

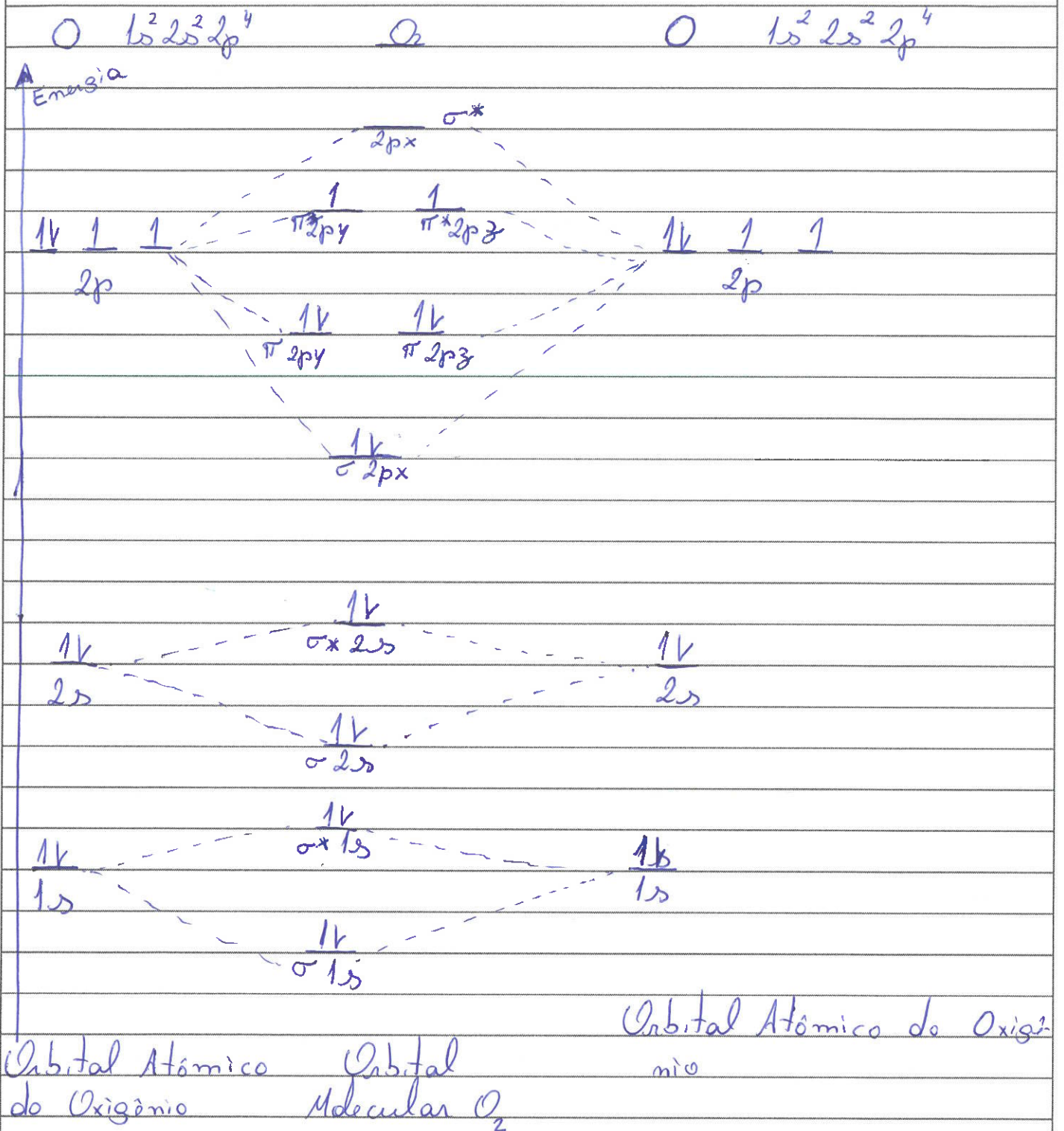
Estrutura Eletrônica de Moléculas diatômicas na Aproximação dos Orbitais Moleculares

A descrição da estrutura eletrônica de moléculas diatômicas constitui um dos pilares fundamentais na compreensão das propriedades químicas e espectroscópicas de espécies moleculares. Dentro do formalismo da Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), essa abordagem transcende o modelo de ligação de valência ao considerar os elétrons como distribuídos por orbitais que pertencem à molécula como um todo, e não a átomos individuais. Essa concepção é especialmente eficaz na análise de moléculas diatômicas, onde simetrias elevadas permitem simplificações matemáticas e classificações rigorosas dos orbitais envolvidos.

Fundamentos dos Orbitais Moleculares - TOM

- A construção dos orbitais moleculares parte da combinação linear dos orbitais atômicos respeitando os princípios da simetria espacial e energética.
- Para moléculas diatômicas homonucleares como H_2 , O_2 ou N_2 as combinações podem ser simétricas (ligantes) ou antissimétricas (antiligantes), formando orbitais σ , σ^* , π , π^* . (Ver diagrama na figura 1.)
- A energia relativa dos orbitais depende da sobreposição dos orbitais atômicos, suas simetrias e a diferença de energia entre eles. Essa ordenação pode diferir para elementos de número atômico menor ($Z \leq 7$), como o oxigênio, onde os orbitais $\pi 2p$ são mais estáveis que os $\sigma 2p$.

Diagrama do Orbital Molecular do O_2



Ordem de ligação $\Rightarrow OL = \frac{1}{2} (\text{ligante} - \text{não ligante}) \Rightarrow$

$$OL = \frac{10 - 6}{2} = 2 \quad \text{Ordem de ligação} = 2$$

Figura 1 - Diagrama do Orbital Molecular do O_2 como exemplo de construção de diagramas para moléculas 2

homonucleares como a molécula do O_2 .

Caracterização da Estrutura Eletrônica

- O número de elétrons totais na molécula é distribuído conforme o princípio da exclusão de Pauli e o esquema de Aufbau

- A configuração eletrônica molecular permite a determinação da ordem de ligação dada por:

$$\text{Ordem de ligação (OL)} = \frac{N_{\text{ligantes}} - N_{\text{antiligantes}}}{2}$$

- A presença de elétrons em orbitais antiligantes reduz a força da ligação química, enquanto a ocupação exclusiva dos orbitais ligantes gera ligações mais estáveis.

