

Descrição Quântica da ligação química sob a abordagem dos orbitais moleculares (O.M)

Um dos grandes desafios da ~~ciência~~ (ciência) é explicar como os compostos químicos se formam. Parte desse desafio se deve a elaboração de um modelo físico capaz de justificar como partículas de cargas iguais podem ser dispostas no espaço de modo que a interação repulsiva seja compensada por alguma atração de alguma partícula com sinal oposto. Ao longo da história, diversos modelos com diferentes abordagens foram elaborados para justificar a formação da ligação. No entanto, apesar da incontestável contribuição, os modelos até então desenvolvidos apresentavam lacunas que poderiam ser melhor abordadas apenas com o advento da mecânica quântica.

Atualmente, um dos modelos de maiores sucesso e amplamente utilizado é o orbital molecular que descreve a formação da ligação química em termos da interação das forças de onda dos átomos isolados. Em termos da estrutura eletrônica, os orbitais são obtidos por meio de cálculos autoconsistentes. Na abordagem Hartree-Fock (HF) as energias dos orbitais podem ser aproximadas pelo teorema de Koopman, porém, a forma analítica da função de onda é complicada e essa complexidade aumenta com o número de átomos e elétrons presentes no sistema.

Uma maneira de descrever a formação da ligação química com o objetivo de gerar intuição química, é utilizando como modelo a molécula ion H_2^+ , que devido a presença de apenas 1 elétron, os termos do hamiltoniano envolvendo interação eletrônica são desprezíveis e a equação de Schrödinger apresenta solução exata. A molécula ion H_2^+ , bem como o hamiltoniano de Born-Oppenheimer são mostrados abaixo:

	$m_e \rightarrow$ massa do elétron $e =$ carga Hamiltoniano eletrônico de Born-Oppenheimer $H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_{Ae}} - \frac{1}{r_{Be}}$
molécula ion H_2^+ com apenas 1 elétron sendo compartilhado por 2 átomos de hidrogênio H_A e H_B .	- r_{Ae} e r_{Be} são as distâncias do elétron do núcleo A e do núcleo B respectivamente. - ∇^2 é o operador laplaciano - $m_e = e = 1 \rightarrow$ unidades atômicas

A função de onda do orbital molecular é produto da função angular, descrita pelos harmônicos esféricos, e a função radial aproximada para orbitais hidrogenóides, assim:

$$\chi_A = \rho^{-1/2} e^{-\rho} \quad \chi_B = \rho^{-1/2} e^{-\rho}$$

Orbital molecular é então a combinação linear de ambas funções atômicas

$$\psi = C_1 \chi_A + C_2 \chi_B \quad \text{I}$$

em que C_1 e C_2 são os coeficientes que descrevem a contribuição de cada orbital na formação da ligação química.

Por meio da teoria da perturbação de ordem zero é possível imaginar que a formação da ligação ocorre pela aproximação de dois núcleos degenerados no estado fundamental. Essa degenerescência é quebrada pela interação entre os núcleos. O problema aqui é a falha da equação I em descrever esse processo, pois quando a distância nuclear, R , tende a zero, a função de onda deveria decrescer em uma ordem $e^{-2\rho}$ para recuperar o comportamento do íon He^{2+} . Para sanar essa falha, insere-se o parâmetro variacional, k , que modifica os expoentes da função de onda. Dessa maneira, a função pode ser reescrita como:

$$\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B \quad \text{II} \quad \phi_A = k^{3/2} \rho^{-1/2} e^{-k\rho} \quad ; \quad \phi_B = k^{3/2} \rho^{-1/2} e^{-k\rho}$$

O objetivo é encontrar valores de coeficiente que minimizem o valor da energia, E , cujo valor esperado é dado por:

$$E = \langle E \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{III}$$

Substituindo a equação II em III, têm-se:

$$E = \frac{\langle C_A \phi_A + C_B \phi_B | H | C_A \phi_A + C_B \phi_B \rangle}{(C_A \phi_A + C_B \phi_B)^2} \quad \text{IV}$$

Vale destacar que a energia, E , refere-se a energia eletrônica, a energia total é dada ao somar o termo de repulsão eletrônica

1/R. Além disso, o hamiltoniano é um operador hermitiano e linear permitindo que o numerador da equação IV seja escrito como:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = C_A^2 \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle + C_B^2 \langle \phi_B | H | \phi_B \rangle + 2C_A C_B \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle$$

ou ainda:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB} \quad \text{V}$$

Só o denominador pode ser resolvido considerando que os coeficientes são reais, pois, as orbitais envolvidas de ligação são de simetria esférica, assim:

$$\langle \psi | \psi \rangle = C_A^2 \langle \phi_A | \phi_A \rangle + C_B^2 \langle \phi_B | \phi_B \rangle + 2C_A C_B \langle \phi_A | \phi_B \rangle$$

Considerando a condição de normalização:

$$\langle \psi | \psi \rangle = C_A^2 + C_B^2 + 2S \quad \text{VI}$$

Em que S é o integral de sobreposição. Substituindo V e VI em IV e admitindo que as fases são reais:

$$E = \frac{C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB}}{C_A^2 + C_B^2 + 2S} \quad \text{VII}$$

Reagregando a equação VII:

$$C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB} - C_A^2 E - C_B^2 E - 2ES = 0$$

ou

$$C_A^2 (H_{AA} - E) + C_B^2 (H_{BB} - E) + 2C_A C_B (H_{AB} - ES) = 0 \quad \text{VIII}$$

A minimização de energia em relação aos coeficientes é dada por:

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 0 \quad \text{VIII.a} \quad \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0 \quad \text{VIII.b}$$

Aplicando a condição VIII.a em VIII, tem-se:

$$\frac{2(C_A^2(H_{AA}-E) + C_B^2(H_{BB}-E) + 2C_A C_B (H_{AB}-E))}{2E} = 0$$

O resultado da derivada é:

$$2C_A(H_{AA}-E) + 2C_B(H_{AB}-E) = 0 \quad \text{X}$$

Aplicando a condição VIIb em VIII:

$$2C_B(H_{BB}-E) + 2C_A(H_{AB}-E) = 0 \quad \text{XI}$$

A redução do sistema de equações formado por X e XI pode ser feita pelo método matricial:

$$\begin{pmatrix} H_{AA}-E & H_{AB}-E \\ H_{BA}-E & H_{BB}-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0 \quad \text{XII}$$

Para que a equação XII tenha solução não-trivial, os coeficientes devem ser diferentes de zero, portanto:

$$\begin{vmatrix} H_{AA}-E & H_{AB}-E \\ H_{BA}-E & H_{BB}-E \end{vmatrix} = 0$$

Considerando $H_{AA} = H_{BB} = \alpha$ e $H_{BA} = H_{AB} = \beta$, temos:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta-E \\ \beta-E & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

que resulta em:

$$(\alpha-E)^2 - (\beta-E)^2 = 0 \quad \text{XIII}$$

Reescrevendo XIII:

$$(\alpha-E + \beta-E)(\alpha-E - \beta + E) = 0 \quad \text{XIV}$$

Resolvendo cada parêntese da equação XIV:

$$E_+ = \frac{2+\beta}{2+\beta} \text{ X.V. a ou } E_- = \frac{2-\beta}{2-\beta} \text{ X.V. b}$$

