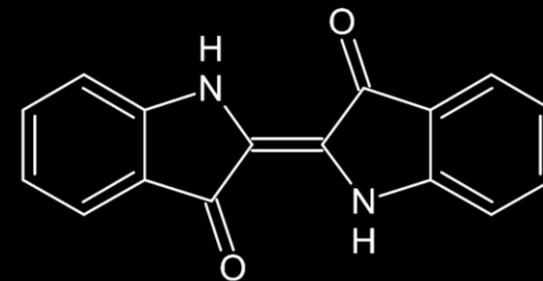


The screenshot displays two overlapping dialog boxes from the Gaussian software interface. The background window is titled "Single Point Energy Calculation" and shows the "Hamiltonian" section with "QM" selected and "AM1" chosen. The "Hartree-Fock SCF" section has "Max. Iterations" set to 200 and "Convergence" to 10⁻¹⁰ kcal/mol. The "Print" section has "Molecular Orbitals" checked. The "Molecule" section shows the name "Indigo 2" and "Valence Electrons" as 96. The "Calculate Properties" section has "Surface Properties..." selected. The foreground window is titled "Generate Grid Files for Surface Properties" and shows the "Current Molecule" as "Indigo 2". The "Click Orbitals To Plot" list has "48 Homo" and "49 LUMO" selected. The "Grid" section shows X-min: -9.09E, X-max: 9.49E, Y-min: -5.24E, Y-max: 5.864, Z-min: -3.13E, Z-max: 3.127, and X-points, Y-points, and Z-points all set to 40.

PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular a energia de excitação HOMO → LUMO (gap) para o corante índigo e prever a sua cor

8 – Abrir diretório de cálculos

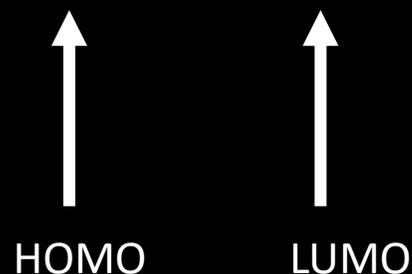


MO number ->	46	47	48	49	50
Eigenvalues ->	-0.370044	-0.332039	-0.290666	-0.053454	-0.014909

Gap = LUMO – HOMO

Gap = (-0,053) – (-0,291) Hartree

Gap = 0,238 Hartree (ou 625kJ.mol⁻¹)



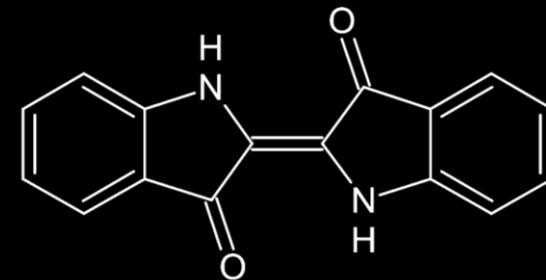
Discussão: Tanto o HOMO, quanto o LUMO são orbitais com energia menor que 0eV, logo, são ambos ligantes. No estado fundamental todos os elétrons estão em MOs ligantes. Inclusive LUMO+1 (MO 50) ainda é ligante, apenas LUMO+2 (MO 51) é antiligante, o que expressa a alta estabilidade dessa molécula.

Um fóton precisa ter a energia mínima de 0,238 Hartree para promover a excitação mais simples da molécula (um elétron do HOMO para o LUMO).

50	51
-0.014909	0.000160

PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular a energia de excitação HOMO -> LUMO (gap) para o corante índigo e prever a sua cor



O comprimento de onda desse fóton será dado pela equação de Plank (energia de absorção)

$$E = n \cdot h \cdot f \text{ (Energia = n fótons x const. Plank x frequência do fóton)}$$

$$E = n \cdot h \cdot c / \lambda \text{ (Energia = n fótons x const. Plank x vel. da luz / comprimento de onda)}$$

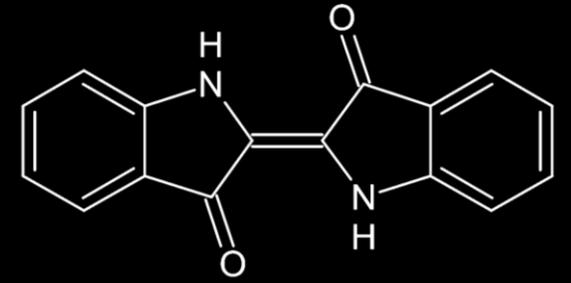
$$\lambda = n \cdot h \cdot c / E$$

$$\lambda = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol} \cdot 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 625 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda = 1,91 \cdot 10^{-7} \text{ m} \text{ ou } 191 \text{ nm}$$