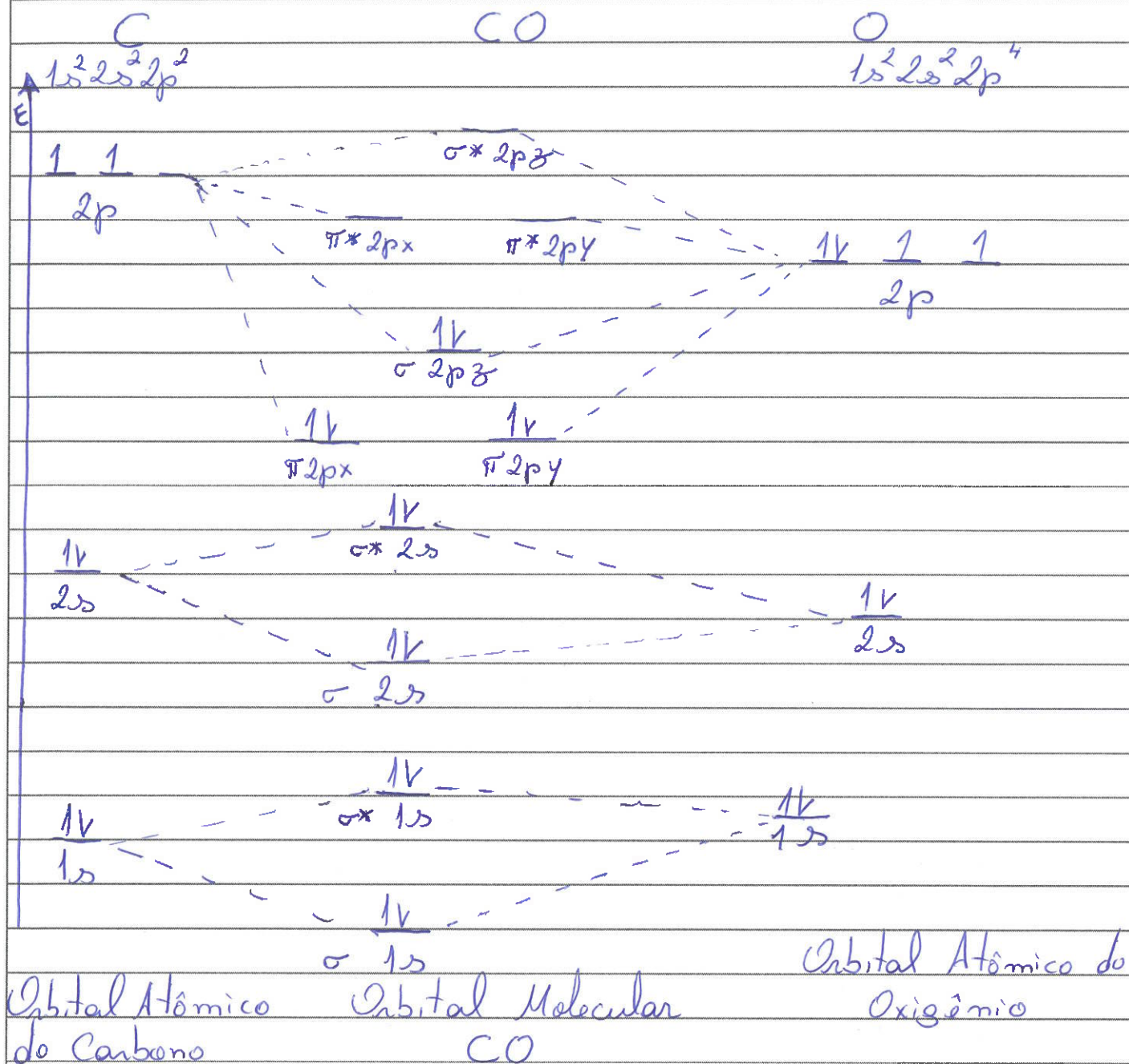
Implicações da Aproximação da TOM

- A TOM prevê corretamente propriedades magnéticas, como o paramagnetismo do oxigênio molecular (O_2) atribuído à presença de dois elétrons desemparelhados em orbitais π^* , conforme demonstrado no diagrama da figura 1.

- Permite entender a formação de ligações múltiplas e suas variações energéticas, o que é essencial na descrição de espectros eletrônicos e vibracionais.

- Em sistemas heteronucleares (como CO ou NO) os orbitais atômicos têm energias distintas, resultando em orbitais moleculares assimétricos e polarização eletrônica. (Ver diagramas nas figuras 2 e 3 como exemplificação)

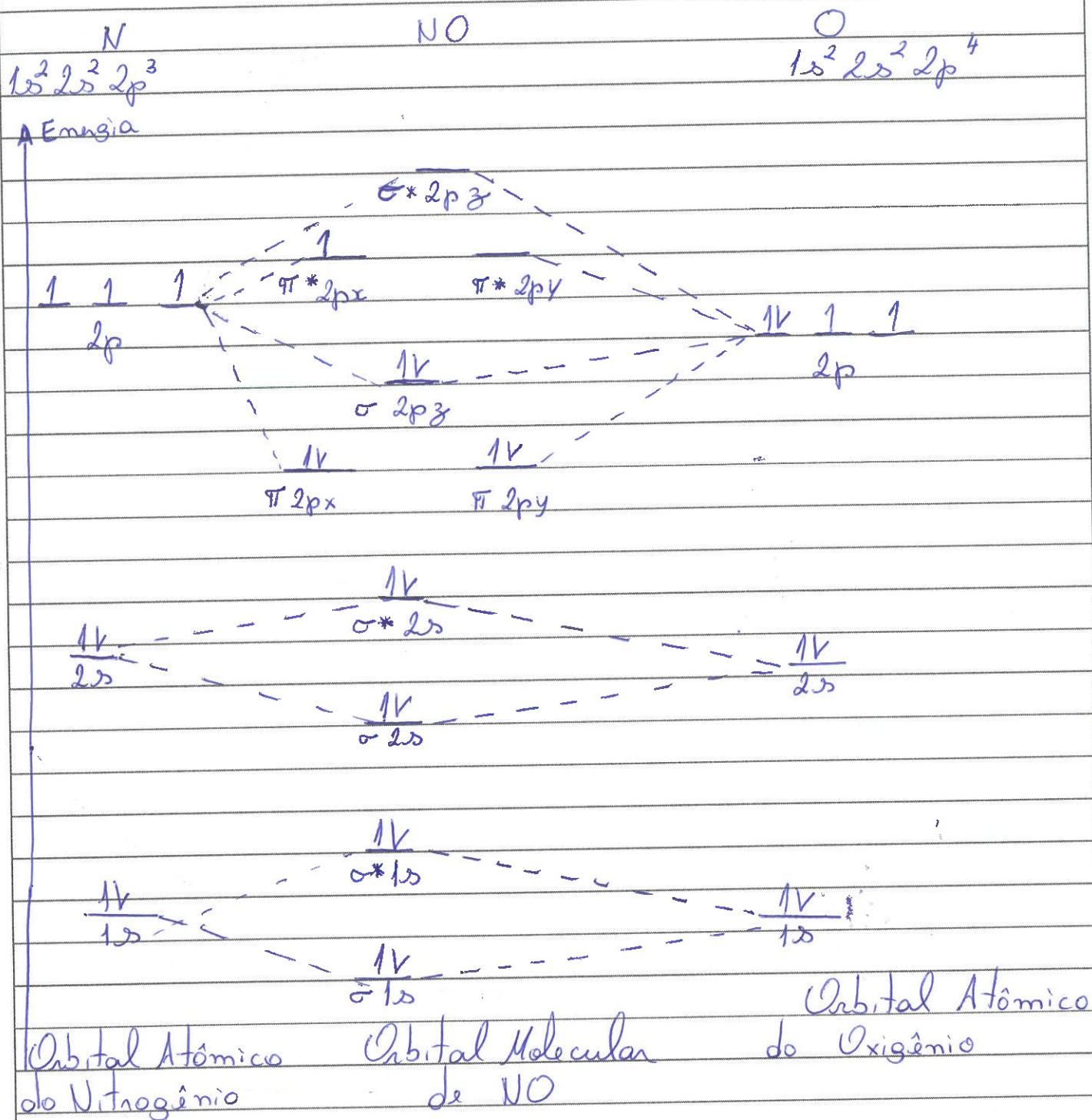
Diagrama do Orbital Molecular do CO



Ordem de ligação: $\frac{10 - 4}{2} = 3$

Figura 2 - Diagrama do Orbital Molecular da molécula de CO como exemplificação de um sistema heteronuclear

Diagrama do orbital molecular do NO



$$\text{Ordem de Ligação} = \frac{10 - 2}{2} = 2,5 \rightarrow \text{N} \equiv \text{O}$$

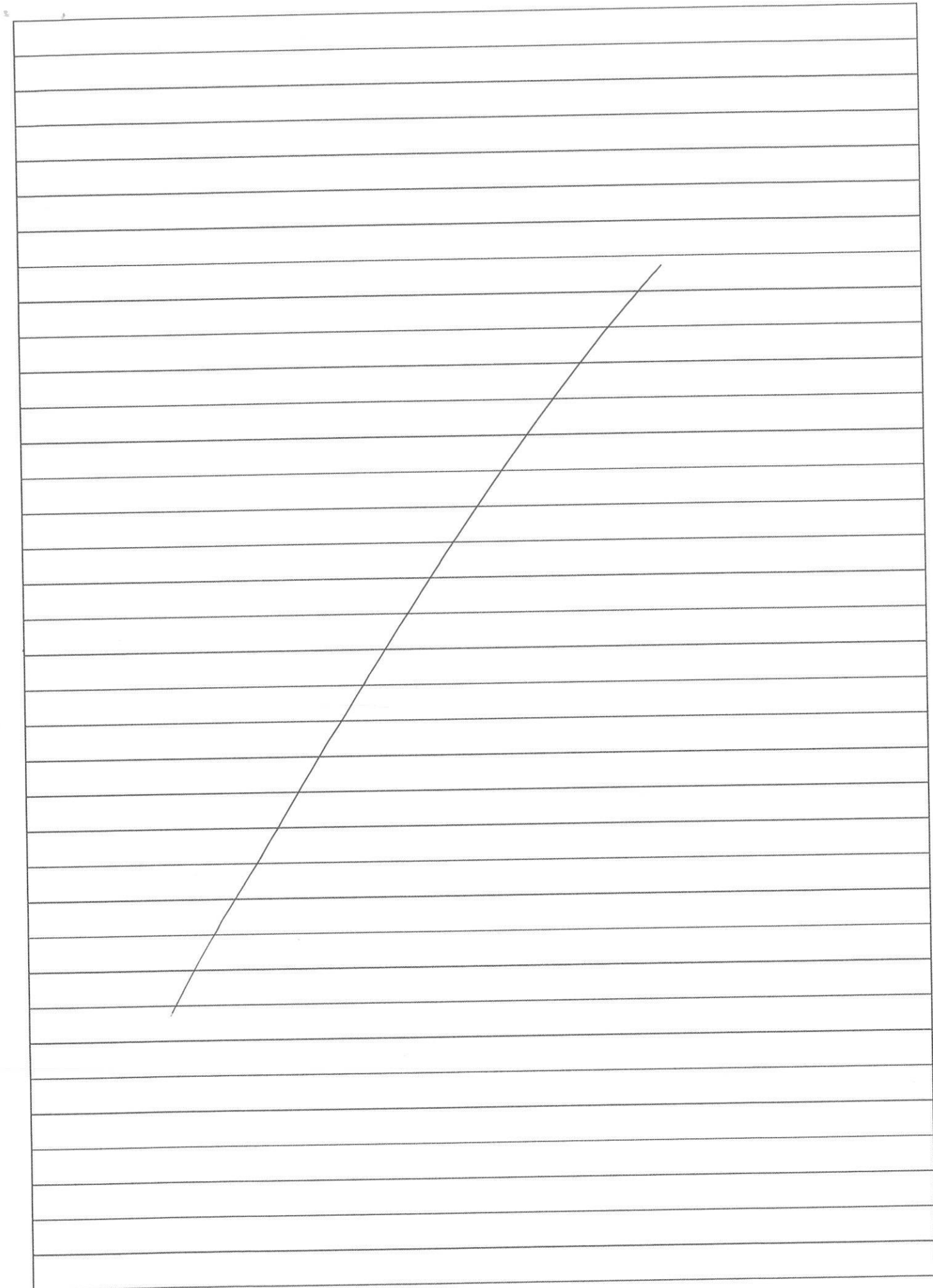
obs: Um elétron desemparelhado, indicando o paramagnetismo.

