

Capítulo 2

Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas

Referências:

- McQuarrie, D. A. (2008). *Quantum chemistry, 2nd Edition*. University Science Books.
- Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation.
- Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry, 3rd Edition*. John wiley & sons.

2.1 Átomo de He

O caso de um núcleo do átomo de He (Hélio) interagindo com seus elétrons e estes interagindo entre si, pode ser escrito através do Hamiltoniano escrito na seguinte forma

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}|} - \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}|} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] |\psi\rangle = E_T |\psi\rangle \quad (2.1)$$

sendo o primeiro termo representa a energia cinético do núcleo, os dois termos seguintes são as energias cinéticas dos elétrons, os dois termos seguintes são oriundos da interação eletrostática entre elétrons e núcleos e por fim, o termo de interação entre os dois elétrons. Nesse caso temos, $Z = 2$ o número atômico do átomo de He e M sua massa atômica.

Vamos usar um sistema de coordenadas relativo ao núcleo do átomo, tal que

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} - \mathbf{R} = 0 \quad (2.2)$$

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R} \quad (2.3)$$

que seria equivalente a usarmos o núcleo atômico como CM. Desta forma, podemos escrever a função de onda total do átomo como sendo

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R} | \psi \rangle = C e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R} / \hbar} \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \quad (2.4)$$

e a partir daqui omitiremos as ' das coordenadas relativas. Nesse sistema de coordenadas, a equação de Schrodinger fica na forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.5)$$

onde a energia $E = E_T - \frac{p^2}{2M}$ é a energia total do átomo sem translação do núcleo. Vimos que o raio de Bohr era definido por $a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me^2} = 0,5292 \text{ \AA}$ e que a energia de Hartree era dada por $\text{Ha} = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)a_0} = 27,2114 \text{ eV}$. Definindo um novo sistema de unidades denominadas **unidades atômicas**, podemos re-escrever o hamiltoniano atômico como sendo

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.6)$$

onde r agora é medido em unidades de a_0 e E é medida em unidades de Ha. De fato, podemos escrever o hamiltoniano do átomo de He como sendo

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{w}_{12} \quad (2.7)$$

onde

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{2}{r_i} \quad (2.8)$$

$$\hat{w}_{12} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.9)$$

de modo que, \hat{h}_i são os hamiltonianos de 1 elétron e \hat{w}_{12} o termo de interação entre elétrons.

Uma das hipóteses iniciais é que a função de onda dos dois elétrons do átomo de He no estado fundamental de energia possa ser escrita como o produto de auto-estados de \hat{h}_i para cada elétron separadamente, ou seja, sejam funções de onda de átomos hidrogenóides com $Z = 2$, no estado fundamental, tal que

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{1s}^{(Z=2)}(\mathbf{r}_1) \phi_{1s}^{(Z=2)}(\mathbf{r}_2) \quad (2.10)$$

o que seria a solução exata do problema caso o termo \hat{w}_{12} não existisse. De fato, o hamiltoniano da Eq. (2.6) não possui solução exata por conta do termo de interação entre os elétrons. A função de onda da Eq. (2.10) é portanto uma aproximação para a solução desse problema.

Escrevendo a função de onda de 1 elétron como sendo

$$\phi_{1s}^Z(\mathbf{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr} \quad (2.11)$$

podemos então escrever a função de onda tentativa total na forma

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{8}{\pi} e^{-2(r_1+r_2)}. \quad (2.12)$$

Nesse caso, o valor esperado dos hamiltonianos de 1 elétron serão

$$\langle \psi | \hat{h}_i | \psi \rangle = \iint \left(\frac{8}{\pi} \right) e^{-2(r_1+r_2)} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{2}{r_i} \right] \left(\frac{8}{\pi} \right) e^{-2(r_1+r_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -2 \text{ Ha} \quad (2.13)$$

e do termo de interação entre os elétrons

$$\langle \psi | \hat{w}_{12} | \psi \rangle = \iint \left(\frac{8}{\pi} \right) e^{-2(r_1+r_2)} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \left(\frac{8}{\pi} \right) e^{-2(r_1+r_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{5}{4} \text{ Ha} \quad (2.14)$$

Desta forma, a energia total do átomo de He com função de onda tentativa dada pela Eq. (2.12) é

$$\langle \psi | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{w}_{12} | \psi \rangle = -\frac{11}{4} \text{ Ha} = -74,83135 \text{ eV} \quad (2.15)$$

que está próximo de 5% de erro em relação ao **valor experimental de -78.975 eV**.