2 é a energia de atração coulombiana do elétron pelo núcleo no átomo isolado e β é a integral de ressonância. Ambos valores são negativos de modo que a energia E_+ é menor que E_- . A integral de sobreposição é sempre menor ou igual a 1, contribuindo assim para diminuição da energia E_+ e aumento da energia E_- . A função de onda total é obtida considerando 2 situações:

$$\text{I) } C_A = C_B \quad \text{e} \quad \psi_+ = C_A \phi_A + C_B \phi_B$$

Normalizando a função ψ_+ :

$$\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = C_A^2 \langle \phi_A | \phi_A \rangle + C_B^2 \langle \phi_B | \phi_B \rangle + 2C_A C_B \langle \phi_A | \phi_B \rangle = 1$$

Assim:

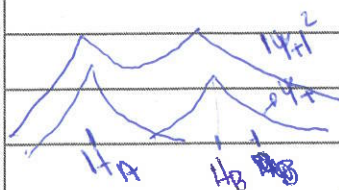
$$C_A = \frac{1}{\sqrt{2+\beta}}$$

$$\text{II) } -C_A = +C_B$$

$$\psi_- = C_A \phi_A - C_B \phi_B \quad C_A = \frac{1}{\sqrt{2-\beta}}$$

De posse dos valores de energia E_+ e E_- e das funções ψ_+ e ψ_- é possível verificar a interferência entre as ondas, bem como atribuir significado aos níveis de energia calculados:

$$\text{Caso I } C_A = C_B \quad \text{e} \quad \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2+\beta}} (\phi_A + \phi_B)$$



A figura 2 permite verificar que quando os núcleos de hidrogênio interagem entre si, há um aumento de densidade eletrônica no

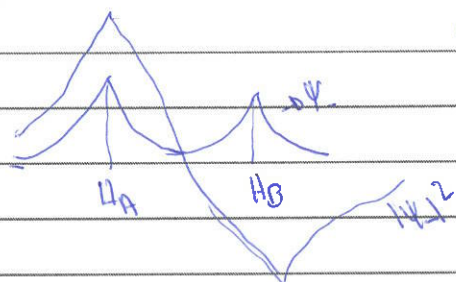
figura 2: eixo internuclear, indicando que quando $C_A = C_B$ as funções de onda interferem de maneira construtiva. Como a densidade eletrônica é atraída por

entre os núcleos há uma diminuição de energia descrita por $E+$, originando um orbital ligante.

Caso II $-C_A = C_B$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_A - \phi_B)$$

O comportamento de ψ e do módulo quadrado, ψ^2 , é mostrado na figura 3.



A figura 3 permite visualizar que quando $C_B = -C_A$ ocorre uma interferência destrutiva formando um nó na região internuclear. Este resultado indica que não há probabilidade de encontrar o elétron na região internuclear e o orbital é classificado como antiligante e descrito pela energia $E-$.

Figura 3: comportamento das funções ψ em relação aos núcleos H_A e H_B , e curva representativa de ψ^2

A integral de superposição descreve o entrelaçamento dos orbitais. No contexto da ligação química, o interesse é a superposição de orbitais atômicos em que os elétrons apresentam spin opostos segundo o princípio da exclusão de Pauli. Quando a sobreposição é máxima, $S=1$, indicando que um átomo está sobre o outro e a repulsão nesse caso é máxima. A medida que os átomos se afastam o valor S diminui até o ponto em que a atração do núcleo ~~com~~ pelo elétron compensa a repulsão nuclear e a sobreposição se torna efetiva. No entanto, é importante destacar que a formação da ligação não está relacionada apenas com a diminuição da energia potencial. Muitos autores têm destacado a influência da energia cinética, que também deve ser diminuída. Portanto, segundo a Teoria do Orbital Molecular (T.O.M) a formação da ligação química é um complexo equilíbrio entre interferência, energia potencial atrativa e repulsiva e energia cinética.

- Diagrama de orbitais

Os resultados obtidos na abordagem quântica podem ser resumidos em um diagrama de energia denominado diagrama de orbitais moleculares, conforme exemplificado para a molécula de H_2^+ .

O hidrogênio possui apenas um elétron de valência no orbital $1s$. Assim o diagrama da molécula ion H_2^+ é

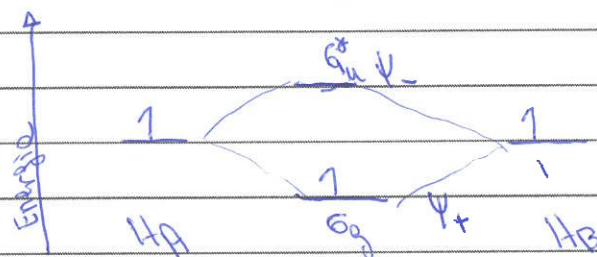
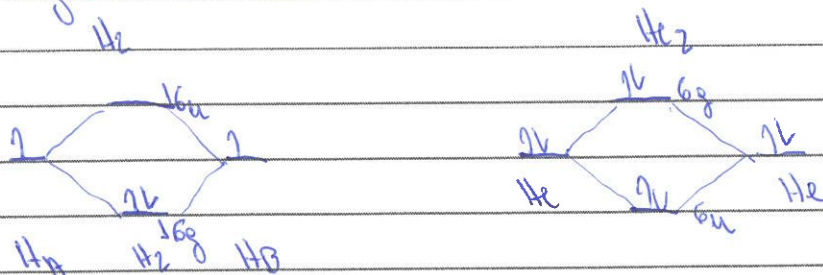


Figura 4: Diagrama de orbital molecular para a molécula ion H_2^+ .

A Figura 4 mostra os orbitais degenerados dos átomos de hidrogênio HA e HB . Na formação da ligação química, ambos orbitais degenerados se sobrepõem formando dois orbitais moleculares. O orbital σ , descrito pela função de ψ_+ é orbital molecular ligante, chamado sigma e é resultante da sobreposição frontal entre os orbitais $1s$. Já o orbital σ^* (sigma antiligante) é o orbital resultante da interferência destrutiva e possui energia maior que os orbitais dos átomos isolados. É importante também informar a simetria do orbital em relação a operação de inversão. Caso o sinal não mude, ou seja, o orbital permanece inalterado após a inversão dá-se o rótulo g . Se o sinal da função muda durante a inversão o rótulo é u . Para as moléculas de H_2 e He_2 os diagramas são:

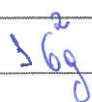


A separação entre os níveis de energia pode ser obtida por meio de medidas espectroscópicas. No caso da molécula de H_2 , a observação

ocorre em 309 nm quando se utiliza UV-ultra violeta. Esta energia é equivalente a 33,4 eV corresponde a transição eletrônica do elétron do orbital $6g \rightarrow 6u$. Outra técnica é analisar a energia de dissociação que indica a posição do orbital ligante em relação aos átomos separados. Vale ressaltar que um orbital antiligante é mais antiligante do que um orbital ligante é ligante. Assim, de maneira geral a ocupação de orbitais antiligantes está relacionada a diminuição da energia da molécula. A distribuição dos elétrons em orbitais moleculares podem ser realizadas por meio dos termos eletrônicos, os quais descrevem os estados quânticos de uma molécula resumindo propriedades como momento angular, simetria e multiplicidade de spin. O termo Λ refere-se ao momento angular total/m e assume valores:

termo	Λ
Σ	0
π	1
Δ	2
ϕ	3

Agora a molécula de H_2 a distribuição é:



Como apenas orbitais s estão envolvidos, não há contribuição para o momento angular e $\Lambda = 0$. Os dois elétrons encontram-se emparelhados, portanto a multiplicidade total é 1. Assim o termo eletrônico para o H_2 é:



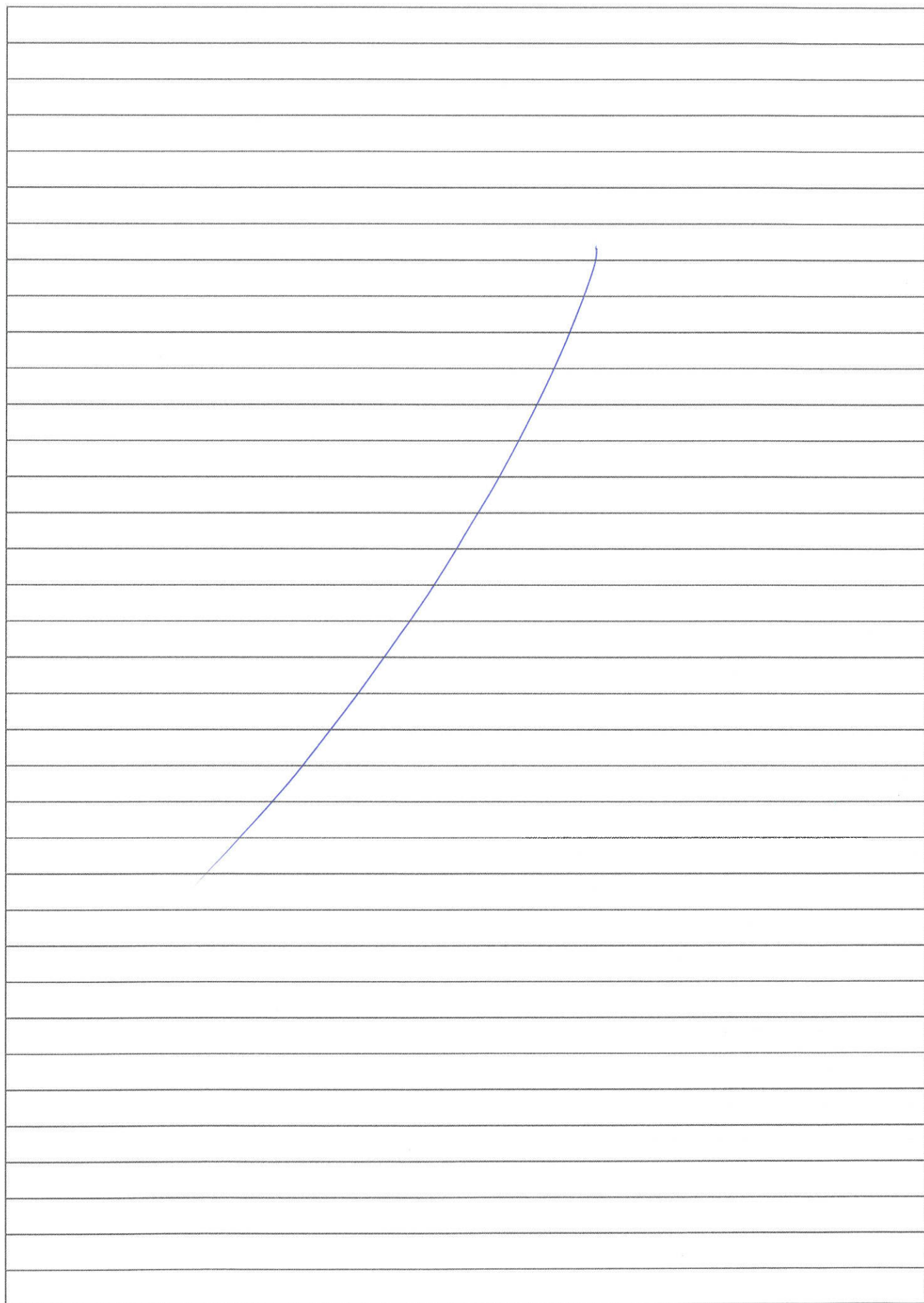
Outra informação importante obtida por meio da TOM é a ordem de ligação (O.L) definida como:

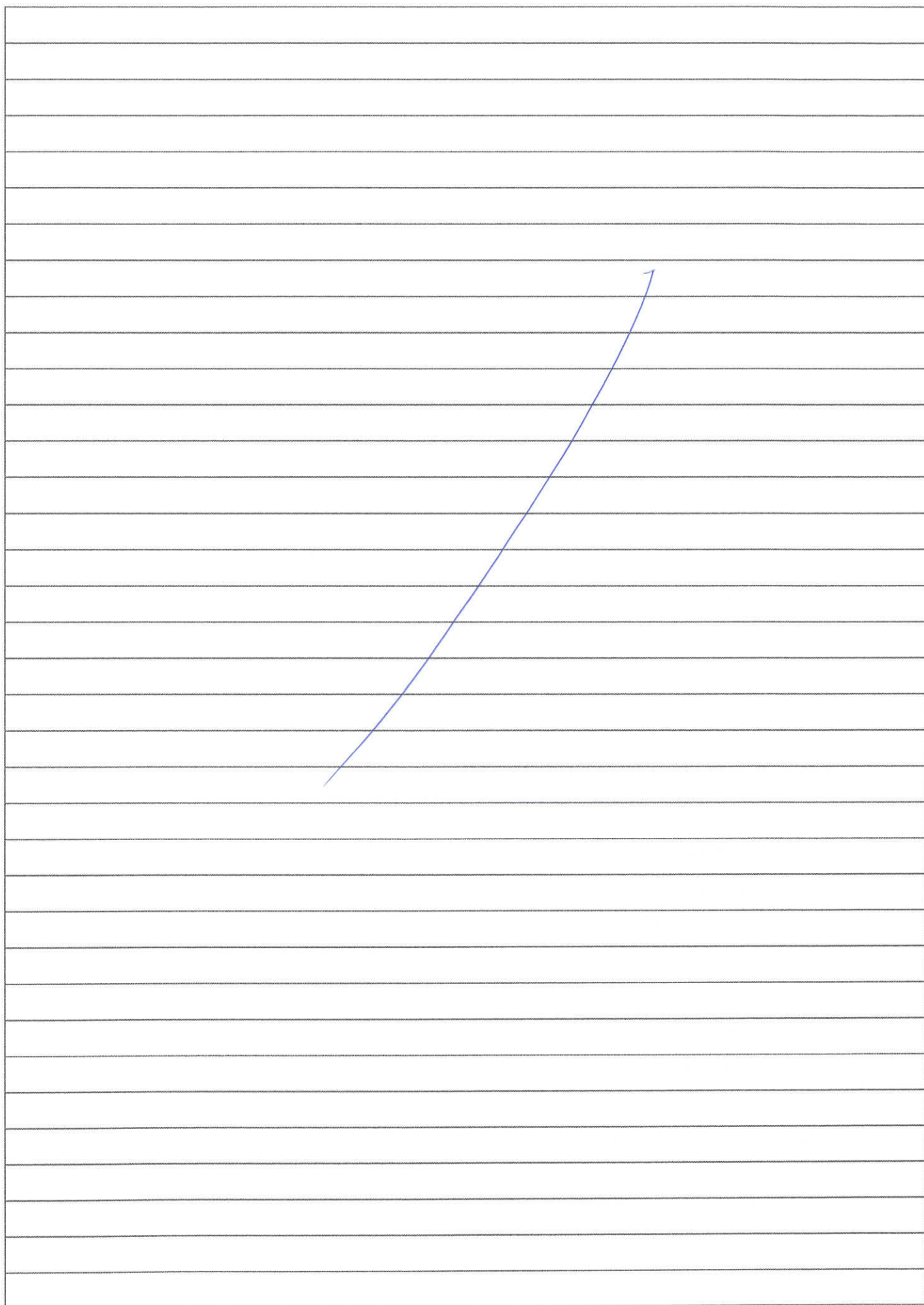
$$O.L = \frac{(n^{\circ} \text{ de orbital ligante}) - (n^{\circ} \text{ de orbital antiligante})}{2}$$