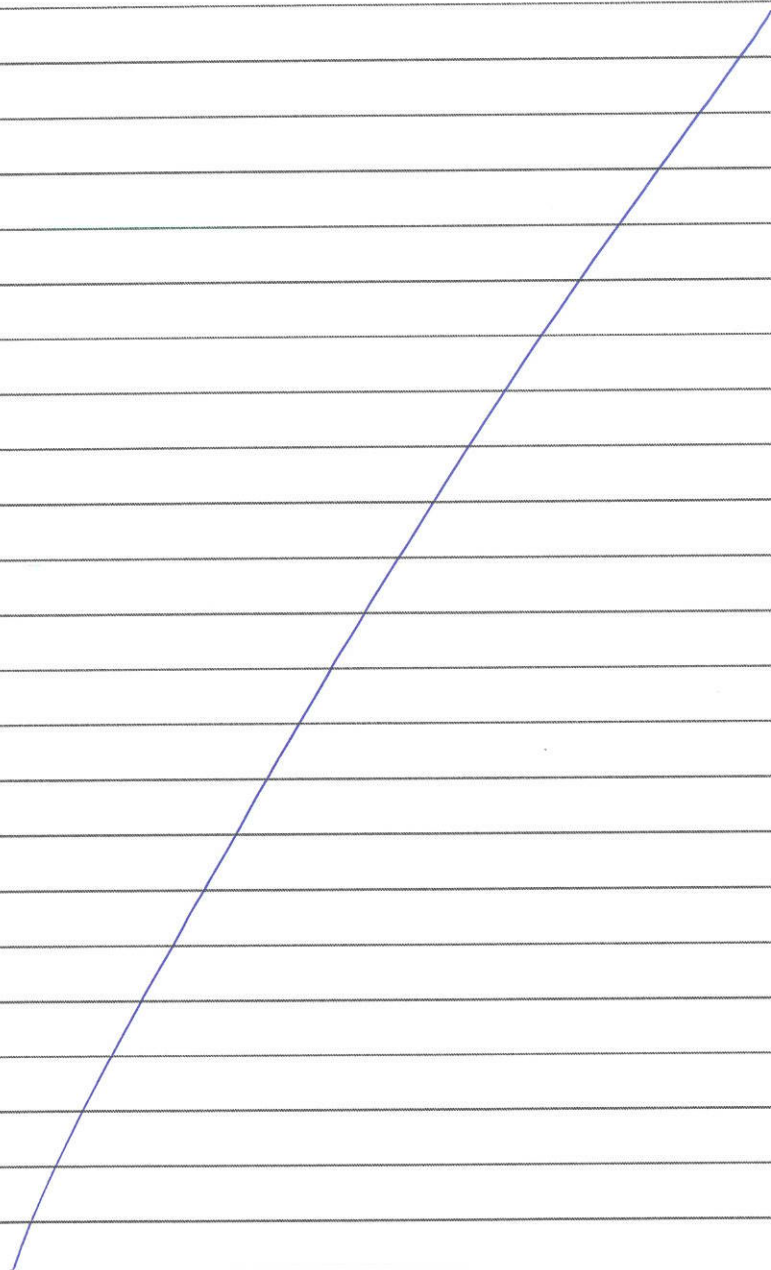
Figura 3 - Diagrama do Orbital Molecular do NO como exemplo de um sistema Heteronuclear

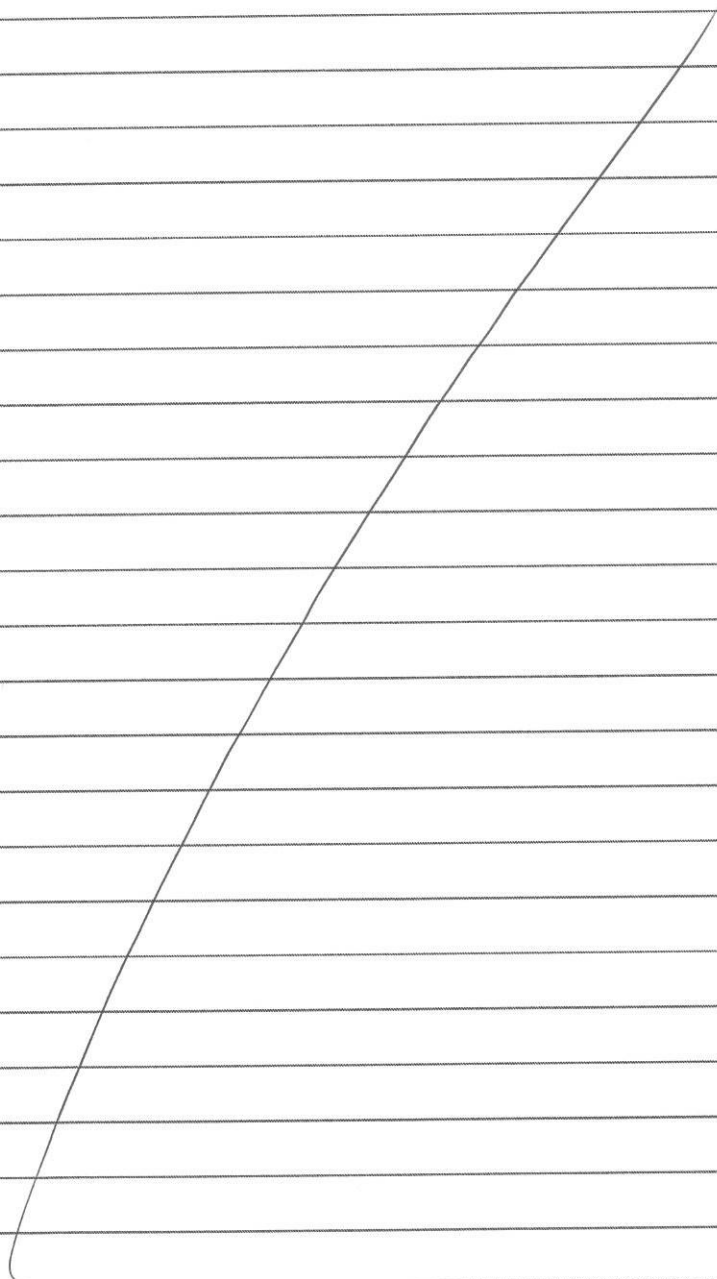
Avanços Computacionais e Correlações com Experimentos

