

## ORBITAL MOLECULAR: UMA PROPOSTA PARA OS CURSOS DE QUÍMICA GERAL

Bianca da Cunha Machado, Sérgio de Paula Machado e Juan Omar Machuca Herrera

Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química - UFRJ - Cidade Universitária - Ilha do Fundão - Centro de Tecnologia Bloco A - Sala 630 - CEP. 21944 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 28/6/91; cópia revisada em 25/9/91.

The Extended Hückel Method has been used to built up molecular orbital diagrams of some polyatomic molecules, namely hydrides of Carbon, Silicon and Germanium. The molecular orbital energies, as well as the wave functions, were obtained. From the Mulliken populational analysis, the atomic net charge and bond overlap populations were also calculated. Using these values the Molecular Orbital Diagrams are easily built up. The nature of the molecular orbitals are discussed also.

Keywords: Molecular Orbital, General Chemistry, Extended Hückel Method.

## INTRODUÇÃO

A utilização de recursos didáticos permite melhor compreensão do conteúdo do curso de química, sendo de grande importância no processo de aprendizagem, principalmente nas disciplinas de Química Geral, onde os estudantes encontram-se ainda com pouco raciocínio abstrato e nenhuma noção de metodologia científica.

A maioria dos estudantes apresenta grande dificuldade para compreender os fundamentos da Teoria de Orbitais Moleculares e correlacioná-la com conteúdos estudados anteriormente. Essa dificuldade deve-se, em geral, aos conceitos muitas vezes apresentados de forma inadequada no segundo grau e à abordagem superficial desse assunto, apresentada nos livros textos de graduação<sup>1-3</sup>. Como consequência, os estudantes ficam limitados à aplicação da Teoria de Orbitais Moleculares em exemplos que não propiciam avaliar moléculas mais complexas, ficando restritos a estruturas eletrônicas de moléculas diatômicas homonucleares. Muitas vezes, esta aplicação limita-se ao desenho dos níveis de energia desta classe de moléculas, sem fazer nenhuma referência de como os valores numéricos destes níveis são conseguidos.

Em geral, textos básicos de graduação costumam tratar a construção de diagramas de Orbitais Moleculares como "caixas pretas", deixando as explicações para disciplinas mais avançadas, como é o caso da físico-química. Contudo, mantendo-se os devidos cuidados é possível abordar, ao menos qualitativamente, como podem ser construídos os diagramas de orbitais moleculares de moléculas diatômicas ou poliatômicas pequenas (5 ou 6 átomos) a partir de resultados de Orbitais Moleculares e ainda como estes podem ser correlacionados com propriedades físico-químicas observadas, tais como: Potencial de Ionização, Força de Ligação, entre outras. Neste trabalho é apresentado como construir os diagramas de Orbitais Moleculares de moléculas poliatômicas utilizando um dos métodos mais simples de cálculo, o Hückel Estendido, desenvolvido por Hofmann<sup>4,5</sup> e intensamente utilizado em, praticamente, todas as áreas da química.

## METODOLOGIA

Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa EXTEN, escrito por um dos autores (J.O.M.H) e adaptado para cálculos num PC-XT de 16 bits. Os parâmetros necessá-

rios para realizar os cálculos nesta aproximação são: a forma dos orbitais atômicos, neste caso orbitais atômicos de Slater, que podem ser escritos da seguinte maneira:

$$\phi = C_n \xi r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\Theta, \Phi)$$

onde  $n$ ,  $l$ ,  $m$  são os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente,  $C_n \xi$  é uma constante de normalização,  $r$  é a distância elétron-núcleo e  $Y_{lm}$  são os esféricos harmônicos. O parâmetro  $\xi$  é reconhecido como expoente de Slater e pode ser calculado segundo a equação:

$$\xi = (Z - S)/n$$

onde  $Z$  é o número atômico,  $n$  é o número quântico principal e  $S$  é a constante de blindagem que pode ser facilmente calculada utilizando a regra de Slater<sup>6</sup>. Segundo estas regras, o expoente de Slater para o orbital 1s no Hidrogênio será:

$$\xi_{1s}(H) = (1 - 0)/1 = 1,0$$

No caso do átomo de Carbono, para os orbitais atômicos ocupados estes parâmetros serão:

$$\xi_{1s}(C) = (6 - 0,30)/1 = 5,70$$

Para a camada de valência (2s,2p) as regras consideram que estes orbitais têm a mesma função radial, assim:

$$\xi_{2s}(C) = \xi_{2p}(C) = (6 - 2 \cdot 0,85 - 3 \cdot 0,35)/2 = 1,625$$

Em geral, em métodos semi-empíricos, a função de base é dos orbitais de valência. Os orbitais de camadas mais internas não são considerados explicitamente, portanto, o cálculo dos parâmetros de Slater limita-se a camada de valência. Estes valores são mostrados na Tabela 1<sup>7</sup>. É interessante indicar que o valor 1,0 para  $\xi_{1s}(H)$  não é utilizado, sendo preferido o valor 1,3, ajustado empiricamente.

As regras de Slater produzem valores razoáveis dos expoentes para átomos do primeiro e segundo período, entretanto para átomos com  $n \geq 3$  estes valores são deficientes. Isto pode ser resolvido utilizando os parâmetros otimizados de Clementi-Raimondi<sup>8</sup>, obtidos numericamente, através de cálculos ab-initio para átomos. Estes valores são mostrados na Tabela 1, para os elementos Silício e Germânio.

TABELA 1 - Parâmetros Atômicos (eV)

	$H_{ii}$	$\xi_i$
C (2S)	- 21,4	1,625
C (2P)	- 11,4	1,625
Si (3s)	- 17,3	1,634
Si (3p)	- 9,20	1,428
Ge (4s)	- 16,0	2,011
Ge (4p)	- 9,00	1,695
H (1s)	- 13,6	1,300

O segundo conjunto de parâmetros é devido a parametrização das integrais de Coulomb ( $H_{ii}$ ) que correspondem aproximadamente aos diferentes estados atômicos. Assim, por exemplo, no átomo de Carbono, os estados a considerar na camada de valência são: 2s e 2p e suas energias serão:

$$H_{2s}(C) = 21,4 \text{ eV} \quad H_{2p}(C) = -11,4 \text{ eV}$$

Estes valores são obtidos experimentalmente de dados de espectroscopia atômica. Os valores utilizados nestes cálculos são também apresentados na Tabela 1.

As energias dos orbitais moleculares e as funções de ondas são obtidas resolvendo a equação secular:

$$| H - ES | = 0$$

Onde H são as integrais de Coulomb ( $H_{ii}$  - elementos diagonais) e as integrais de Ressonância ( $H_{ij}$  - elementos não-diagonais) geradas usando a relação:

$$H_{ij} = 1/2 K S_{ij} (H_{ii} + H_{jj})$$

sendo K uma constante, em geral, com o valor de 1,75 e S a matriz das integrais de recobrimento:

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau$$

onde  $\phi_i$  e  $\phi_j$  são os orbitais atômicos de dt o elemento diferencial de integração.

As geometrias moleculares utilizadas foram retiradas da literatura e apresentadas na Tabela 2<sup>9</sup>.

TABELA 2 - Geometrias Observadas: (Td)

	$R_{M-H}$ (Å)
CH <sub>4</sub>	1,092
SiH <sub>4</sub>	1,481
GeH <sub>4</sub>	1,525

## DISCUSSÃO

O Método de Hückel Extendido (EHT) é o próprio Método de Hückel sem a aproximação do recobrimento nulo e com a consideração de todos os elétrons da molécula, tanto os elétrons  $\sigma$  como os elétrons  $\pi$ . Tem sido aplicado com bons resultados ao cálculo de propriedades de moléculas tanto orgânicas quanto inorgânicas.