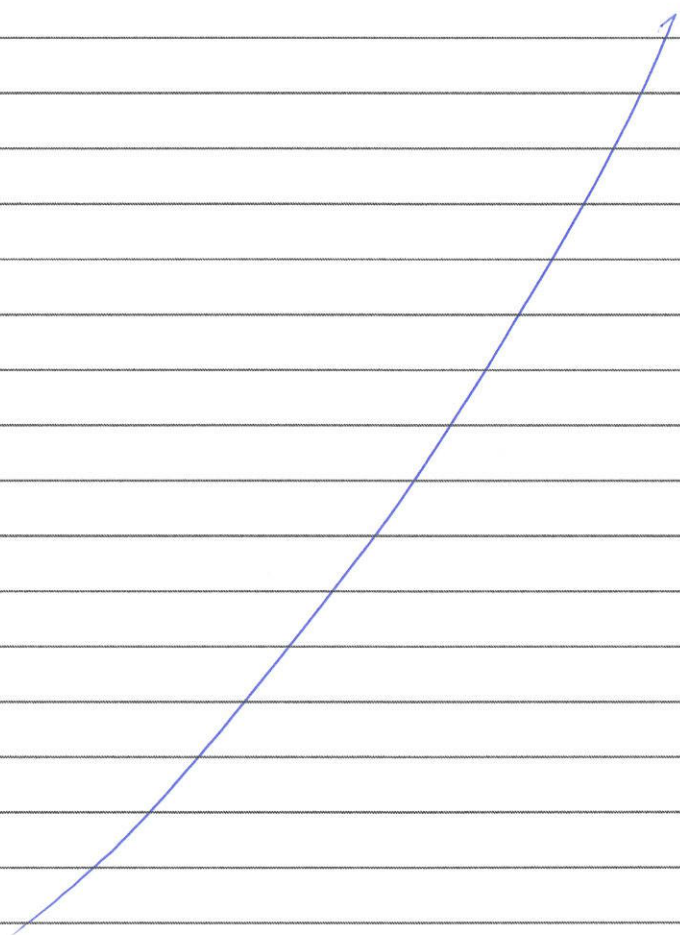
No caso do H_2 o $O.L.=1$ indicando a formação de um ligação sigma (σ). Já no caso do He_2 a ordem de ligação é zero indicando a molécula de He_2 não é formada. A molécula $ion\ H_2^+$ possui $O.L.=0,5$ indicando ser um composto para estável. Portanto, além de indicar a formação de ligação, o $O.L$ serve também para prever a força e o número de ligações formadas.