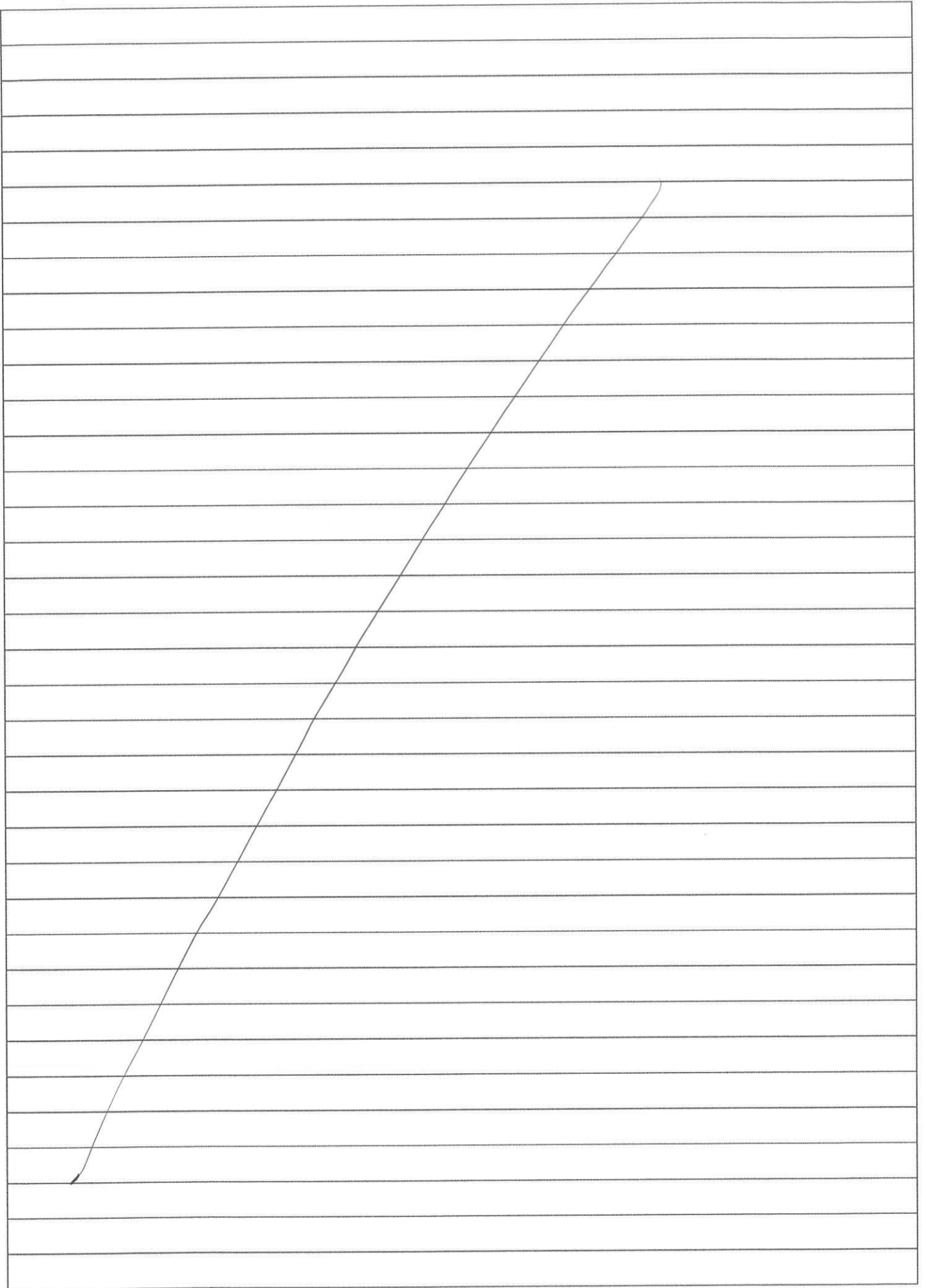
Os métodos ab initio, como Hartree-Fock e DFT (Teoria do Funcional da Densidade), refinam a descrição eletrônica ao considerar correlações entre elétrons que a aproximação básica da TOM não incorpora.

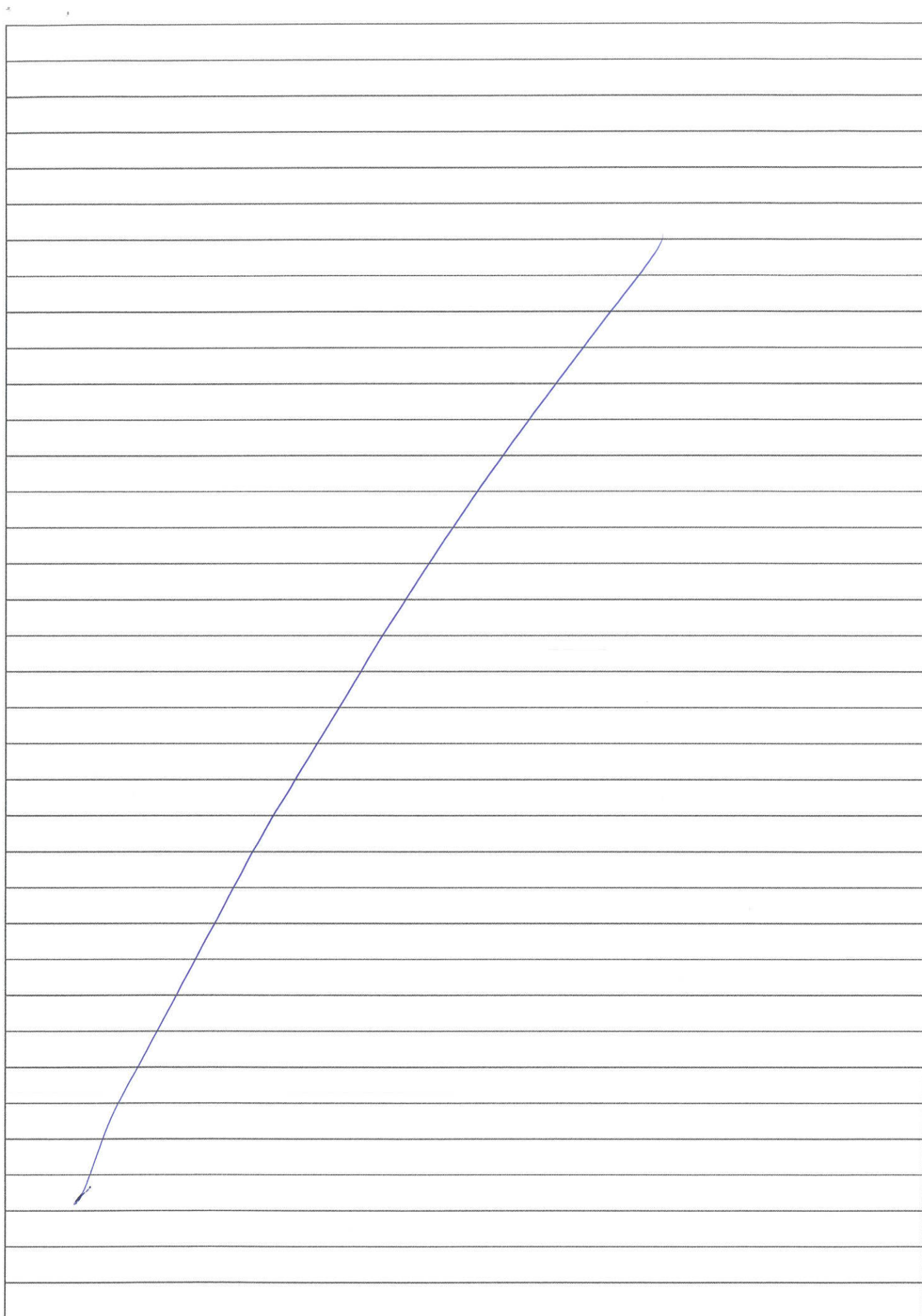
Além disso, a análise de espectros fotoeletrônicos e espectroscopia de absorção eletrônica confirma as predições orbitais, consolidando a TOM como uma ferramenta robusta na química quântica molecular.