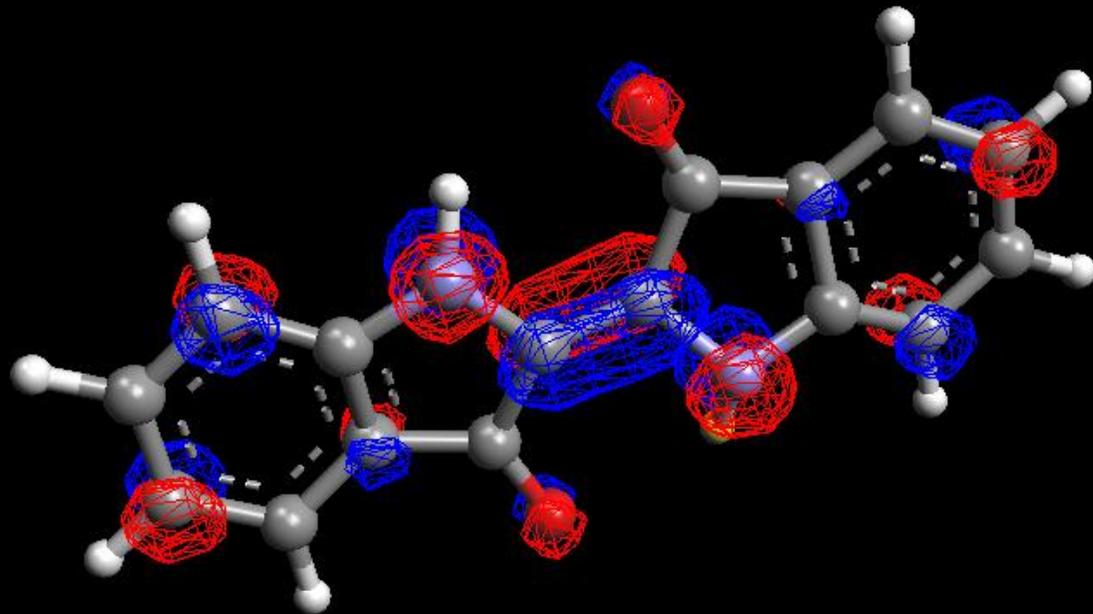
A molécula absorve fótons UV

PRÁTICA COMPUTACIONAL

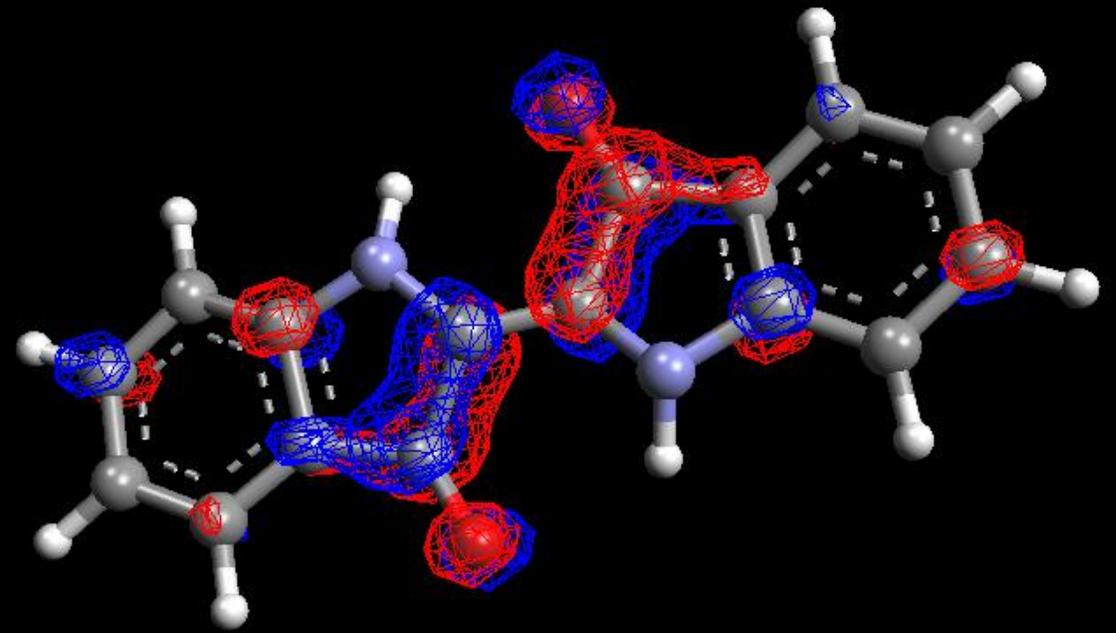


Visualização dos orbitais de fronteira

 Fase positiva
 Fase Negativa



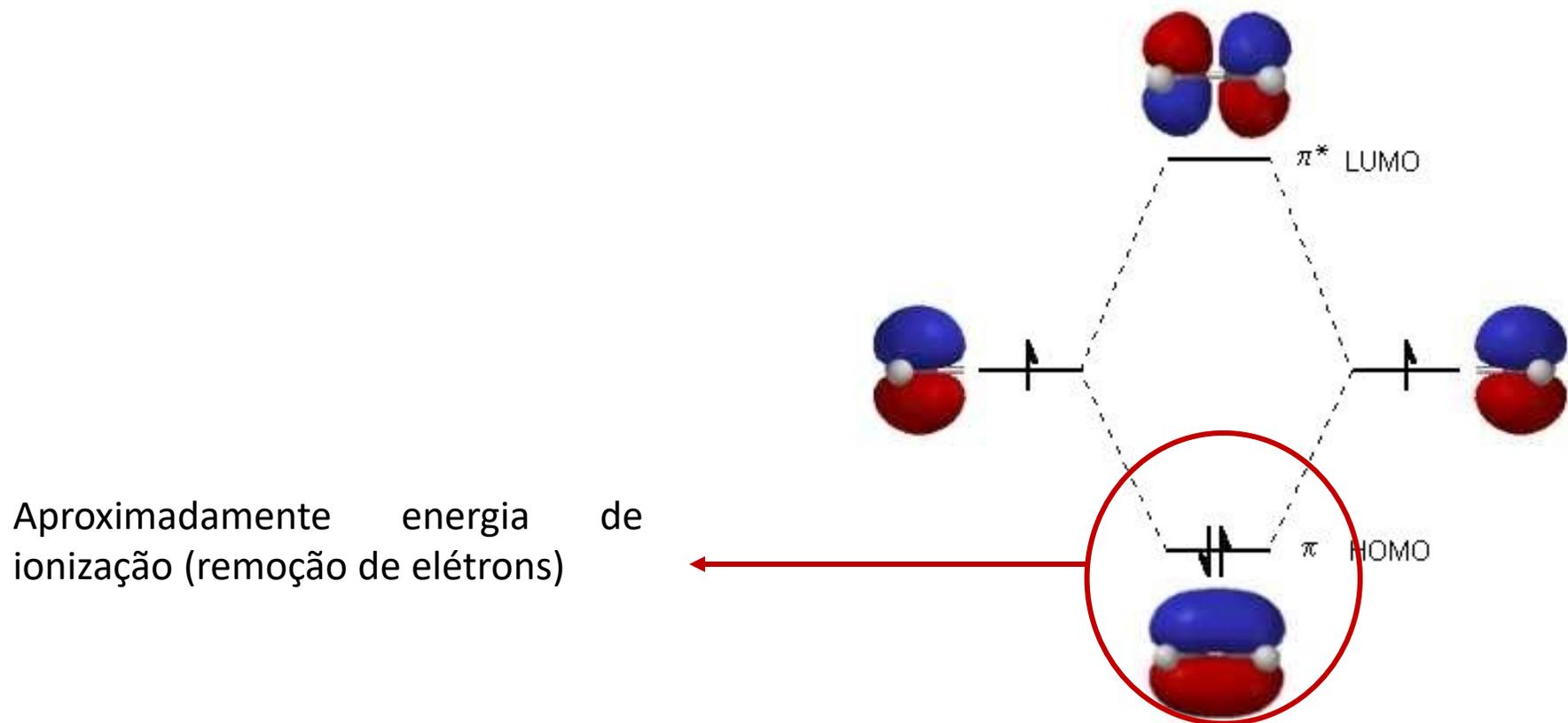
HOMO



LUMO

PROPRIEDADES DOS ORBITAIS DE FRONTEIRA

O orbital HOMO está relacionado ao elétrons mais energéticos de um sistema. Assim, a energia de ionização é, aproximadamente, igual à energia do HOMO.