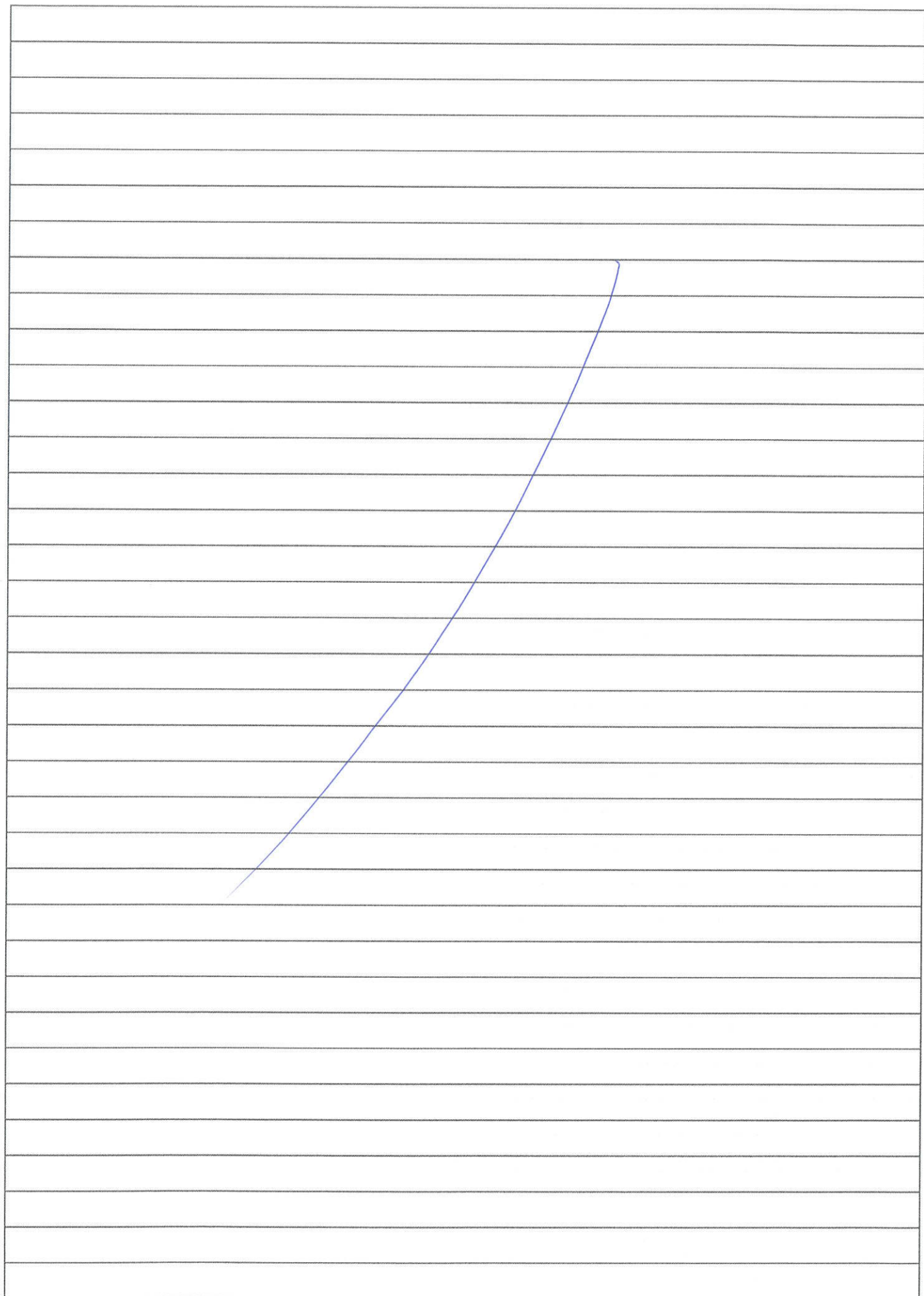
Conclusão

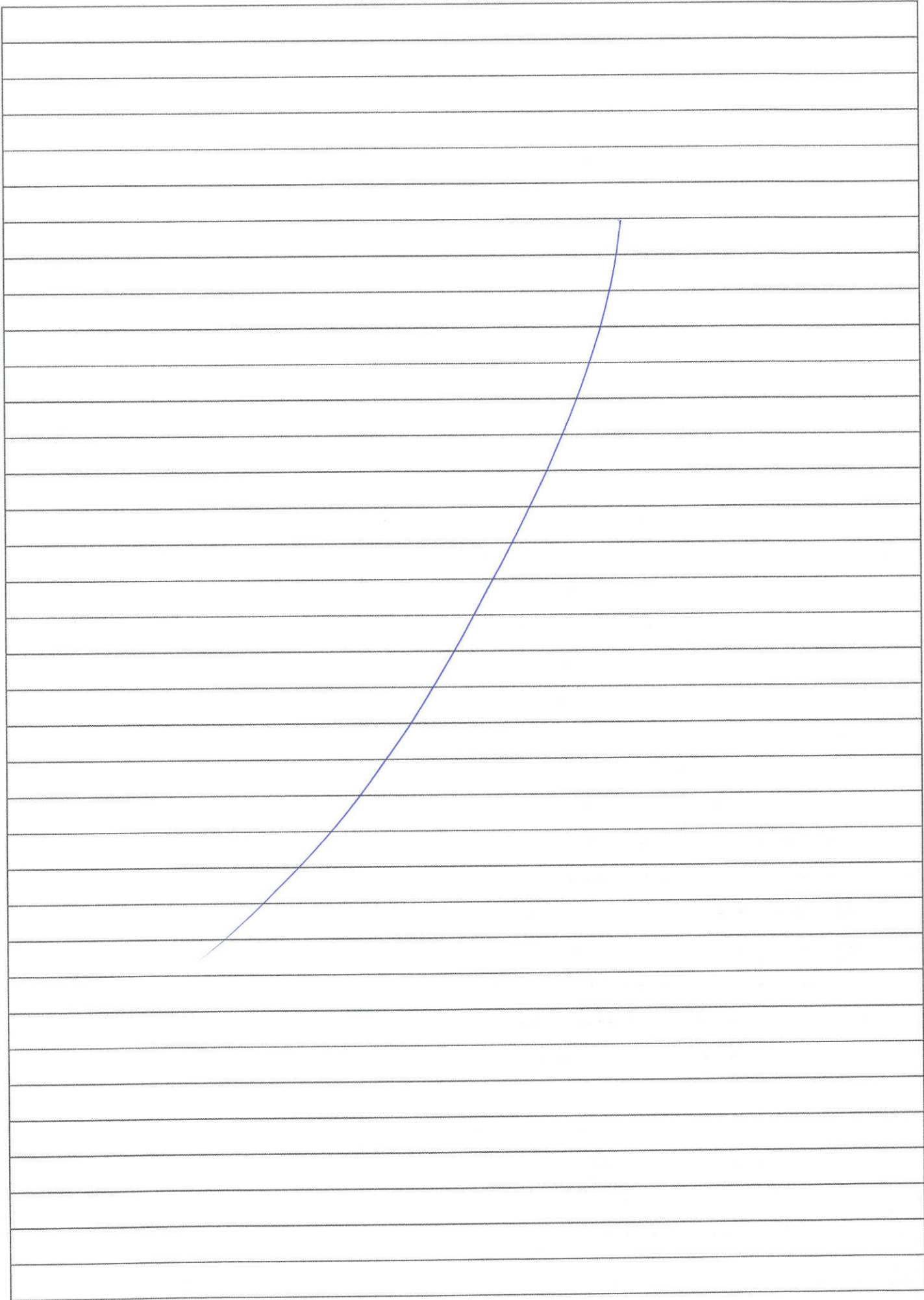
A T.O.M é o modelo de ligação de maior sucesso atualmente e também é o mais empregado. No entanto, a T.O.M também apresenta algumas limitações como substituir a correlação eletrônica ao atribuir a mesma probabilidade para configurações com ambos os elétrons mesmo átomo e com elétrons distribuídos entre dois átomos (termos iônicos e covalentes, respectivamente). Uma maneira de contornar esse problema é por meio da introdução de correlação eletrônica por meio de interação de configurações. Esse fato explicita a complexidade inerente ao modelo. Abordagens mais recentes como a de Baber, descreve a formação da ligação baseada em parâmetros críticos em que o caráter da ligação é um balanço entre termos cinéticos e potenciais. Há ainda outras abordagens que questionam a diminuição da densidade eletrônica na região nuclear. Portanto, a precisa descrição da ligação química é ainda um tema de debate, tornando o entendimento fundamental da matéria um universo ainda em aberto para exploração.