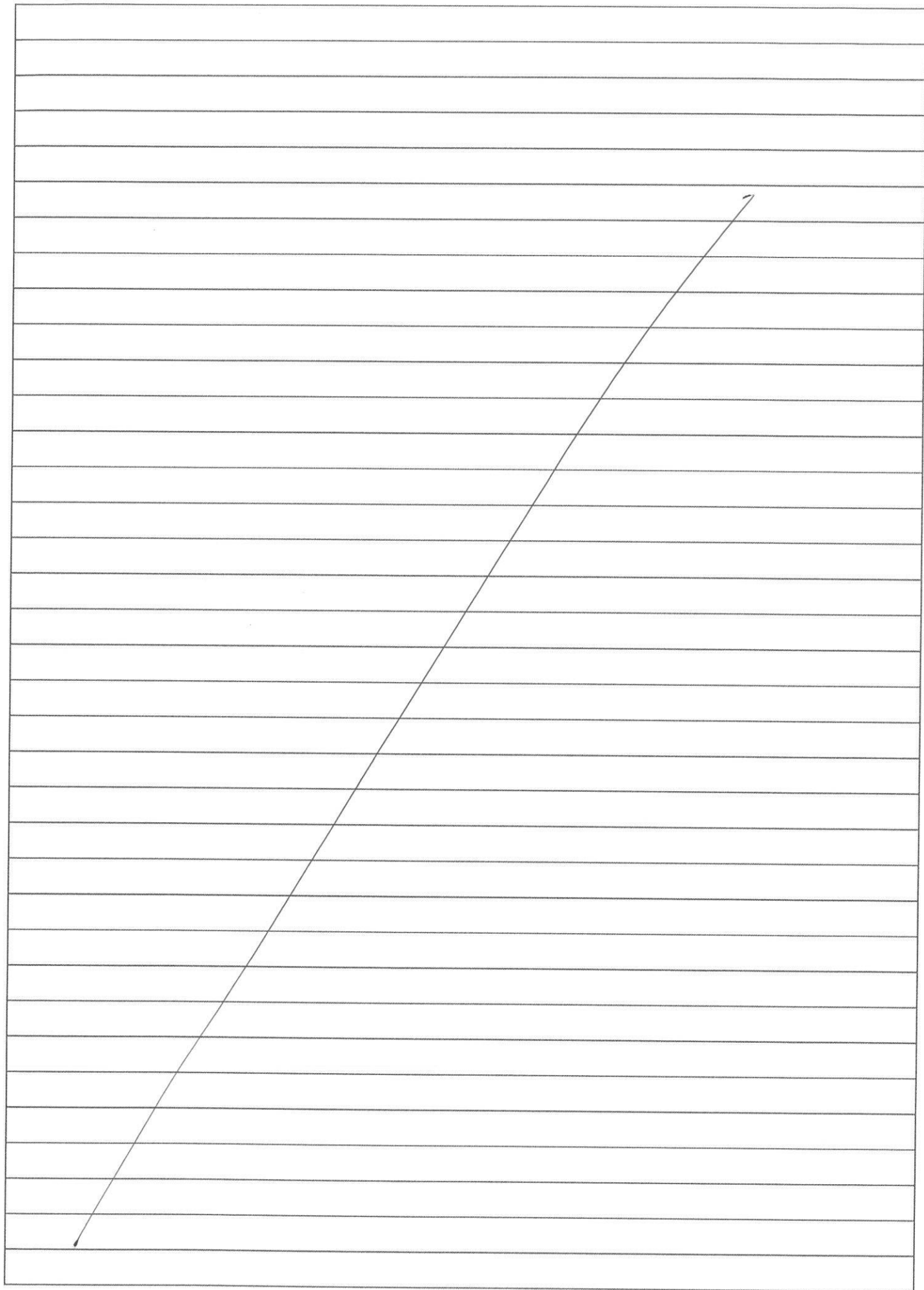


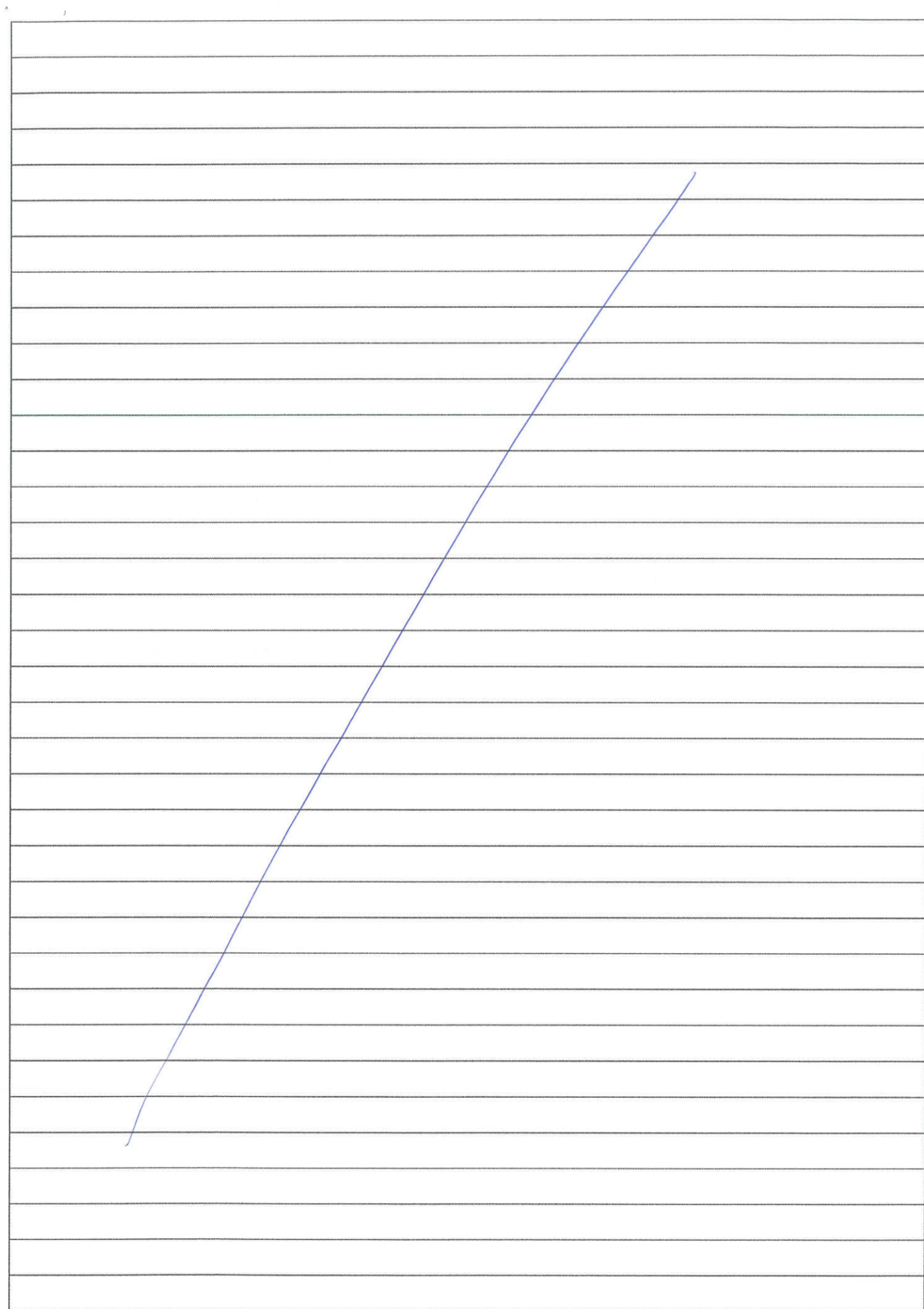


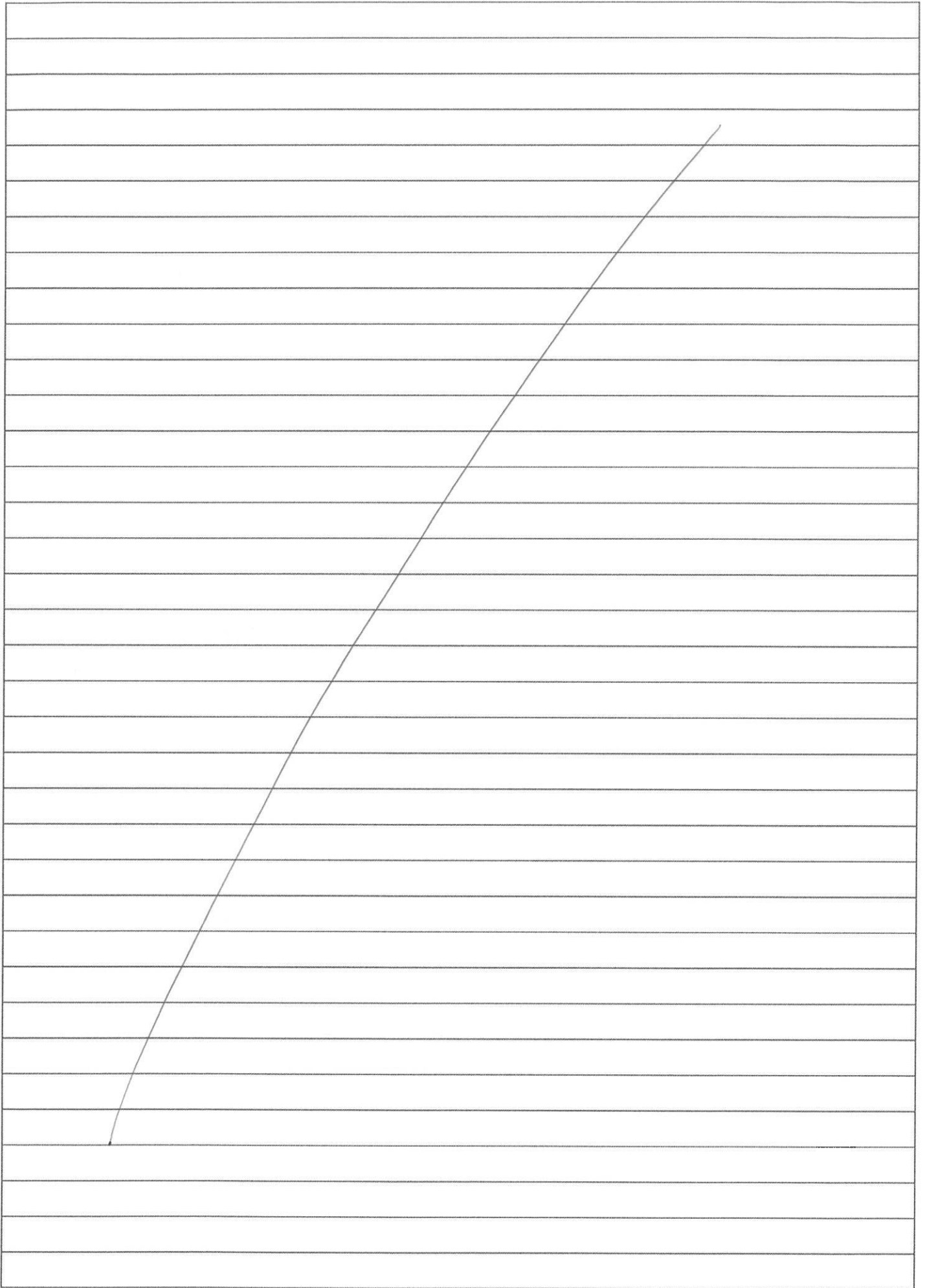