Digressão: Partículas Idênticas e princípio de exclusão de Pauli

Como elétrons são partículas indistinguíveis, a função de onda de um sistema de dois ou mais elétrons deve respeitar uma simetria de permutação.

Consideremos um operador de permutação \hat{P}_{12} que permuta 1 com 2 atuando num estado de muitos elétrons tal que

$$\hat{P}_{12} |r_1 s_1, r_2 s_2, \dots\rangle = \lambda |r_2 s_2, r_1 s_1, \dots\rangle, \quad (2.16)$$

onde λ são os autovalores do operador \hat{P}_{12} . Pode-se mostrar que hamiltoniano do sistema de muitos elétrons comuta com esse operador $[\hat{H}, \hat{P}_{12}] = 0$, de tal forma que não só o estado original $|r_1 s_1, r_2 s_2, \dots\rangle$ é um auto-estado de \hat{H} , mas também será o estado permutado $|r_2 s_2, r_1 s_1, \dots\rangle$. Ao atuarmos novamente o operador \hat{P}_{12} no estado modificado devemos retornar ao estado original, tal que

$$\hat{P}_{12}^2 |r_1 s_1, r_2 s_2, \dots\rangle = \lambda^2 |r_1 s_1, r_2 s_2, \dots\rangle \quad (2.17)$$

de modo que $\lambda^2 = 1$ e com isso temos que $\lambda = \pm 1$ são os autovalores do operador permutação. Assim, denominamos os estados **simétricos** aqueles com $\lambda = 1$ e os estados **anti-simétricos** aqueles com $\lambda = -1$.

Vale ressaltar que não existe uma transição possível entre estados simétricos para anti-simétricos. De fato, o potencial de interação entre as partículas será sempre simétrico em relação a permutações, tal que a interação não pode mudar a simetria de permutação. Desta forma, dizemos que existem partículas cujo os estados são obrigatoriamente **simétricos**, estas partículas são denominadas **bósons**, como o fóton (spin = 0). As partículas com estados obrigatoriamente **anti-simétricos** são denominadas **férmions**, como o elétron (spin = 1/2).

Consideremos a função de onda de dois elétrons sendo escrita como

$$\psi(x_1, x_2) \equiv \psi(\{r_1, s_1\}, \{r_2, s_2\}) \quad (2.18)$$

se esse sistema tiver dois estados distintos de energia a e b , com autofunções normalizadas de 1 elétron são iguais a $\psi_a(r)$ e $\psi_b(r)$, respectivamente. Uma tentativa de escrever a função de onda desse sistema seria uma combinação linear

$$\psi(x_1, x_2) = c_1 \psi_a(r_1) \chi_a(s_1) \psi_b(r_2) \chi_b(s_2) + c_2 \psi_b(r_1) \chi_b(s_1) \psi_a(r_2) \chi_a(s_2) \quad (2.19)$$

sendo $\chi_a(s)$ e $\chi_b(s)$ são estados de spin correspondentes aos níveis de energia a e b , respectivamente. Da normalização temos que $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$ e da condição de anti-simetria temos que $c_2 = -c_1$ para que

$$\hat{P}_{12}^2 \psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1) \quad (2.20)$$

e com isso concluímos que

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1) \chi_a(s_1) \psi_b(r_2) \chi_b(s_2) - \psi_b(r_1) \chi_b(s_1) \psi_a(r_2) \chi_a(s_2)]. \quad (2.21)$$

Notemos que se tentarmos colocar os dois elétrons no mesmo estado de energia, tal que $\psi_a = \psi_b$, teremos uma função de onda $\psi(x_1, x_2) = \psi_a(r_1) \psi_a(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_a(s_1) \chi_b(s_2) - \chi_b(s_1) \chi_a(s_2)]$ que só não será nula se $\chi_a(s_1) \neq \chi_b(s_2)$, ou seja, elétrons com spins opostos. Somente no caso de níveis de energia distintos, ou seja, $\psi_a \neq \psi_b$, podemos ter elétrons com spins iguais tal que $\psi(x_1, x_2) = \chi(s_1) \chi(s_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1) \psi_b(r_2) - \psi_b(r_1) \psi_a(r_2)]$ ainda seja anti-simétrica. Isso nos mostra que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado de energia tendo os mesmos números quânticos. Esse é o famoso **princípio de exclusão de Pauli**.