O EHT permite a determinação de estruturas tridimensionais no estado fundamental. Para a determinação da geometria molecular, calcula-se a energia eletrônica total para diferentes conformações, seleciona-se aquela para qual a energia é mínima, obtendo-se a conformação mais estável. Em geral, o EHT prediz bem as geometrias moleculares. Allen e Russel<sup>10</sup> compararam previsões feitas pelo EHT e por métodos Ab-initio,

mostrando que as primeiras são muito boas. Os cálculos apresentam bons resultados para ordem de ligação e cargas eletrônicas, fracassando nas previsões espectrais.

Utilizando este método obtêm-se os valores das energias dos orbitais para as moléculas de CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> e GeH<sub>4</sub>, mostrados na Tabela 3. A análise das informações contidas na Tabela 3 pode ser feita de duas formas, uma centrada nos valores próprios ("eigenvalues") que correspondem às energias dos orbitais moleculares, valores estes que, ao serem grafados, levam à construção dos Diagramas de Energias, Figura 1.

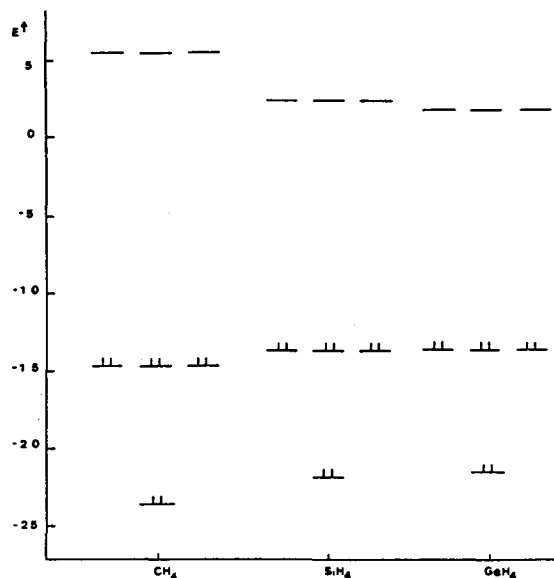


Figura 1 - Diagrama de Energia dos Orbitais Moleculares

Orbitais moleculares são preenchidos seguindo o "Princípio de Aufbau" e obedecendo o Princípio de Pauli, isto é, cada orbital molecular pode ser ocupado no máximo por dois elétrons com spins anti-paralelos.

É importante indicar que muitas das propriedades físico-químicas das moléculas, como energia de ionização, acidez ou basicidade, afinidade eletrônica, entre outras, podem ser explicadas analisando o orbital molecular ocupado mais externo, conhecido como HOMO ("Highest Occupied Molecular Orbital"), que nestas moléculas correspondem ao Orbital Molecular (no4). Nestas moléculas (MH<sub>4</sub>), o número de elétrons de valência para o átomo central ( $ns_2 np_2$ ) sendo n o número quântico principal, com os valores n = 3, 3 e 4 para C, Si e Ge respectivamente. Em todos estes casos o átomo central tem quatro elétrons de valência que somados aos quatro elétrons dos Hidrogênios, fornecem um total de oito elétrons de valência, que serão distribuídos entre os primeiros quatro orbitais moleculares.

Uma outra forma de análise da informação é a contida na função de onda ( $\psi_1$ ), que representa a participação dos diferentes orbitais atômicos num determinado orbital molecular. Esta função de onda tem a forma:

$$\psi_1 = C_{1j} \phi_j \rightarrow \psi_1 = C_{11} \phi_1 + C_{21} \phi_2 + C_{31} \phi_3 + \dots + C_{n1} \phi_n$$

assim sempre deve-se ter tantos orbitais moleculares formados quanto orbitais atômicos de valência existam. No caso do metano são gerados oito orbitais moleculares.