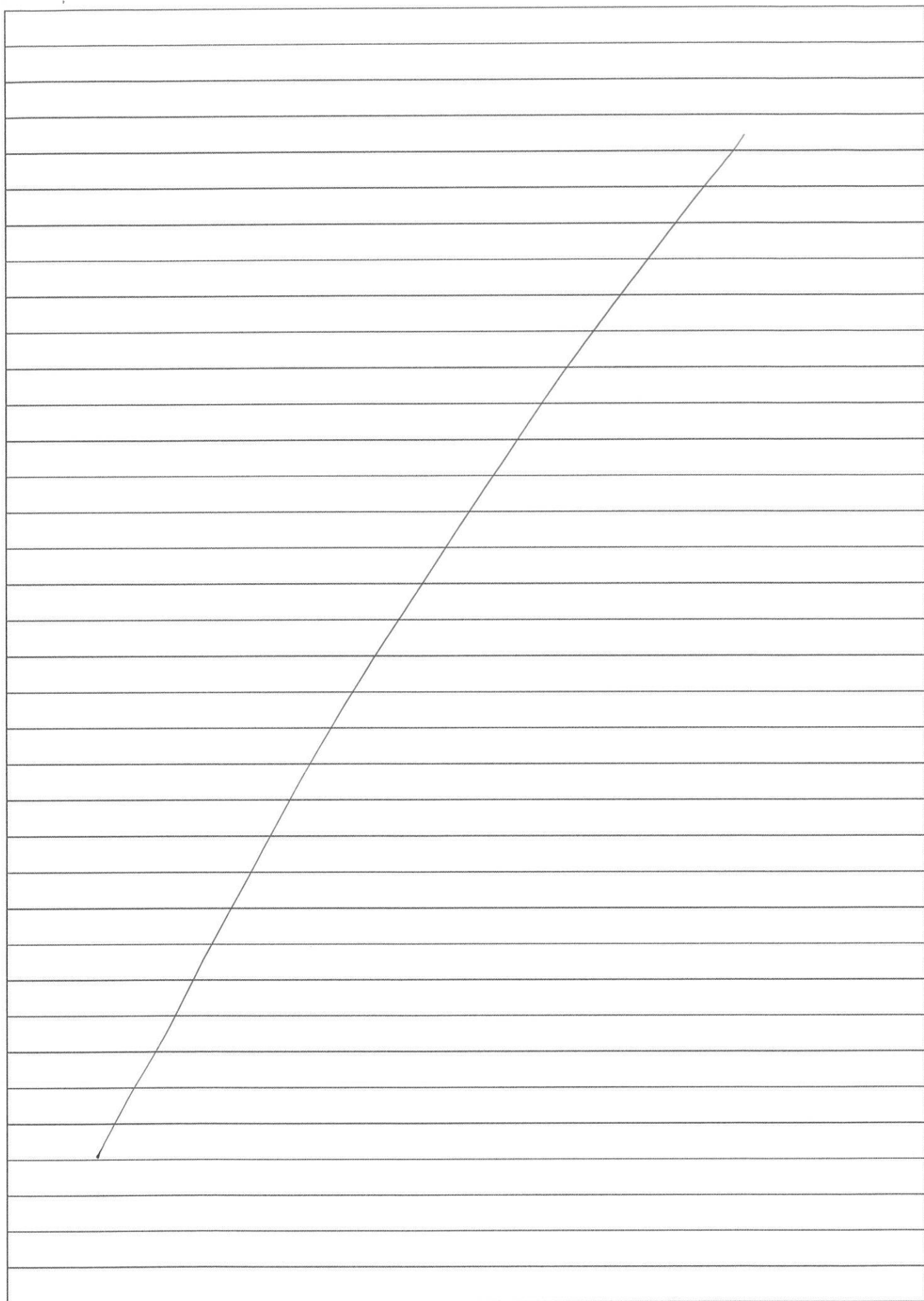


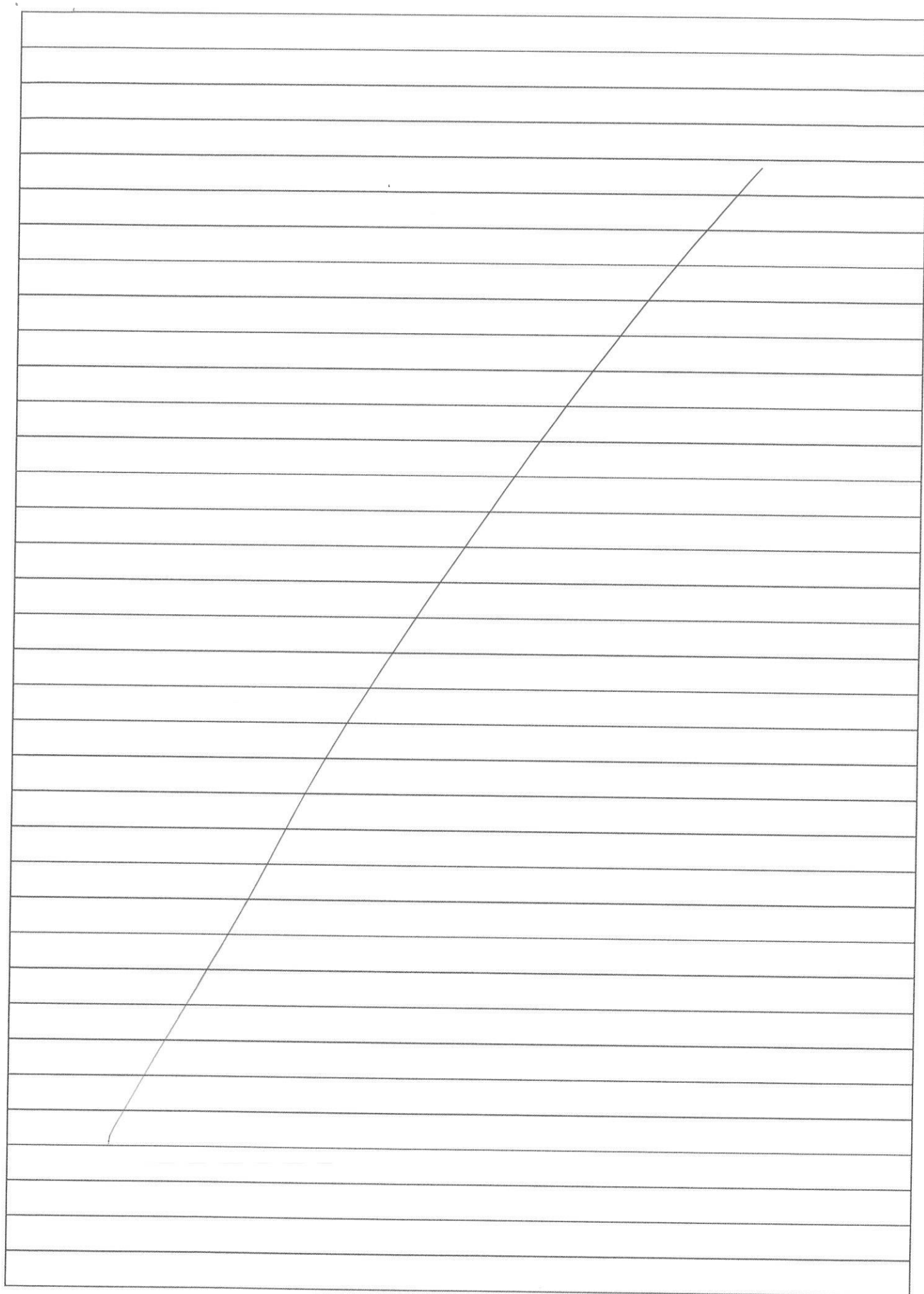