Sendo assim, sabemos que a função de onda espacial do estado fundamental do átomo de He, $\psi(r_1, r_2)$, é simétrica sobre permutações mas a função de onda total deve ser anti-simétrica, pelo princípio de exclusão de Pauli, ou seja,

$$\psi(x_1, x_2) \equiv \psi(\{r_1, s_1\}, \{r_2, s_2\}) = \phi_{1s}^{(Z=2)}(r_1) \phi_{1s}^{(Z=2)}(r_2) \chi(s_1, s_2) \quad (2.22)$$

tal que o estado de spin total, $\chi(s_1, s_2)$, deve ser um estado puramente anti-simétrico.

Digressão: Estados de Spin de 2 elétrons

Para dois elétrons temos como operador de spin total do sistema

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2, \quad (2.23)$$

cujos possíveis estados de spin podem ser escritos como

$$\chi(s_1, s_2) = \chi(s_1)\chi(s_2) = \{\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\}, \quad (2.24)$$

onde usamos a notação que $|\uparrow\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle$ que é o produto externo entre estados de 1 spin.

Para cada estado de dois spins, podemos calcular os autovalores de \hat{S}_z dado por

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \chi(s_1, s_2) &= (\hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}) \chi(s_1) \chi(s_2) \\ &= (m_s^{(1)} + m_s^{(2)}) \hbar \chi(s_1) \chi(s_2), \end{aligned} \quad (2.25)$$

de tal forma que podemos definir um novo número quântico $m_s = m_s^{(1)} + m_s^{(2)}$ que é a soma dos números quânticos m_s de cada elétron. Assim, para cada estado de $\chi(s_1, s_2)$ teremos o seguinte

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |\uparrow\uparrow\rangle &= (+1)\hbar |\uparrow\uparrow\rangle \\ \hat{S}_z |\uparrow\downarrow\rangle &= (0)\hbar |\uparrow\downarrow\rangle \\ \hat{S}_z |\downarrow\uparrow\rangle &= (0)\hbar |\downarrow\uparrow\rangle \\ \hat{S}_z |\downarrow\downarrow\rangle &= (-1)\hbar |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.26)$$

Notemos que $|\uparrow\downarrow\rangle$ e $|\downarrow\uparrow\rangle$ possuem o mesmo número quântico, tal que podemos construir combinações lineares desses dois estados como, por exemplo,

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \text{e} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (2.27)$$

cujas diferenças entre esses dois estados é o autovalor de \hat{S}^2 . De fato, podemos calcular os autovalores de \hat{S}^2 conforme

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \chi(s_1, s_2) &= (\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) \chi(s_1) \chi(s_2) \\ &= (\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_x^{(1)}\hat{S}_x^{(2)} + 2\hat{S}_y^{(1)}\hat{S}_y^{(2)} + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)}) \chi(s_1) \chi(s_2) \\ &= s(s+1)\hbar^2 \chi(s_1) \chi(s_2) \end{aligned}$$

com $s = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \dots, |s_1 - s_2|$. Assim, para cada estado de dois spins teremos

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\uparrow\uparrow\rangle &= 2\hbar^2 |\uparrow\uparrow\rangle \\ \hat{S}^2 |\downarrow\downarrow\rangle &= 2\hbar^2 |\downarrow\downarrow\rangle \\ \hat{S}^2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \right] &= 2\hbar^2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \right] \\ \hat{S}^2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \right] &= 0\hbar^2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.28)$$

onde usamos que $\hat{S}_x\chi_{\pm} = \pm\frac{1}{2}\hbar\chi_{\mp}$, $\hat{S}_y\chi_{\pm} = \pm i\frac{1}{2}\hbar\chi_{\mp}$ e $\hat{S}_z\chi_{\pm} = \pm\frac{1}{2}\hbar\chi_{\pm}$. Por fim, usando uma notação de estado de dois spins como sendo $\chi(s_1, s_2) = |sm_s\rangle$ podemos escrever

$$\begin{aligned} |11\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1-1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

são os três estados simétricos (sobre permutação) denominados **triplete**. O outro estado de dois spins é

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.30)$$

que é um estado anti-simétrico (sobre permutação) denominado **singleto**.