Os coeficientes  $C_{ij}$  são os elementos das colunas da Tabela 3 e os  $\phi_i$  são os orbitais atômicos. Considerando o caso de CH<sub>4</sub> (ver Tabela 3), o Orbital Molecular n<sup>o</sup> 1, pode ser escrito:

**TABELA 3 - Energia dos Orbitais Moleculares**

CH <sub>4</sub>				EIGENVALUES --							
				-22.2965	-14.5837	-14.5837	-14.5815	5.4775	5.4938	5.4938	31.4116
				1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	C	S	-6199	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	1.6459
2	1	C	Px	.0000	.0000	.0000	-5.401	-1.1691	.0000	.0000	.0000
3	1	C	Py	.0000	.3731	-.3902	.0000	.0000	.8454	.8082	.0000
4	1	C	Pz	.0000	-.3902	-.3731	.0000	.0000	.8082	-.8454	.0000
5	2	H	S	-.1773	.3004	-.3141	-.3074	.6280	-.6401	-.6119	-.7105
6	3	H	S	-.1773	-.3004	.3141	-.3074	.6280	.6401	.6119	-.7105
7	4	H	S	-.1773	-.3141	-.3004	.3074	-.6280	-.6119	.6401	-.7105
8	5	H	S	-.1773	.3141	.3004	.3074	-.6280	.6119	-.6401	-.7105

SiH <sub>4</sub>				EIGENVALUES --							
				19.6973	-13.6144	-13.6144	-13.6133	2.4013	2.4128	2.4128	11.4984
				1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	Si	S	.6666	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	1.2731
2	1	Si	Px	.0000	.0000	.0000	-.4699	-1.1682	.0000	.0000	.0000
3	1	Si	Py	.0000	.3300	.3345	.0000	.0000	.8318	.8207	.0000
4	1	Si	Pz	.0000	.3345	-.3300	.0000	.0000	-.8207	.8318	.0000
5	2	H	S	.1900	.3271	.3315	-.3293	.5554	-.5593	-.5518	-.6433
6	3	H	S	.1900	-.3270	-.3315	-.3293	.5554	.5593	.5518	-.6433
7	4	H	S	.1900	.3314	-.3271	.3293	-.5554	.5518	-.5593	-.6433
8	5	H	S	.1900	-.3315	.3271	.3293	-.5554	-.5518	.5592	-.6433

GeH <sub>4</sub>				EIGENVALUES --							
				20.2926	-13.5333	-13.5333	-13.5319	2.8930	2.9101	2.9101	10.5692
				1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	Ge	S	-.6932	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	1.2283
2	1	Ge	Px	.0000	.0000	-.0001	.4561	-1.1875	-.0003	.0000	.0000
3	1	Ge	Py	.0000	.3574	-.2832	.0000	-.0002	.8383	-.8417	.0000
4	1	Ge	Pz	.0000	-.2832	-.3574	.0000	-.0002	.8417	.8383	.0000
5	2	H	S	-.1797	.3692	-.2926	.3331	.5586	-.5574	.5598	-.6388
6	3	H	S	-.1797	-.3692	.2925	.3332	.5583	.5577	-.5598	-.6388
7	4	H	S	-.1797	-.2925	-.3691	-.3331	-.5583	-.5600	-.5575	-.6388
8	5	H	S	-.1797	.2925	.3692	-.3331	-.5586	.5597	.5575	-.6388

$$\psi_1 = -0,62 \phi_{2s}(C) - 0,18 [\phi_{1s}(H_2) + \phi_{1s}(H_3) + \phi_{1s}(H_4) + \phi_{1s}(H_5)]$$

isto mostra que este orbital tem participação do orbital atômico 2s do Carbono e dos orbitais atômicos dos Hidrogênios, os demais orbitais atômicos do Carbono não participam. Analogamente, isto pode ser repetido para todos os outros orbitais moleculares.

Analisando os resultados das energias dos Orbitais Moleculares, pode-se interpretar propriedades moleculares da seguinte forma:

*a) Energia de Dissociação:*

Comparando as energias dos orbitais HOMO entre os três hidretos (Figura 1), nota-se que o CH<sub>4</sub> apresenta os orbitais HOMO com mais baixa energia que os demais compostos, concluindo-se que o CH<sub>4</sub> apresenta maior estabilidade em relação ao SiH<sub>4</sub> e ao GeH<sub>4</sub>, o que coincide com os resultados mostrados na Tabela 4<sup>11</sup>. É interessante notar que as energias dos orbitais HOMO para SiH<sub>4</sub> e GeH<sub>4</sub> são muito próximas, o que está plenamente de acordo com os valores apresentados na Tabela 4.