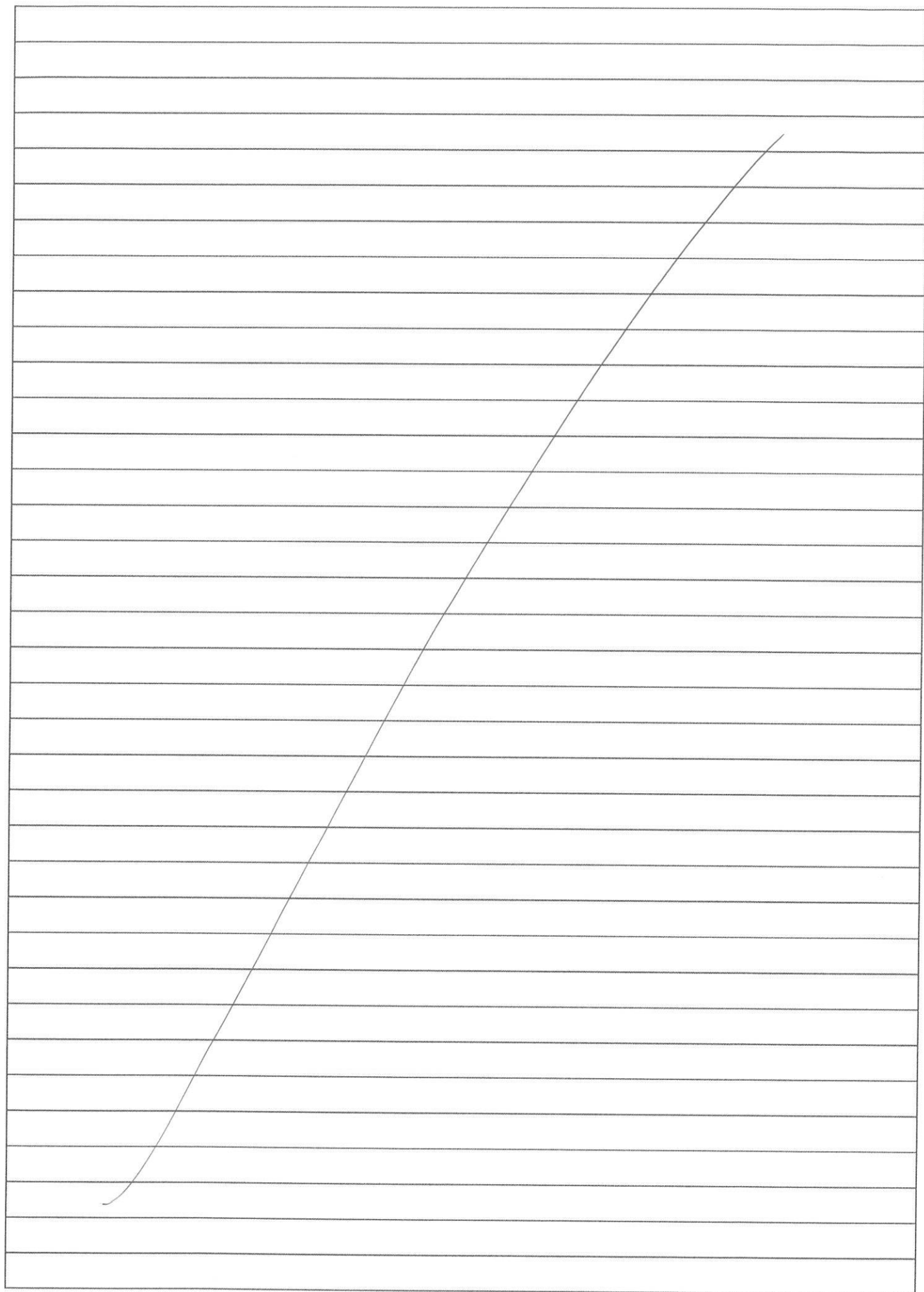


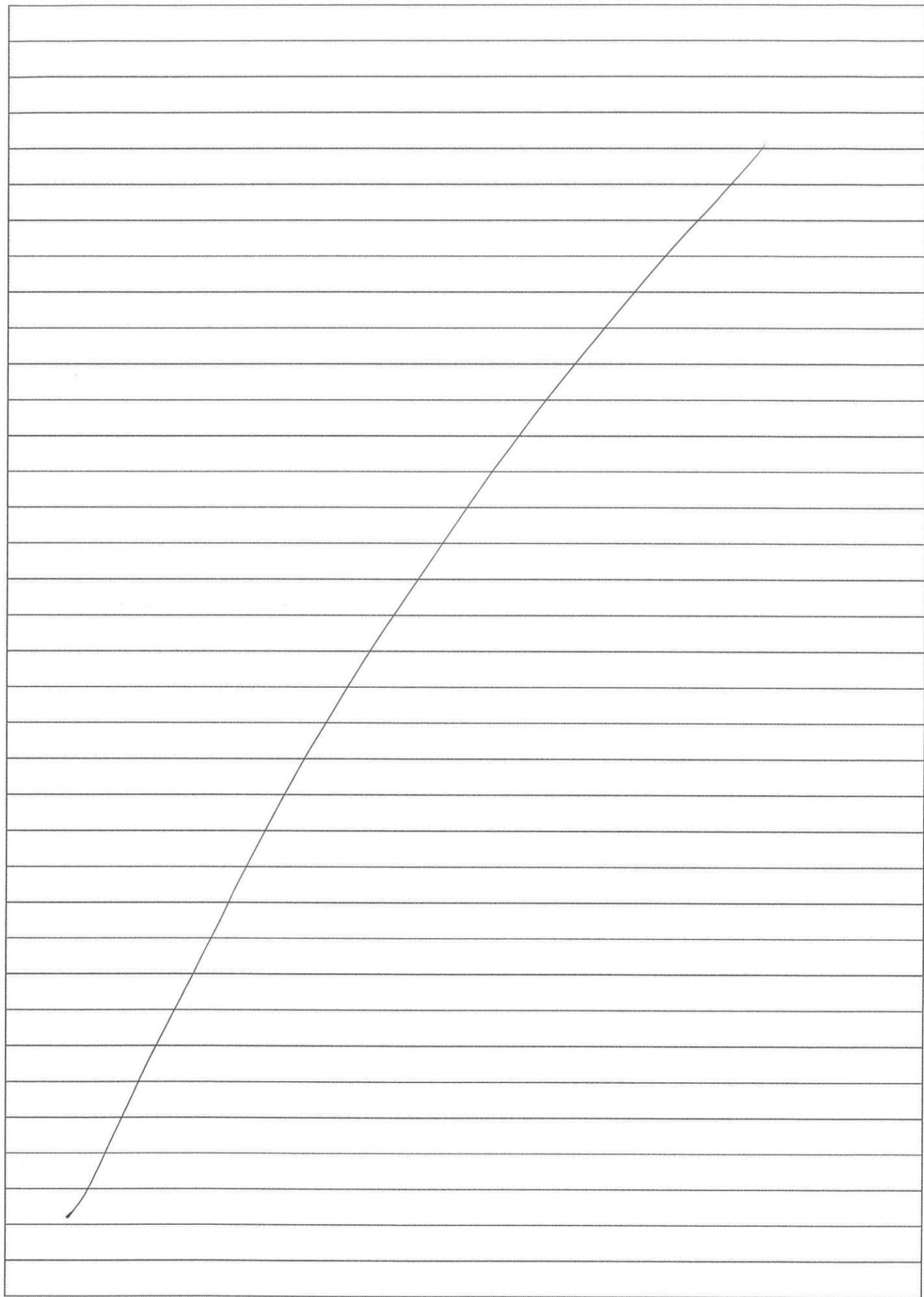


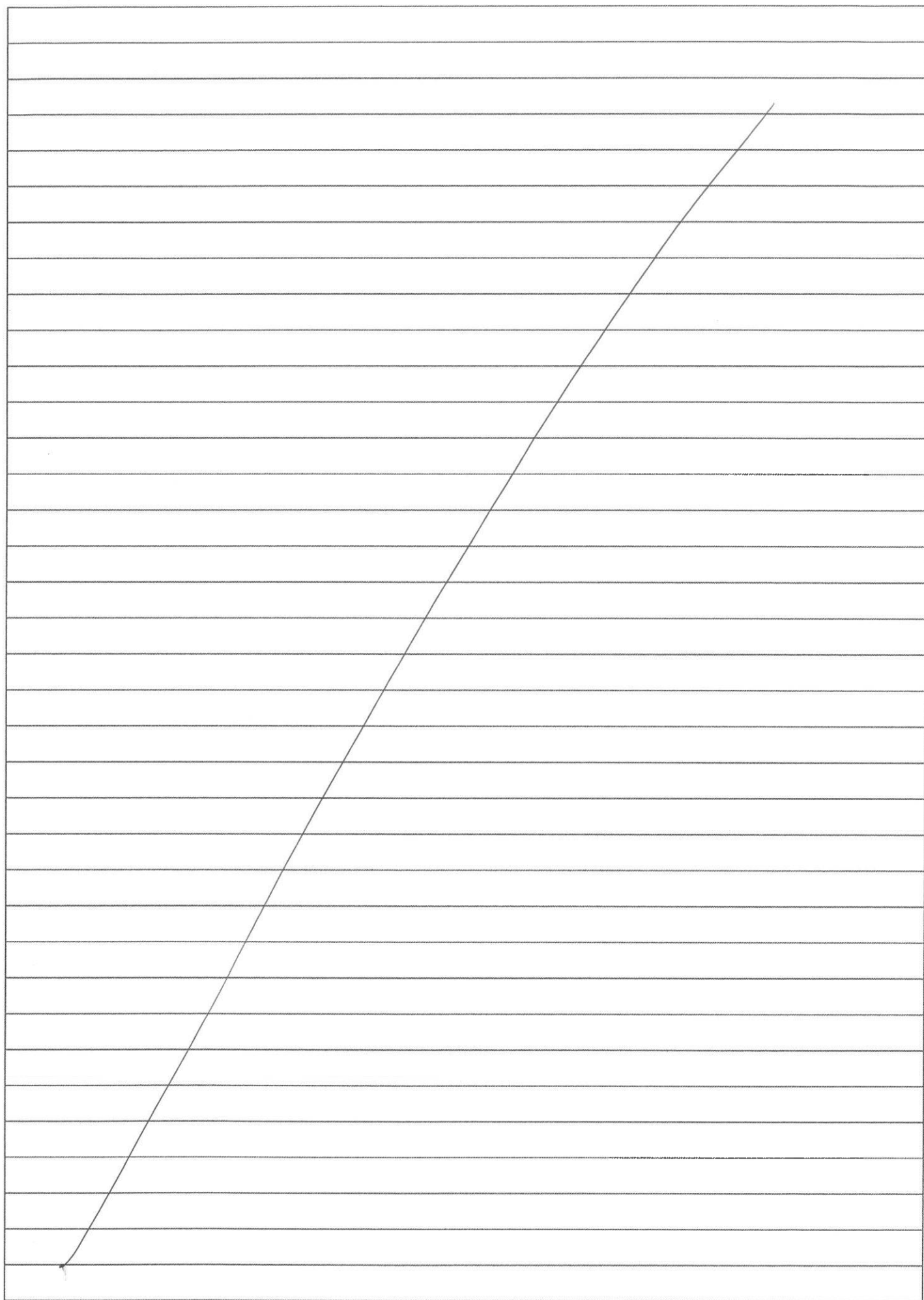