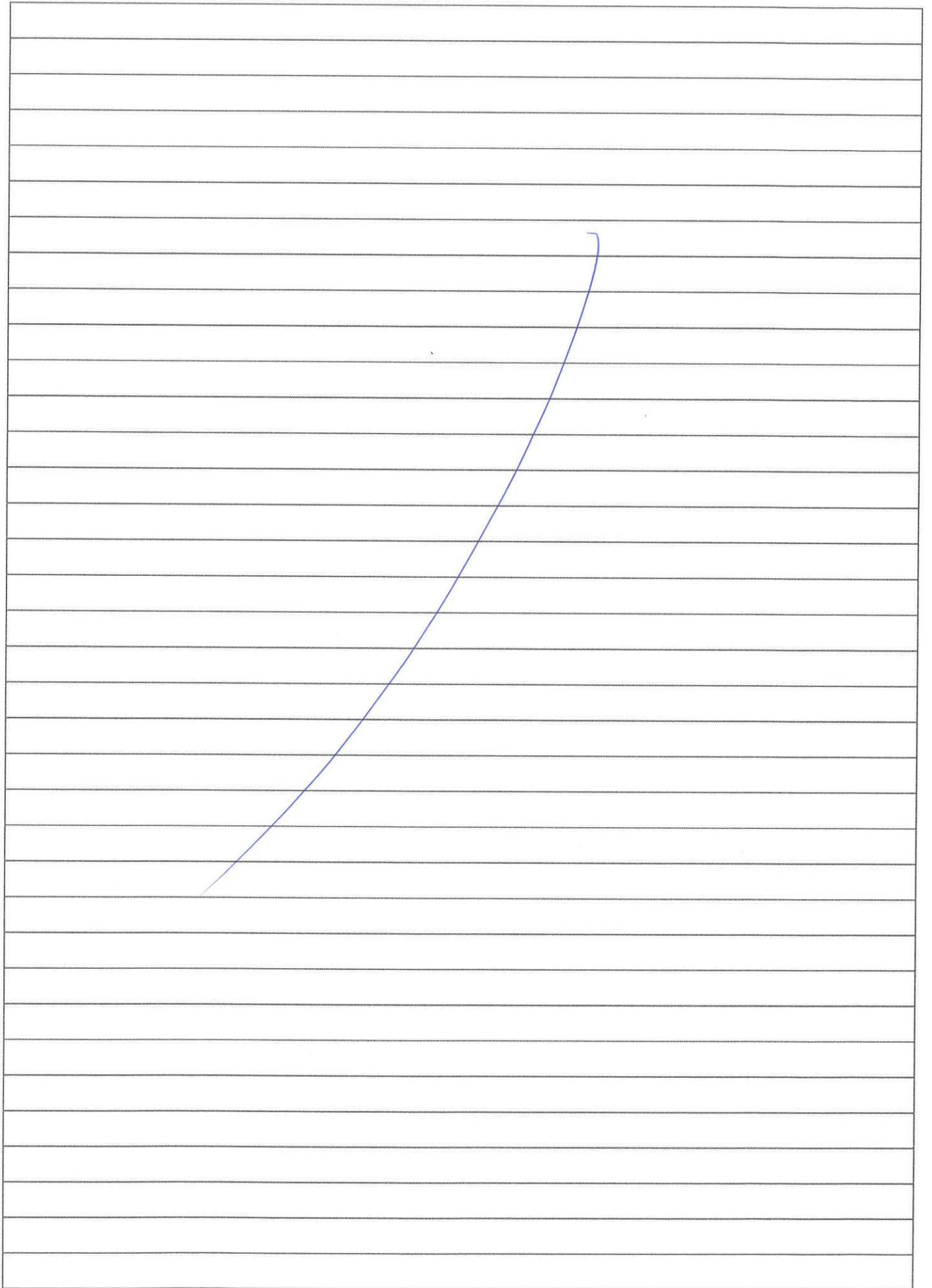


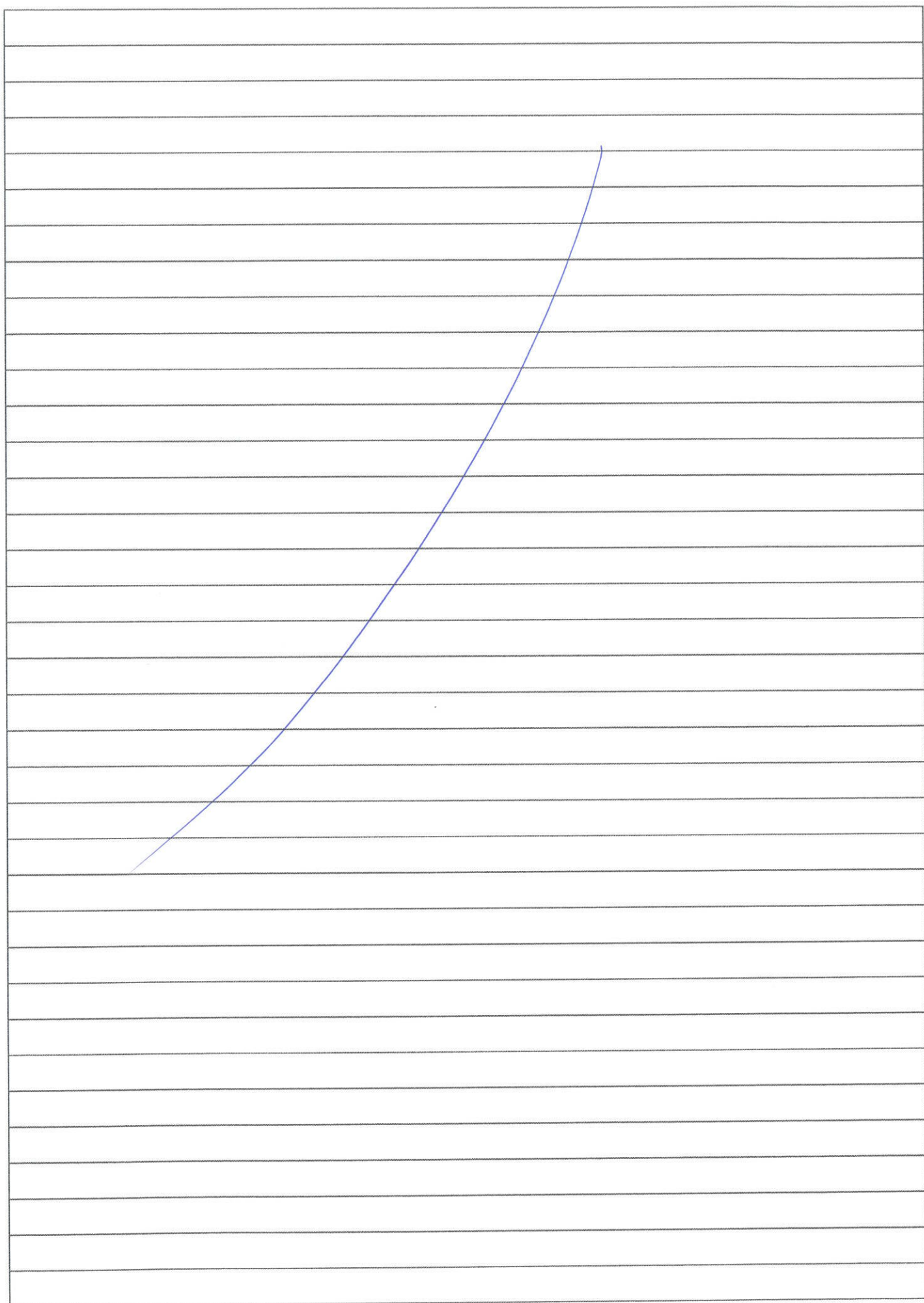


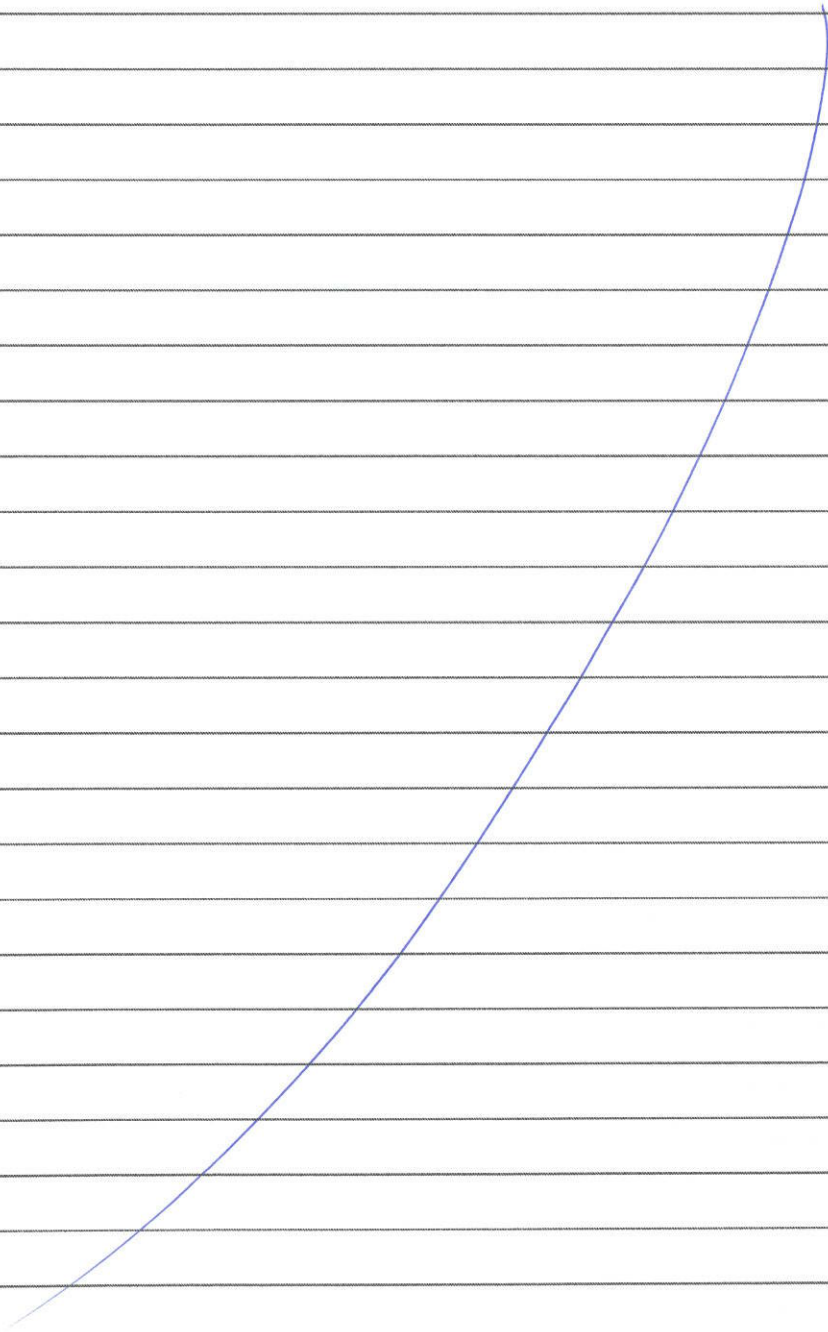


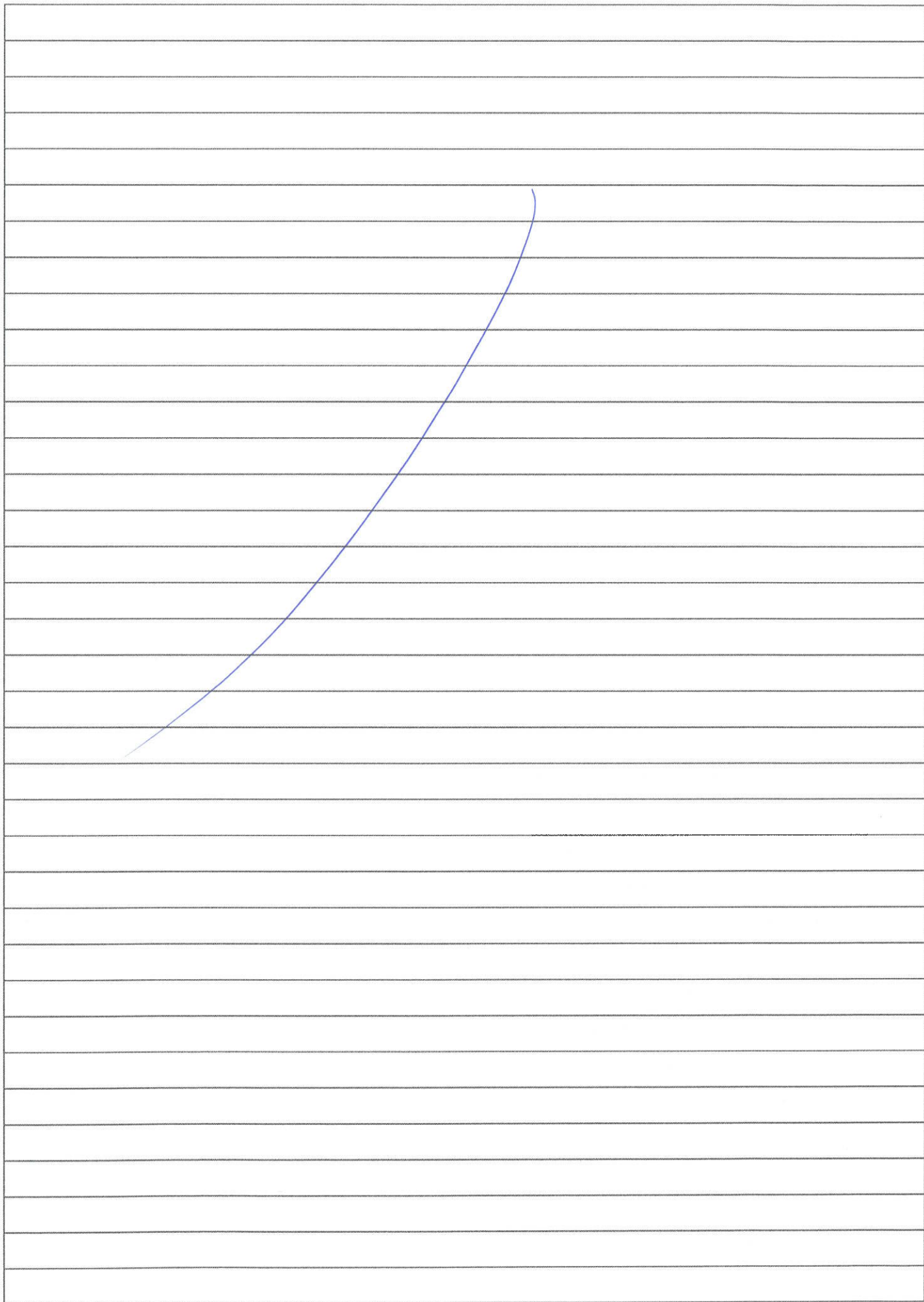


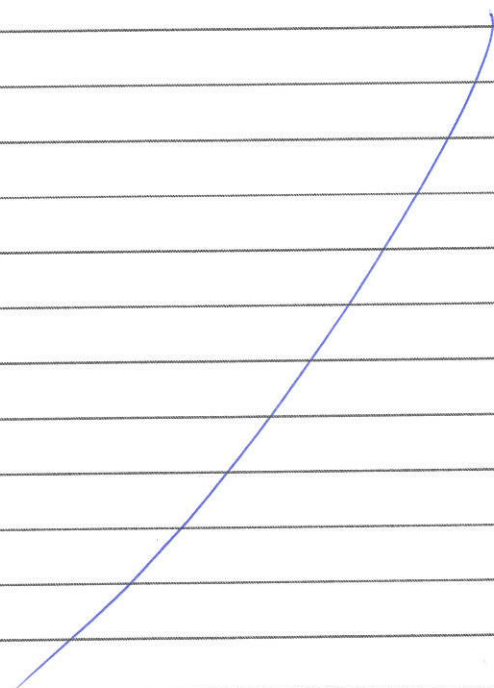


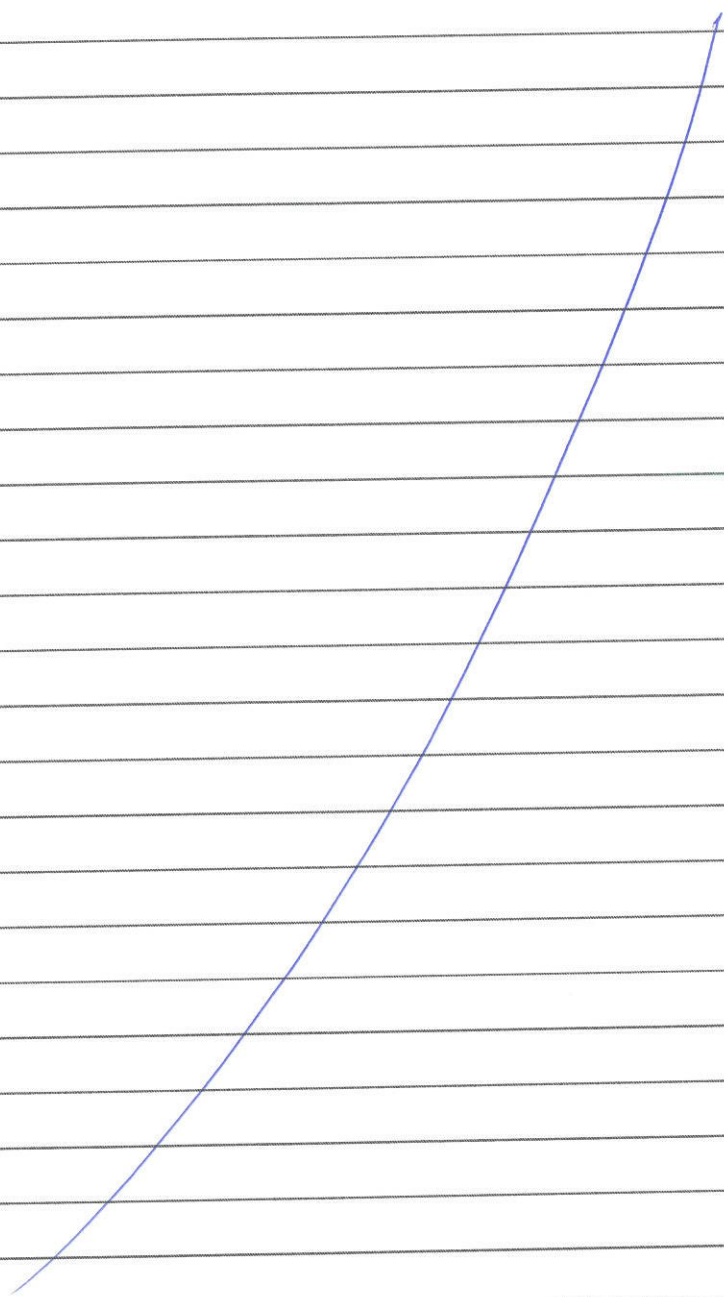












$$\psi = c_1 \rho_A e^{-\kappa_A r} + c_2 \rho_B e^{-\kappa_B r} \quad \chi_a = \kappa_A^{1/2} \rho_A e^{-\kappa_A r} \quad \chi_b = \kappa_B^{1/2} \rho_B e^{-\kappa_B r}$$

$$\psi_e = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

unidades atômicas (me = e = 1)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}$$

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

- Hamiltoniano e produto interno é linear assim:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = c_a^2 \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_A \rangle + c_b^2 \langle \phi_B | \hat{H} | \phi_B \rangle + c_a c_b \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle + c_b c_a \langle \phi_B | \hat{H} | \phi_A \rangle$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = c_a^2 + c_b^2 + 2 c_a c_b S_{AB}$$