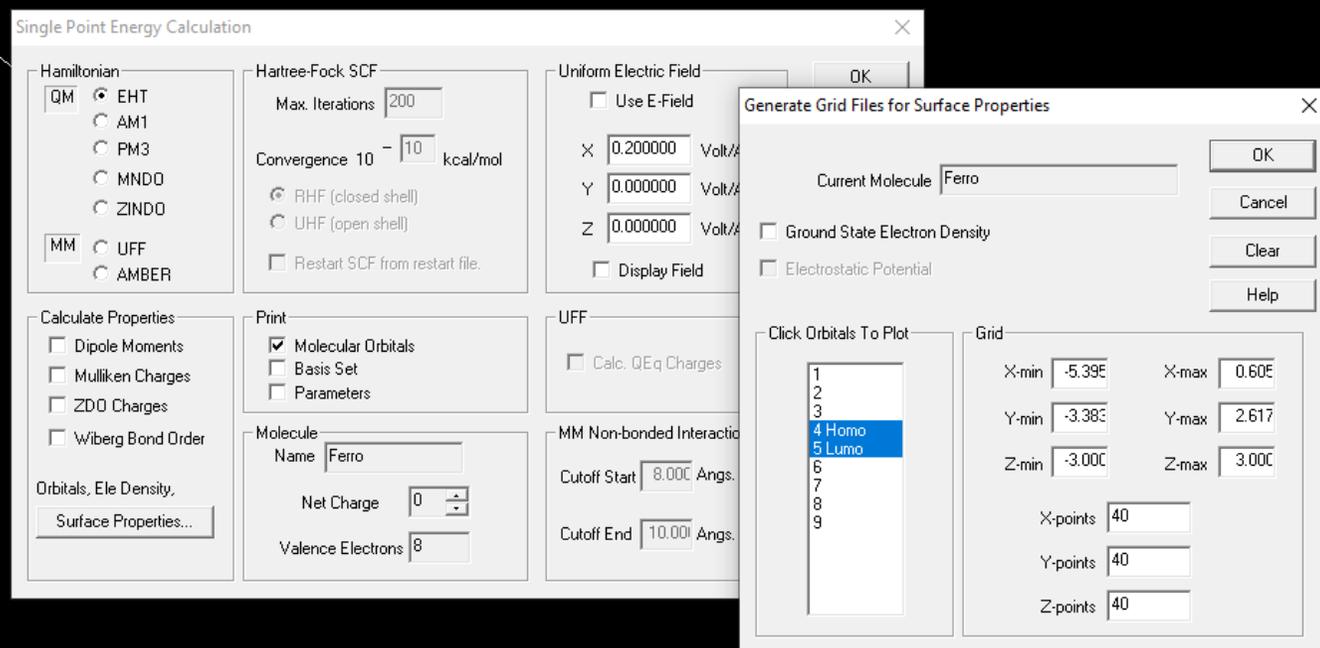


PROPRIEDADES DOS ORBITAIS DE FRONTEIRA

Calcular a primeira energia de ionização do ferro

1- Plotar ferro;

2 – Ajustar parâmetros: H=EHT, surface properties >> Marcar HOMO e LUMO >> Print Molecular Orbitals



PROPRIEDADES DOS ORBITAIS DE FRONTEIRA

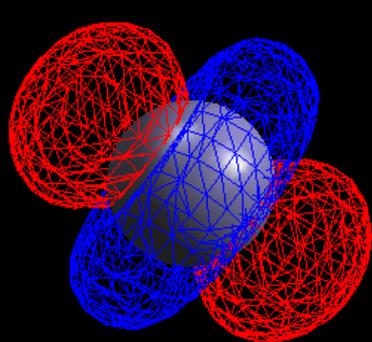
Calcular a primeira energia de ionização do ferro

1- Plotar ferro;

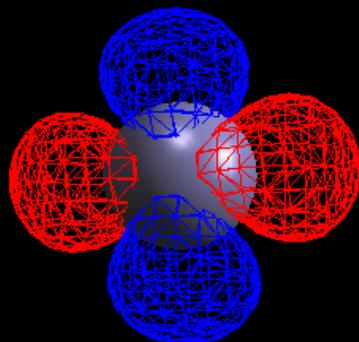
2 – Ajustar parâmetros: H=EHT, surface properties >> Marcar HOMO e LUMO >> Print Molecular Orbitals

HOMO: -0,3307 Hartree (-868,3 kJ/mol)

Valor experimental reportado para o 1º Potencial de ionização: 762,5 kJ/mol



HOMO



LUMO

Combinação dos orbitais atômicos mais externos: 3d, 4s, 4p (aproximação)

HOMO LUMO
↓ ↓

```
SCF eigenvalues (au) eigenvectors
*****
```

MO number ->	1	2	3	4	5
Eigenvalues ->	-0.330736	-0.330736	-0.330736	-0.330736	-0.330736
1 Fe 4S	-0.000000	0.000000	0.000000	-0.000000	0.000000
1 Fe 4Px	0.000000	0.000000	-0.000000	-0.000000	0.000000
1 Fe 4Py	-0.000000	-0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
1 Fe 4Pz	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000000	-0.000000
1 Fe 3D(x^2-y^2)	0.000000	-0.000000	-0.000000	0.000000	-1.000000
1 Fe 3Dz^2	0.000002	0.000003	0.000000	-1.000000	-0.000000
1 Fe 3Dxy	-0.943460	0.331411	0.007090	-0.000001	-0.000000
1 Fe 3Dxz	-0.331408	-0.943486	0.001620	-0.000003	0.000000
1 Fe 3Dyz	-0.007226	0.000821	-0.999974	-0.000000	0.000000

PROPRIEDADES DOS ORBITAIS DE FRONTEIRA

HOMO : Energia de ionização

LUMO: Afinidade eletrônica

Potencial químico

Dureza

Moleza

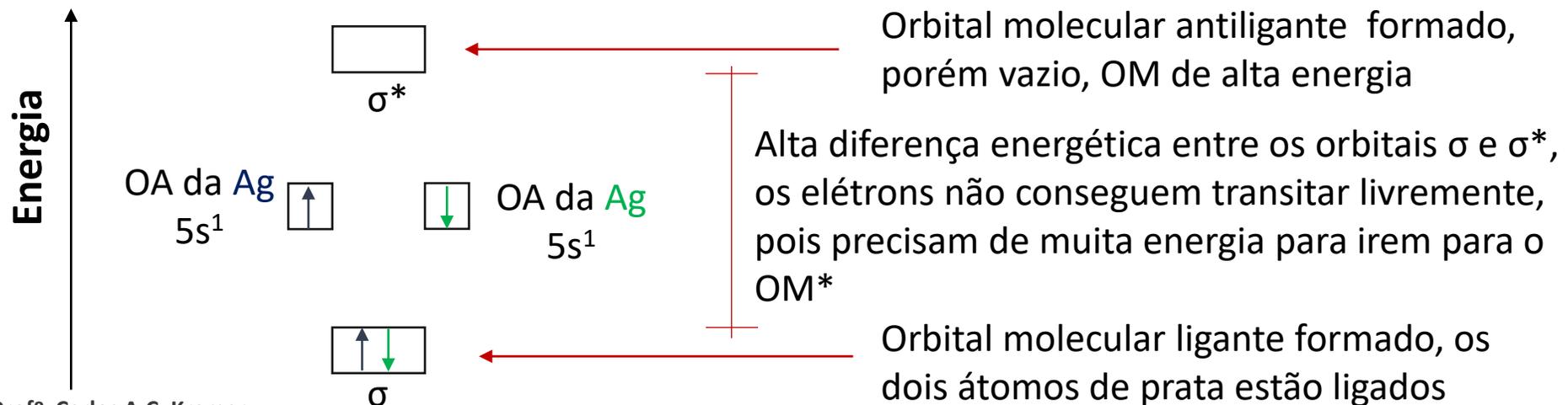
Eletrofilicidade

TEORIA DAS BANDAS

Esta teoria assume que para cada núcleo atômico metálico existam orbitais atômicos, que se combinam com outros núcleos metálicos formando um orbital molecular, este orbital molecular irá se combinar com outros orbitais atômicos formando uma rede de infinitas ligações metálicas