Com isso, vemos que o estado fundamental do átomo de He é dado por

$$\psi(x_1, x_2) \equiv \psi(\{r_1, s_1\}, \{r_2, s_2\}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{1s}^{(Z=2)}(r_1)\phi_{1s}^{(Z=2)}(r_2)(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (2.31)$$

portanto um singleto de spin. Tal estado por ser escrito em termos de um determinante na forma de

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}^{(Z=2)}(r_1) |\uparrow\rangle & \phi_{1s}^{(Z=2)}(r_1) |\downarrow\rangle \\ \phi_{1s}^{(Z=2)}(r_2) |\uparrow\rangle & \phi_{1s}^{(Z=2)}(r_2) |\downarrow\rangle \end{vmatrix} \quad (2.32)$$

Teorema: Variacional

Dado que $|\psi_0\rangle$ seja o estado fundamental de um hamiltoniano qualquer \hat{H} e que o seu autovalor correspondente de energia seja E_0 , temos que

$$\hat{H}|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle, \quad (2.33)$$

e qualquer outra função de onda tentativa $|\phi\rangle$ dará valor esperado da energia maior que E_0 , tal que

$$\frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \geq E_0 \quad (2.34)$$

onde somente quando $|\phi\rangle = |\psi\rangle$ teremos a igualdade.

Prova: Supondo que conheçamos os autovalores e autovetores do hamiltoniano \hat{H}

como

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (2.35)$$

de modo que a ortogonalidade entre estados de energia distintos seja dada por

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm} \quad \text{e} \quad \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \mathbb{I} \quad (2.36)$$

tal que os auto-estados do Hamiltoniano foram uma base completa.

Usando a completeza dos auto-estados do Hamiltoniano, podemos calcular o valor esperado do Hamiltoniano \hat{H} para o estado tentativa $|\phi\rangle$ como sendo

$$\begin{aligned} \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} &= \frac{[\sum_{m=0}^{\infty} \langle \phi | \psi_m \rangle \langle \psi_m |] \hat{H} [\sum_{m=0}^{\infty} |\psi_m\rangle \langle \psi_m | \phi \rangle]}{\sum_{n=0}^{\infty} |\langle \psi_n | \phi \rangle|^2} \\ &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n |\langle \psi_n | \phi \rangle|^2}{\sum_{n=0}^{\infty} |\langle \psi_n | \phi \rangle|^2} \geq E_0, \end{aligned} \quad (2.37)$$

onde usamos o fato que $\frac{\sum_{n=0}^{\infty} (E_n - E_0) |\langle \psi_n | \phi \rangle|^2}{\sum_{n=0}^{\infty} |\langle \psi_n | \phi \rangle|^2} \geq 0$ pois $E_n > E_0$ para $n \neq 0$. Assim, somente quando $|\phi\rangle = |\psi_0\rangle$, ou seja, o estado teste é o estado fundamental do hamiltoniano \hat{H} teremos a igualdade satisfeita.

Podemos notar que se o estado tentativa possui um parâmetros variacionais, λ , tal que $|\phi(\lambda)\rangle$, o mínimo do valor esperado pode ser obtido por otimização dos parâmetros variacionais na forma

$$\left. \frac{\partial \langle \phi(\lambda) | \hat{H} | \phi(\lambda) \rangle}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=\lambda_*} = 0, \quad (2.38)$$

tal que

$$\frac{\langle \phi(\lambda_*) | \hat{H} | \phi(\lambda_*) \rangle}{\langle \phi(\lambda_*) | \phi(\lambda_*) \rangle} \geq E_0 \quad (2.39)$$

ainda vale.

Desta forma, usando o teorema variacional podemos escrever uma função de onda tentativa mais geral do que a Eq. (2.12) na seguinte forma

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2). \quad (2.40)$$

com o orbital 1s de Slater generalizado da forma

$$\phi(\mathbf{r}) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta r}. \quad (2.41)$$

sendo ζ o parâmetro variacional. Com essa função de onda temos que

$$\langle \hat{h}_i \rangle = \frac{1}{2}(\zeta^2 - 4\zeta) \quad \text{e} \quad \langle \hat{w}_{12} \rangle = \frac{5}{8}\zeta, \quad (2.42)$$

e o valor esperado do Hamiltoniano total será

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{h}_1 \rangle + \langle \hat{h}_2 \rangle + \langle \hat{w}_{12} \rangle = \zeta^2 - \frac{27}{8}\zeta \quad (2.43)$$

cujo valor ótimo do parâmetro será $\zeta_* = 27/16 = 1.6875$. Lembrando que ζ tem caráter de carga do núcleo no caso de um átomo hidrogenóide, podemos dizer que esse valor de ζ representa uma carga blindada do núcleo do átomo de He que os elétrons interagem. Nesse caso temos como valor esperado da energia $\langle \hat{H} \rangle_* = -2.84766 \text{ Ha} = -77.4887 \text{ eV}$, que agora nos fornece 1,8% de erro em relação ao valor experimental.

Veremos mais adiante que uma escolha melhor para a função de onda do átomo de He pode ser uma combinação de diversas funções de onda de Slater com parâmetros ζ_i distintos.