orbitais ψ m.b. $\Rightarrow c_a$ e c_b são reais $\frac{\partial E}{\partial c_a} = 0$

Hamiltonianos hermitianos e as funções ϕ_A e ϕ_B são reais

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - E \\ H_{BA} - E & H_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0 \rightarrow \text{soluções não triviais}$$

$$(c_a - E) - (c_b - E) = 0 \rightarrow \text{energia de combinação}$$

termo $\rightarrow$ momento angular total

Σ	0
Π	1
Δ	2
Φ	3

termos eletrônicos são classificações que descrevem os estados quânticos de uma molécula resumindo propriedades como momento angular, simetria e multiplicidade de spin

$2S+1$
 $\rightarrow$ simetria

- função de onda OM, descreve a correlação eletrônica, por atribuir, a mesma probabilidade para configurações com ambos elétrons no mesmo átomo e com elétrons distribuídos entre dois átomos. Correlação eletrônica introduzida por meio de interação de configuração.

$$\psi_2 = [\phi_A(1) + \phi_B(2)] [\phi_A(2) + \phi_B(1)]$$

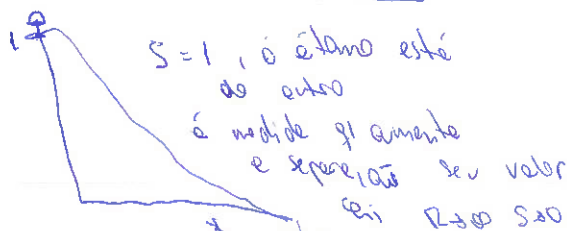
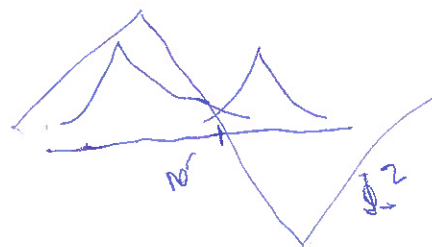
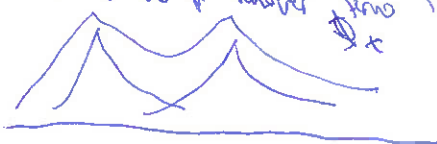