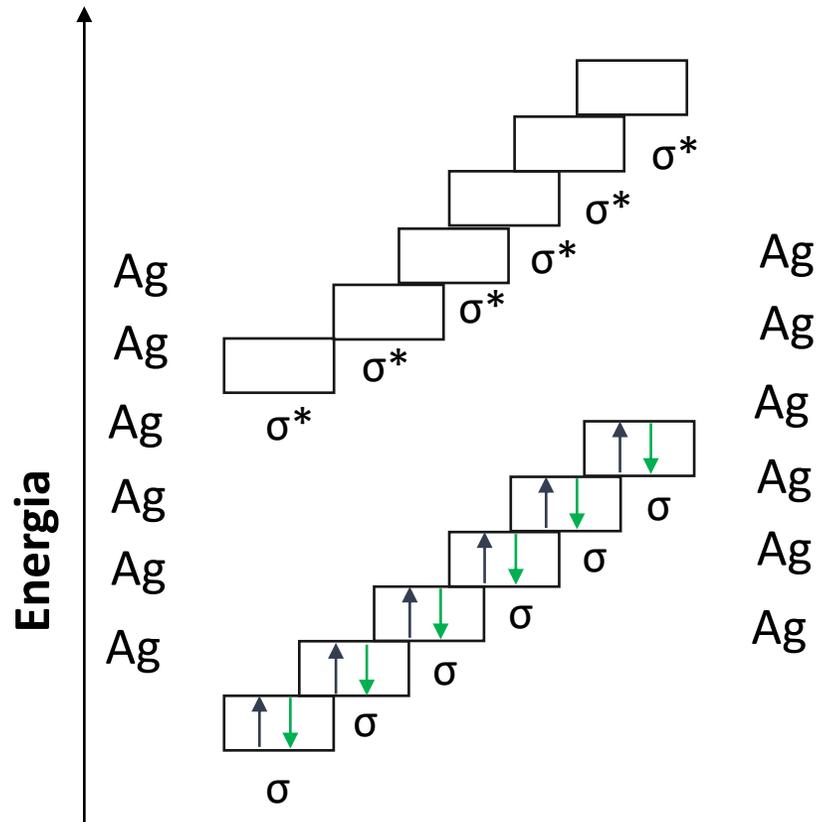


Vamos tomar como exemplo a combinação de átomos de prata, se combinando através de seus subníveis 5s



TEORIA DAS BANDAS

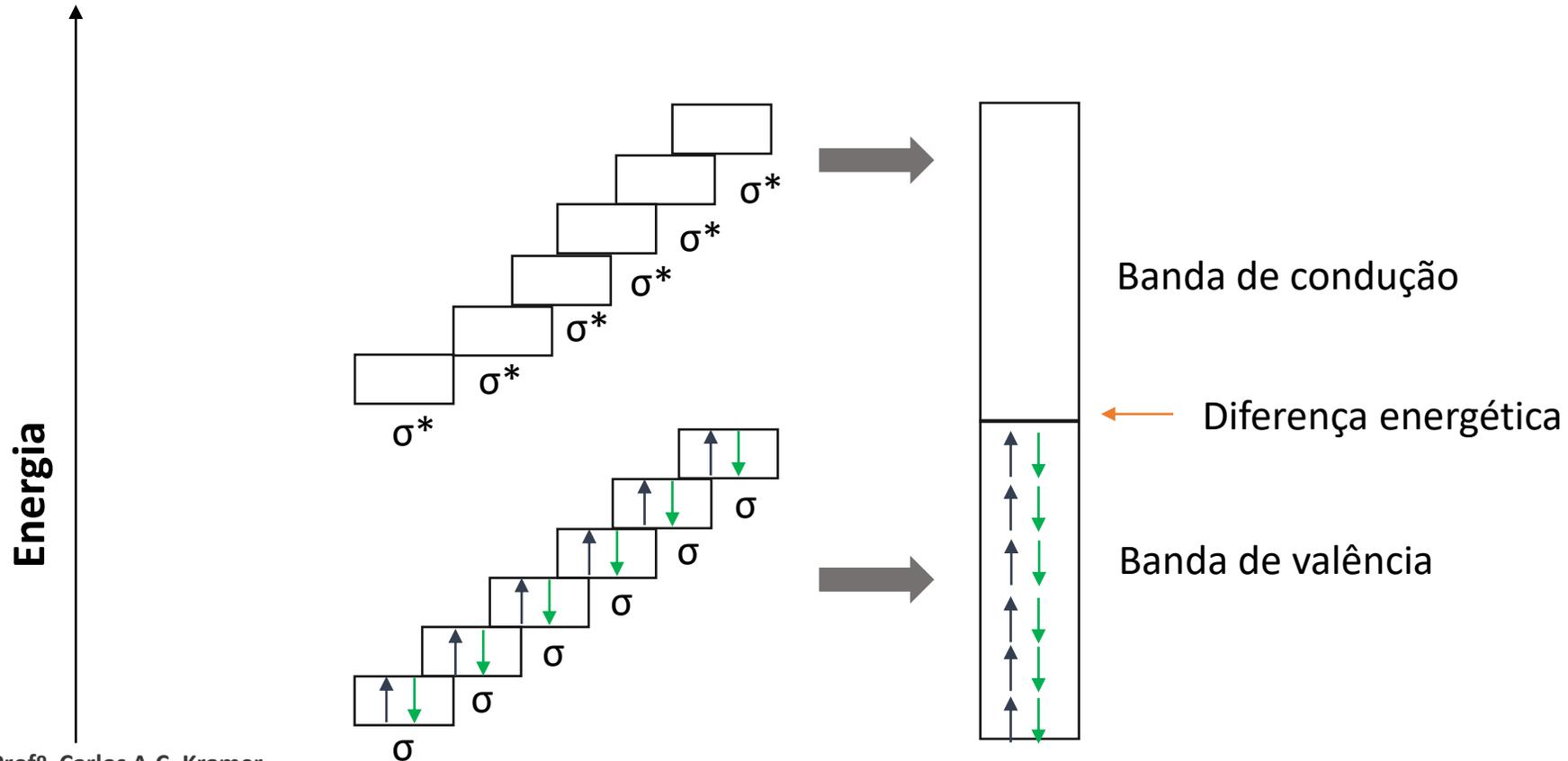
Aqui onde entra a teoria das bandas, a combinação de vários orbitais da prata geram inúmeros orbitais moleculares com energias levemente distintas (o conjunto é chamado de bandas). A fronteira entre a banda dos orbitais ligantes e ligante é mínima, praticamente nula, assim os elétrons podem transitar tranquilamente entre os átomos presentes na rede



Os níveis de energias do átomos de prata são perturbados pelos átomos vizinhos. Se tornando, discretamente diferente. Isto está relacionado ao princípio da exclusão de Pauli (Elétrons de um mesmo sistema não podem ter níveis de energia idênticos)

TEORIA DAS BANDAS

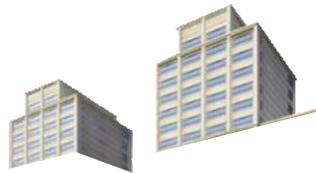
Aqui onde entra a teoria das bandas, a combinação de vários orbitais da prata geram inúmeros orbitais moleculares com energias levemente distintas (o conjunto é chamado de bandas). A fronteira entre a banda dos orbitais ligantes e ligante é mínima, praticamente nula, assim os elétrons podem transitar tranquilamente entre os átomos presentes na rede



TEORIA DAS BANDAS

Imagine a seguinte analogia: cada andar em um prédio seria como um orbital molecular, as pessoas que transitam entres estes andares seriam como elétrons conduzindo energia. As pessoas estão sempre em andares definidos, 1ª, 2ª, etc, já mais no meio termo, tipo, 1,5ª andar (isso seria uma zona inexistente – proibida)

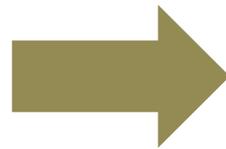
Imagine que para cada andar baixa exista um outro andar alto 10 níveis acima e nada no meio entre eles