*b) Potencial de Ionização:*

Comparando as energias dos orbitais HOMO entre CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> e GeH<sub>4</sub> nota-se que o orbital do CH<sub>4</sub> apresenta mais baixa energia, do que os orbitais do SiH<sub>4</sub> e do GeH<sub>4</sub>. Como o potencial de ionização é a energia necessária para levar um elétron do orbital HOMO até o infinito, pode-se prever que o

**TABELA 4 - Energia de Dissociação**

	KJ/mol
CH <sub>4</sub>	435,13
SiH <sub>4</sub>	380,74
GeH <sub>4</sub>	364,01

CH<sub>4</sub> irá apresentar maior valor de potencial de ionização do que SiH<sub>4</sub> e GeH<sub>4</sub>, o que está plenamente de acordo com os valores listados na Tabela 5<sup>11</sup>.

**TABELA 5 - ΔH de Ionização**

	KJ/mol
CH <sub>4</sub>	1217,63
SiH <sub>4</sub>	1125,01
GeH <sub>4</sub>	1091,24

*c) Afinidade Eletrônica:*

Analisando as energias dos orbitais LUMO ("Lowest Unoccupied Molecular Orbital") entre CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> e GeH<sub>4</sub> nota-se que o GeH<sub>4</sub> apresenta o orbital LUMO de mais baixa energia, seguido pelo SiH<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>. Como a afinidade eletrônica está relacionada com a introdução de um elétron no orbital LUMO, o composto que apresentar este orbital com mais

baixa energia terá o maior valor de afinidade eletrônica, o que está plenamente de acordo com os valores listados na Tabela 6<sup>11</sup>.

TABELA 6 - Afinidade Eletrônica

	KJ/mol
CH <sub>4</sub>	8,37
SiH <sub>4</sub>	138,07
GeH <sub>4</sub>	167,36

## CONCLUSÕES

Utilizando um método de cálculo bastante simples, foi possível correlacionar algumas propriedades estruturais de moléculas poliatômicas pequenas com os valores das energias dos orbitais moleculares. Desta forma, o conteúdo da matéria passa a ser menos abstrato para o aluno, pois este consegue fazer um elo entre a teoria e os resultados experimentais, aumentando a sua capacidade de absorção da matéria.

Os autores prontificam-se a enviar cópia do programa e o

manual de instrução às pessoas interessadas.

## REFERÊNCIAS

1. Brady, J.E.; "General Chemistry Principles & Structure", Fifth Edition, John Wiley & Sons, (1990).
2. Kotz, J.C. and Purcel, K.F.; "Chemistry & Chemical Reactivity", Second Edition, Saunders College Publishing, (1990).
3. Russel, J.B.; "General Chemistry", Mc Graw-Hill Book Company Inc., (1980).
4. Hoffmann, R.; *J. Chem. Phys.* (1963), **39**, 1397.
5. Hoffmann, R.; *J. Chem. Phys.* (1964), **40**, 2480.
6. Slater, J.C.; *Phys. Rev.* (1930), **36**, 57.
7. Vela, A. and Gázquez, J.L.; *J. Phys. Chem.* (1988), **92**, 5688.
8. Clementi, E. and Raimondi, D.L.; *J. Chem. Phys.* (1963), **38**, 2686.
9. Harmony, M.D.; Laurie, V.W.; Kuczkowski, R.L.; Schwendeman, R.H.; Ramsay, D.A.; Lovas, F.J.; Lafferty, W.J. and Maki, A.G.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1979), **8**, 619.
10. Allen, L.C. and Russel, J.D.; *J. Chem. Phys.* (1967), **46**, 1029.
11. Jolly, W.L.; "Modern Inorganic Chemistry", Mc Graw-Hill Book Company Inc., (1985).