$$\psi = \phi_A(1) \phi_A(2) + \phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_B(1) \phi_A(2) + \phi_B(1) \phi_B(2)$$

Não há certa probabilidade de ambos elétrons estarem no mesmo núcleo (o de p menor, mas íonico)

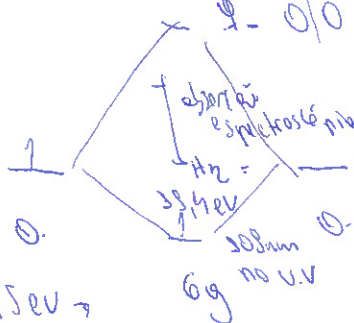
- termos iônicos covalentes

$$= \text{probabilidade pt 2 elétrons}$$

mas na verdade no estado fundamental átomos neutros, função zero quando $R \rightarrow \infty$



$S=1$, o átomo está do outro
é molécula gaseosa e separação seu valor $R \rightarrow \infty$ são



orbital antiligante
é + antiligante do p
ou orbital ligante
é ligante

nº orbitais atômicos =
nº orbitais moleculares

antiligante - energia maior qd dos átomos isolados
 $\rightarrow$ interferência destrutiva, p. cancela
as suas amplitudes dando origem
ao plano nodal entre os núcleos
 $\rightarrow$ exclusão de região interna

4,5 eV $\rightarrow$ energia de dissociação $\rightarrow$ indica a energia necessária para separar os átomos
energia de ligação $\rightarrow$ energia necessária para separar os átomos

interagir fortemente com o núcleo
interagir internamente com o núcleo
interagir internamente com o núcleo