Você não conseguiria ir do nível mais baixo para o superior



Agora você consegue transitar por todo o prédio

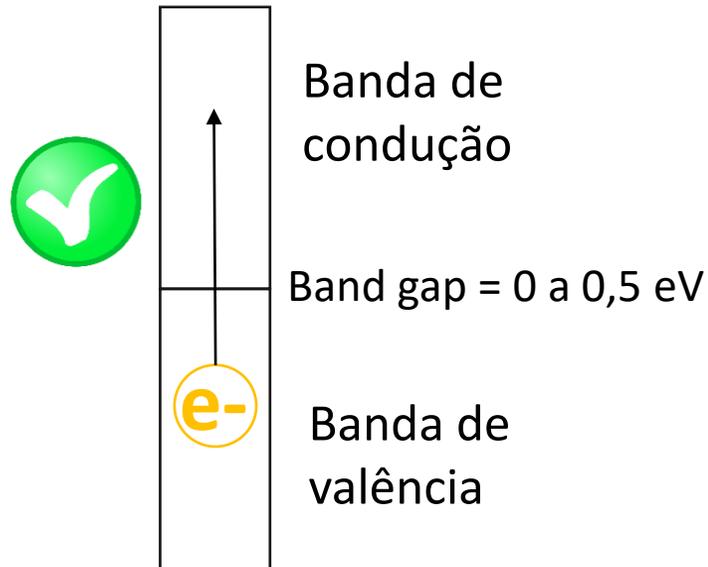


Adicionando mais andares (orbitais moleculares)

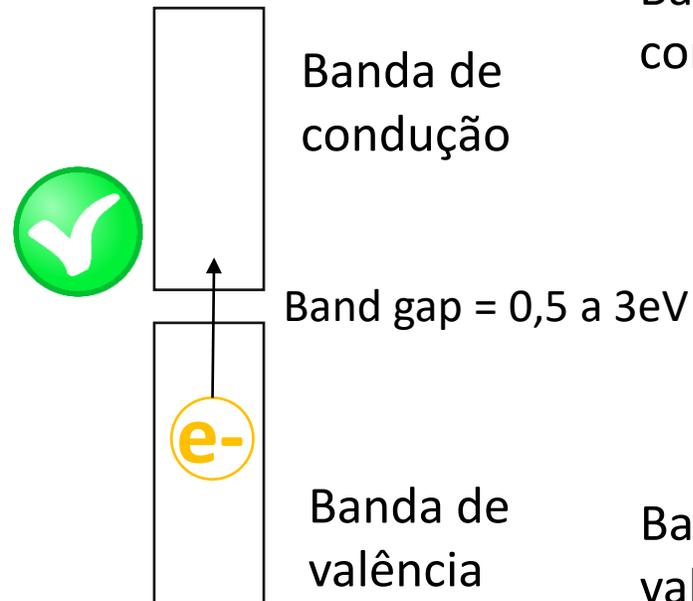


TEORIA DAS BANDAS

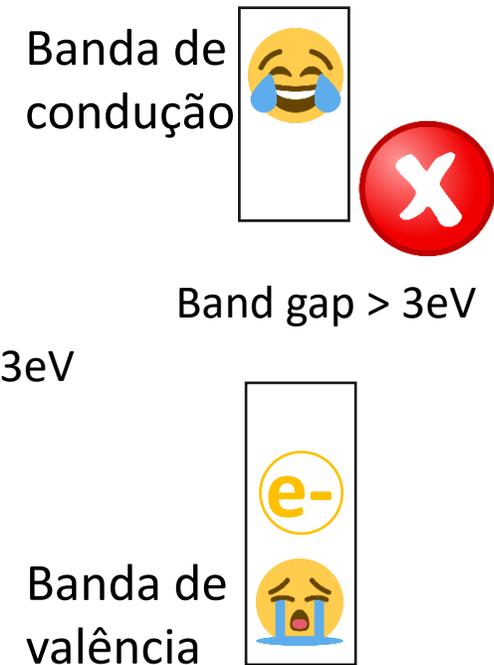
Condutor (Au)



Semicondutor (Si)



Isolante (S)



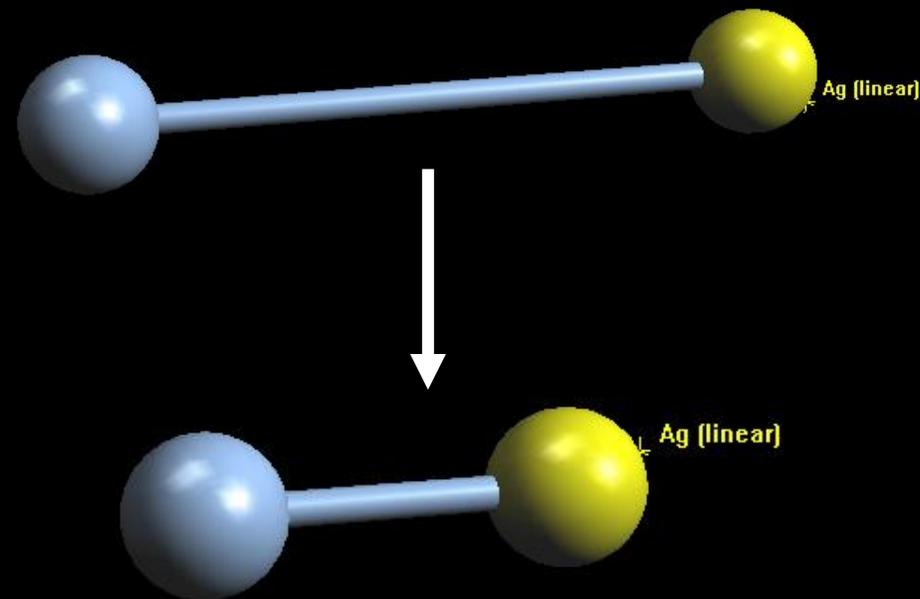
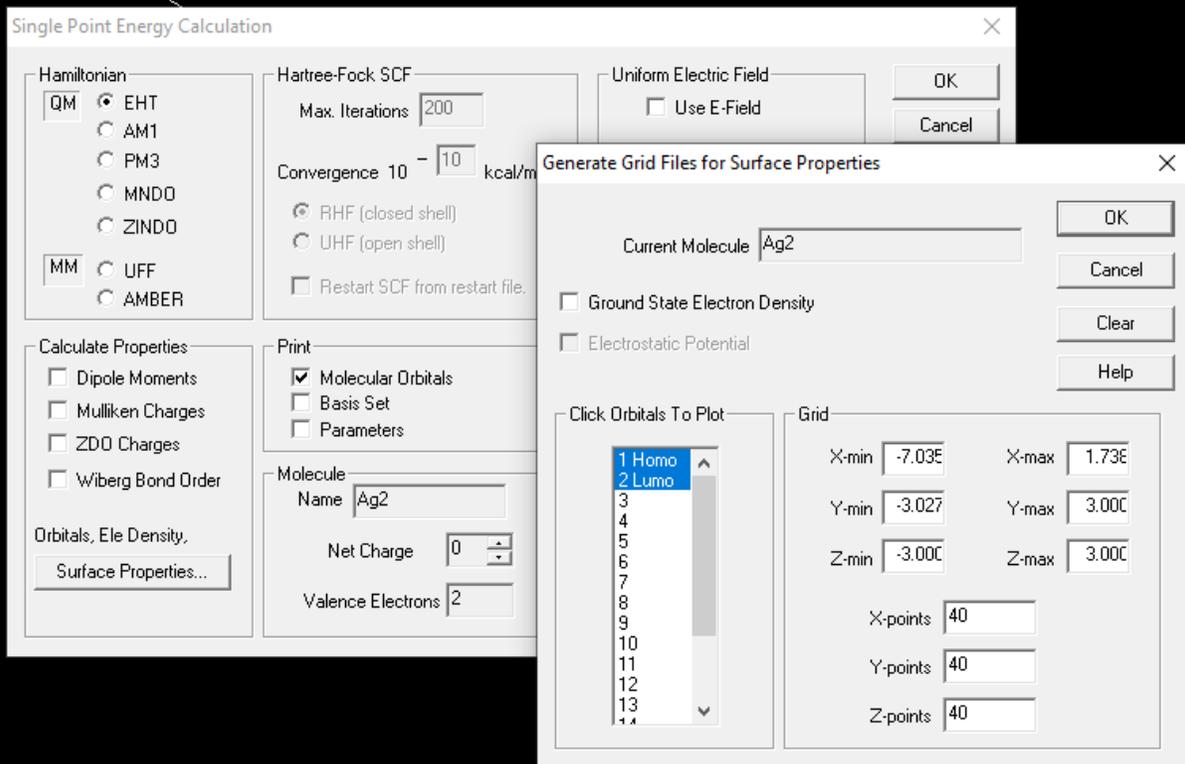
PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular o valor gap para a substância hipotética de Ag_2 e para Ag_4 (a estrutura cristalina da prata é cúbica de face centrada – é bom tentar manter essa geometria)

1- Construir o composto Ag_2 (utilizando prata s)

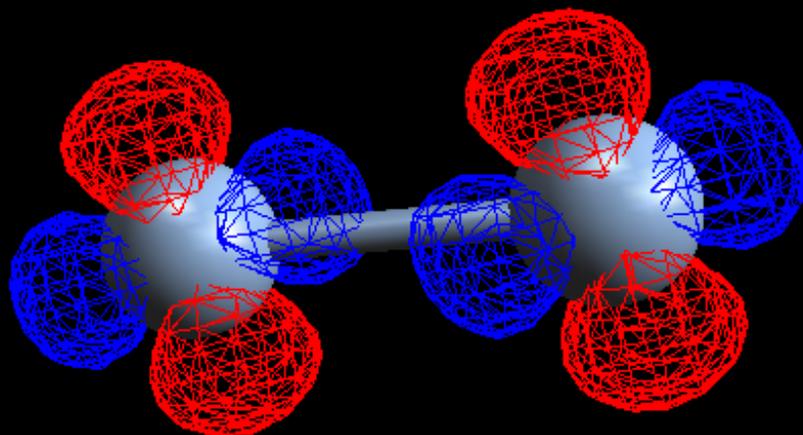
2 – Otimizar geometria por mecânica molecular (Ctrl+G);

3 – Calcular single point utilizando H = EHT (Extended Hamiltonian Theory) >> Surface properties >> Marcar HOMO e LUMO >> OK >> Print molecular orbitals

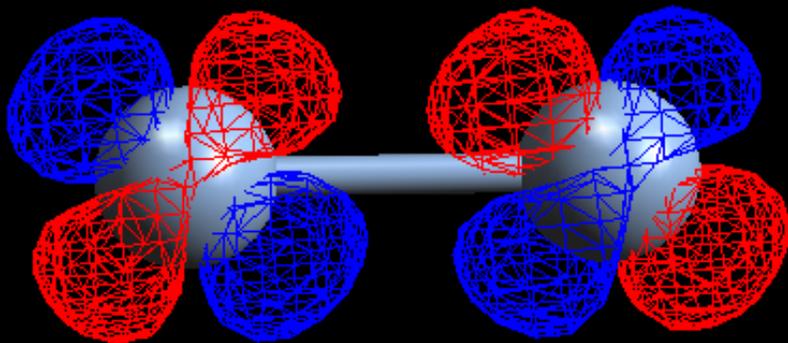


PRÁTICA COMPUTACIONAL

HOMO



LUMO



Gap = LUMO-HOMO
Gap = $(-0,38700) - (-0,39008)$ Hartree
Gap = $3,08 \cdot 10^{-3}$ Hartree

Comparando a molécula hipotética de Ag_2 com o índigo (molécula orgânica com gap 0,238eV), observa-se um gap muito inferior, isto está relacionado ao fato dos metais necessitarem de menos energia para serem excitados e conduzirem energia elétrica.

HOMO LUMO LUMO+1
↓ ↓ ↓

MO number ->	1	2	3
Eigenvalues ->	-0.390079	-0.386997	-0.386997
1 Ag 5S	-0.080206	-0.000000	0.000000
1 Ag 5Px	-0.015261	-0.001373	0.002070
1 Ag 5Py	-0.001368	0.015508	0.000055
1 Ag 5Pz	-0.002052	-0.000129	-0.015431
1 Ag 4D(x ² -y ²)	0.332618	-0.001347	-0.161109
1 Ag 4Dz ²	-0.588026	-0.123844	0.092576
1 Ag 4Dxy	-0.106273	0.689622	0.010777
1 Ag 4Dxz	-0.159436	-0.014059	-0.679199
1 Ag 4Dyz	-0.014292	0.092963	-0.061670
2 Ag 5S	-0.080206	0.000000	-0.000000
2 Ag 5Px	0.015261	-0.001373	0.002070
2 Ag 5Py	0.001368	0.015508	0.000055
2 Ag 5Pz	0.002052	-0.000129	-0.015431
2 Ag 4D(x ² -y ²)	0.332618	0.001347	0.161109
2 Ag 4Dz ²	-0.588026	0.123844	-0.092576
2 Ag 4Dxy	-0.106273	-0.689622	-0.010777
2 Ag 4Dxz	-0.159436	0.014059	0.679199
2 Ag 4Dyz	-0.014292	-0.092963	0.061670

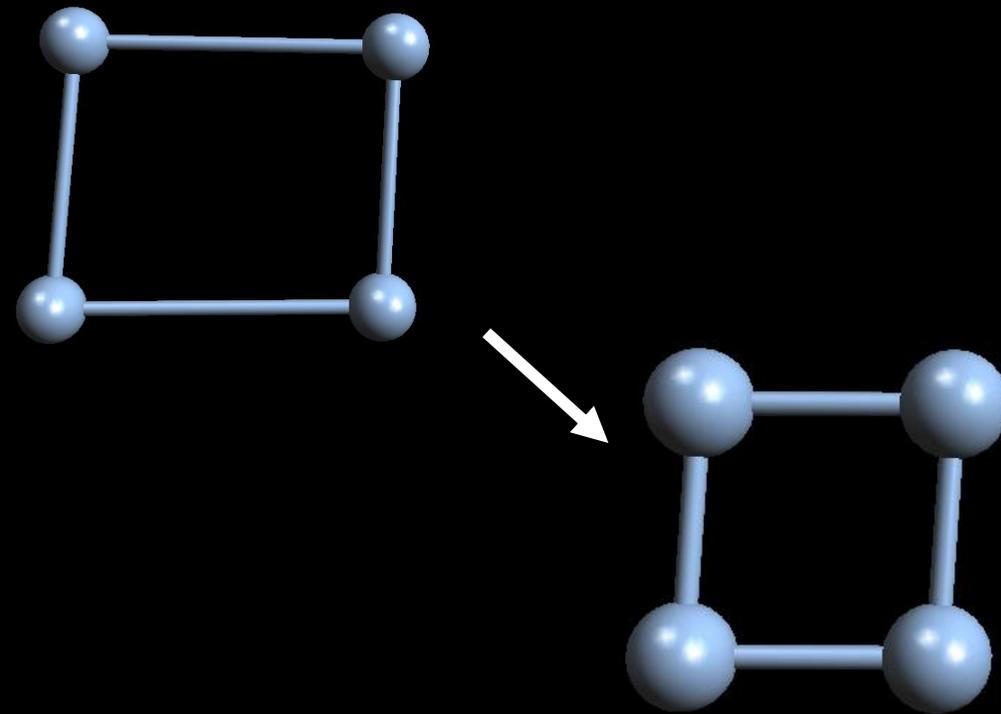
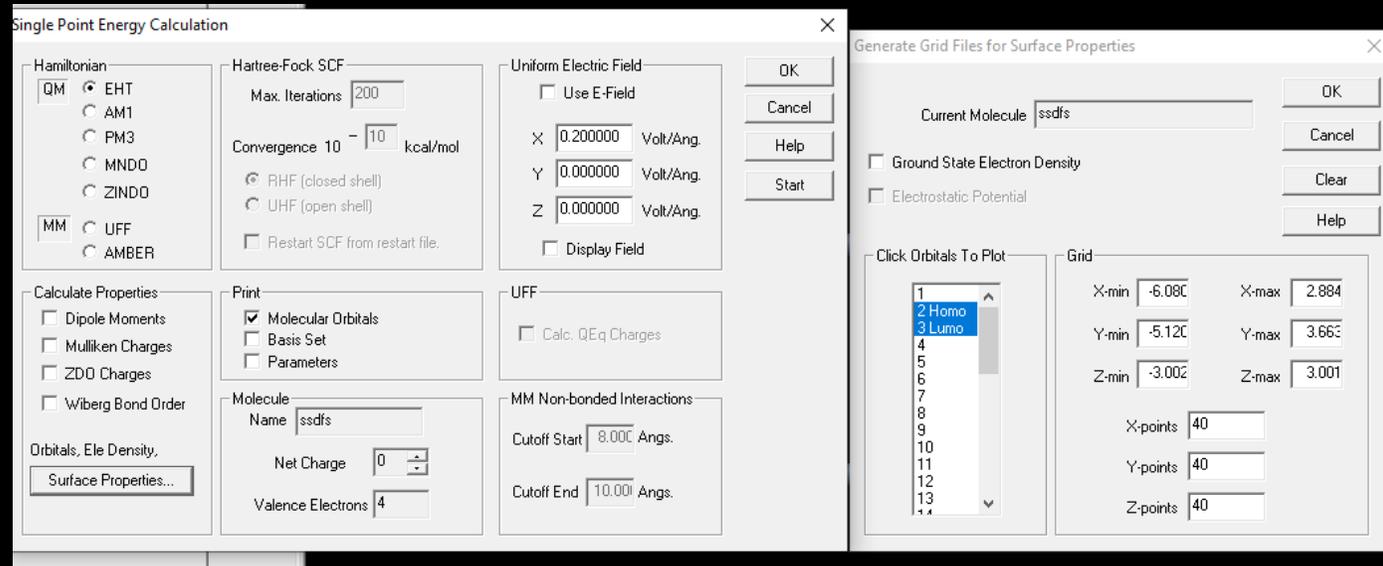
PRÁTICA COMPUTACIONAL

Calcular o valor gap para a substância hipotética de Ag_2 e para Ag_4 (a estrutura cristalina da prata é cúbica de face centrada – é bom tentar manter essa geometria)

1- Construir o composto Ag_4 (utilizando prata s)

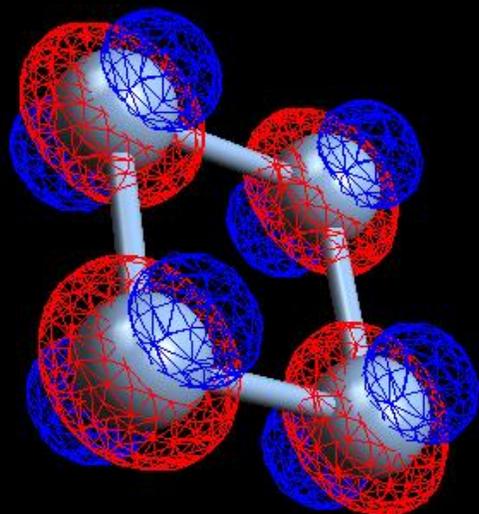
2 – Otimizar geometria por mecânica molecular (Ctrl+G);

3 – Calcular single point utilizando H = EHT (Extended Hamiltonian Theory) >> Surface properties >> Marcar HOMO e LUMO >> OK >> Print molecular orbitals



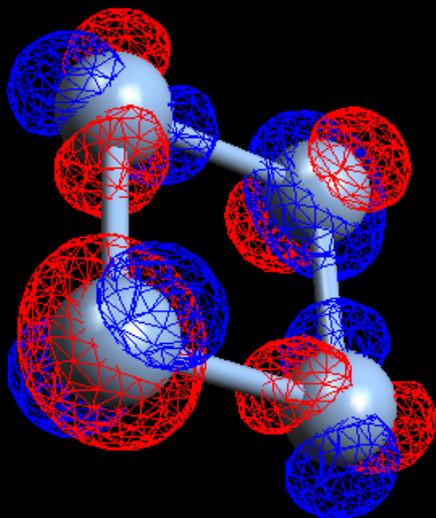
PRÁTICA COMPUTACIONAL

HOMO

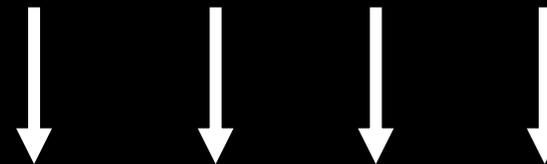


Gap = LUMO-HOMO
Gap = (-0,3894)-(-0,3914) Hartree
Gap = $2,0 \cdot 10^{-3}$ Hartree

LUMO



HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+1



MO number ->	1	2	3	4
Eigenvalues ->	-0.393918	-0.391415	-0.389376	-0.389368
1 Ag 5S	0.370687	0.000111	-0.040520	-0.003417
1 Ag 5Px	0.062552	0.000367	0.004295	-0.012195
1 Ag 5Py	-0.067401	0.000331	-0.002414	-0.011936
1 Ag 5Pz	-0.000025	-0.000000	-0.000004	0.000010
1 Ag 4D(x^2-y^2)	-0.319229	-0.000578	0.452293	0.039688
1 Ag 4Dz^2	-0.005331	0.498206	0.039108	-0.528736
1 Ag 4Dxy	0.072212	0.027256	0.107022	0.020277

O gap calculado para o composto Ag_2 foi $3,08 \cdot 10^{-3}$ Hartree já para o Ag_4 , foi $2,0 \cdot 10^{-3}$ Hartree. Isto demonstra que quanto mais átomos metálicos estiverem ligados menor será a diferença entre o HOMO e LUMO, assim, melhor condutor se tornará. Na situação real na Ag0 existem inúmeros átomos de prata ligados entre si, assim, é esperável ter um valor de gap mínimo (ou inexistente, já que em condutores as bandas de condução e valência se sobrepõem). Este é o princípio de base da teoria das bandas.

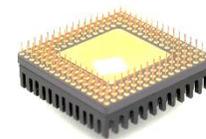
TEORIA DAS BANDAS

A teoria das bandas prevê que:

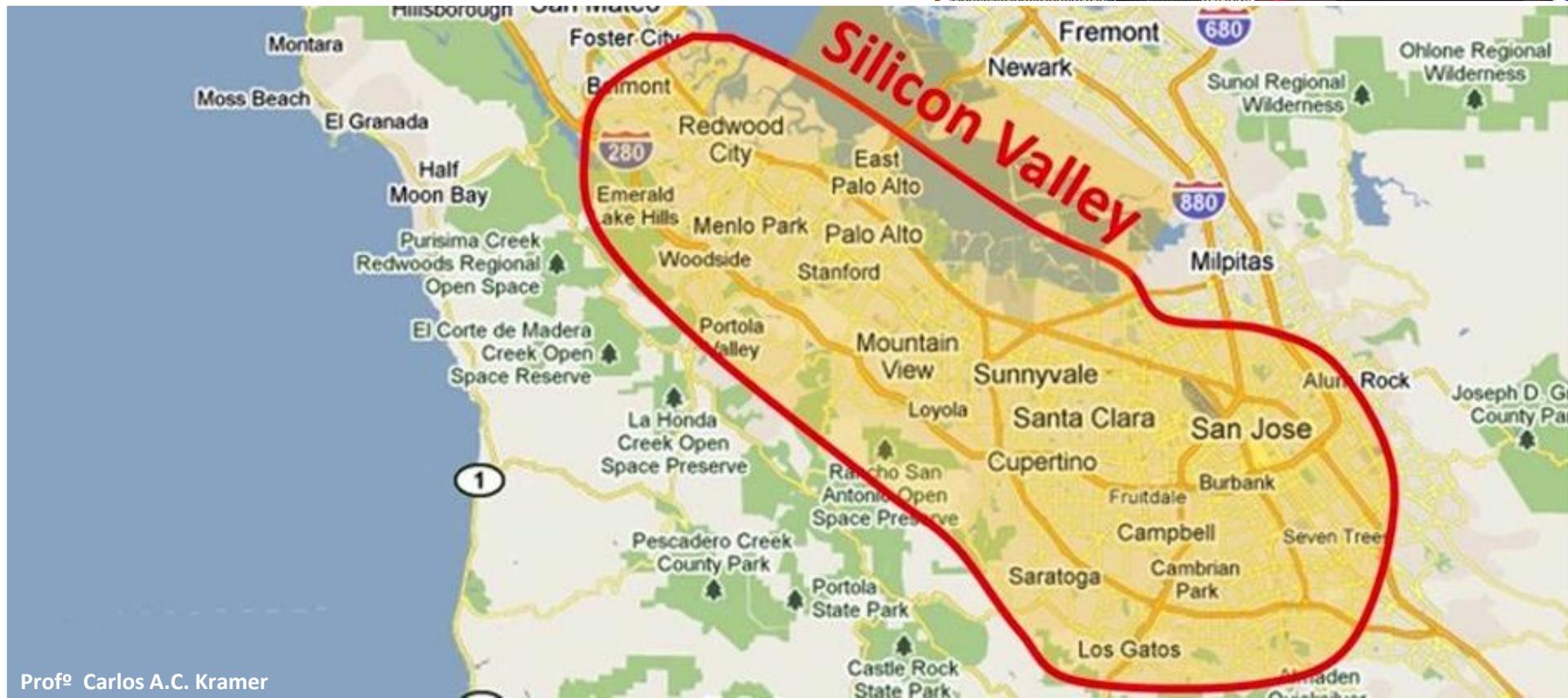
- O metais se tornam menos condutores em altas temperaturas;
- O semicondutores tem comportamento inverso aos metais, melhoram a condutividade ao aumentar temperatura;
- O isolante só conduzem eletricidade quando lhes é aplicado alta tensão;
- Supercondutores em temperaturas entre 20 e 100K não oferecem resistência à passagem de corrente (YBa₂Cu₃O₉)



O ar atmosférico costuma ser um bom isolante elétrico



O SILÍCIO



TEORIA DAS BANDAS

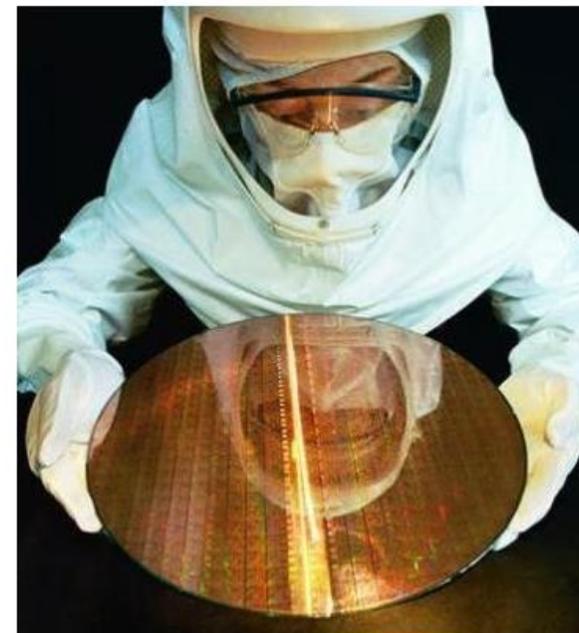
As características semicondutores do silício, o fazem ser escolhido como principal material para os processadores de computador. O processamento de dados funciona através de pulsos de energia, que é sistema binário, onde o 0 é ausência de corrente e 1 é presença de corrente.

```
1010101101010101010101011001101010010011110110110
11010101101101010110101010101010101010101010100
11110110110110101011011010101101001010101010110
0110101001001111011011010101011010101010101010
10101010110011010100100111101101101 101011011010
1011010010101010 01 1100110101001001 10110110110
1010110110101011 10 010101 01011001 10100100111
10110110110 0101 01 010101 10101010 10101100110
10100100111 0110 10 101010 01101010 01010110101
0101 101010 0 1 01 100100 110 101 01 1011011
0101 11 101 0 0 01 10 00 10 001 11 110 01
0101 01 101 0 0 01 11 11 10 100 01 011 10
1010 10 01 0 1 1 01 01 0 00 01 010 11
101 11 10 1 1 0 01 01 1 0 10 0 0 1
110 1 10 0 1 1 10 0 1 10 0 1 10 1 0
0 0 1 10 0 0 0 0 1 10 1 0
0 0 1 1 0 1 1 0 0 01 0 0
0 1 0 1 0 0 01 1 1
1 1 0 1 1 10 0 1
0 1 0 1 0 0 0 1
0 1 0 1 0 0 0
```



Intel pentium 60 mhz processador -

Os chips e processadores funcionam através de muitos transistores, que devem ser capazes de deixar passar e cortar corrente muito rápido, assim, elementos condutores ou isolantes são impróprios.



“Wafer” de silício (placa que age como a base para o processador)

EVOLUÇÃO DOS PROCESSADORES



Intel core i7 4GHz (2014) –
1,4 bilhões de transistores



processador Intel pentium 60 MHz
(1993) – 3,1 Milhões de transistores

EVOLUÇÃO DOS PROCESSADORES

Os discos de silício são recobertos por uma camada de material sensível à luz ultravioleta. As imagens dos transistores são desenhadas e reproduzidas em uma máscara. A luz ultravioleta emitida atravessa a máscara e uma lente reduz o tamanho da imagem (ver figura à direita). A luz, com os contornos do desenho da máscara, atinge o disco e dissolve parte da camada que recobre o disco de silício. Esse processo é repetido inúmeras vezes. Assim, o desenho da máscara extremamente reduzido é reproduzido várias vezes em toda a superfície do disco. Após outras etapas, é adicionado cobre que preenche os espaços vazios formados pela dissolução da luz ultravioleta. O cobre permite a comunicação entre os transistores, que formam o circuito integrado da CPU. Posteriormente, o disco é cortado dando origem a vários circuitos que são incorporados aos celulares.