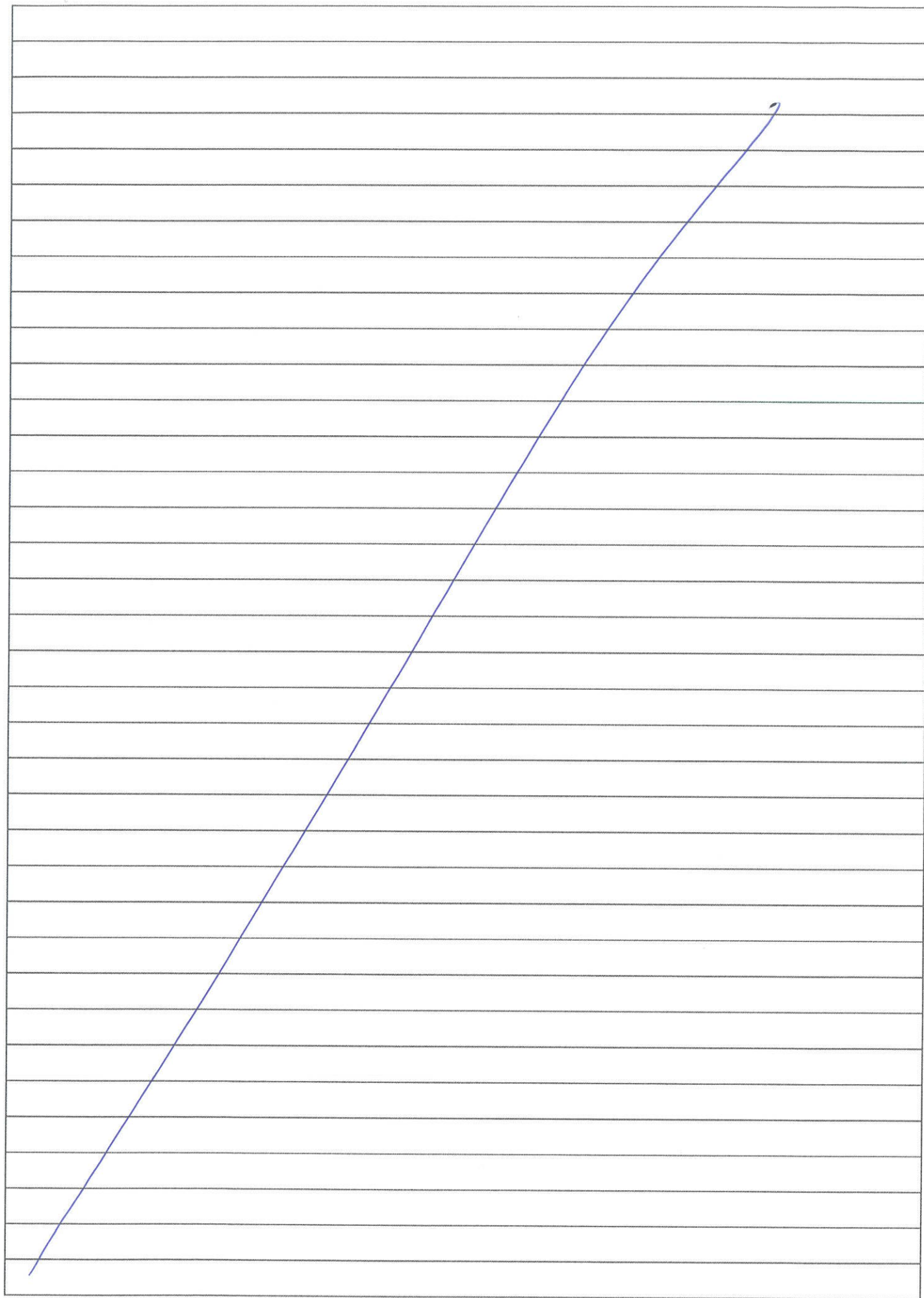








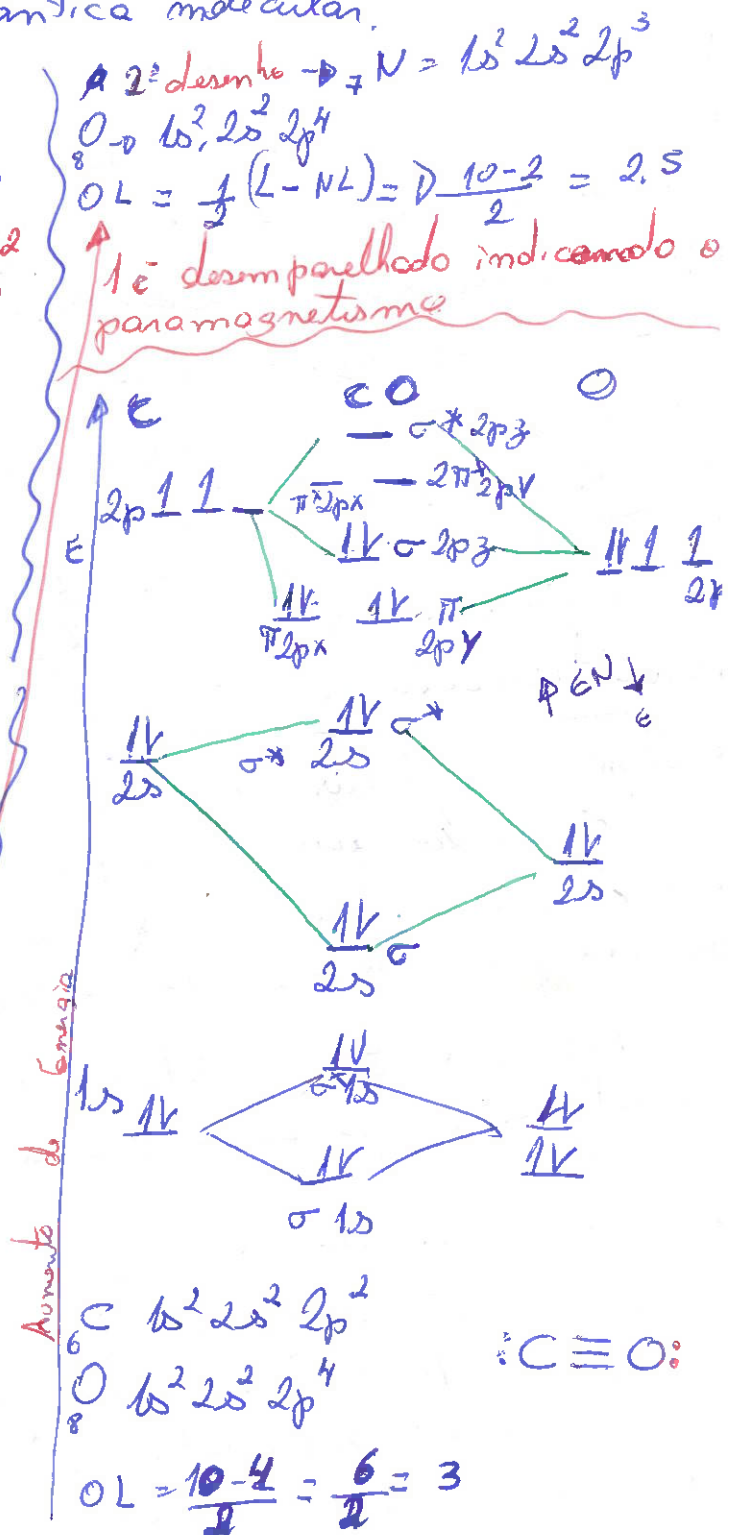
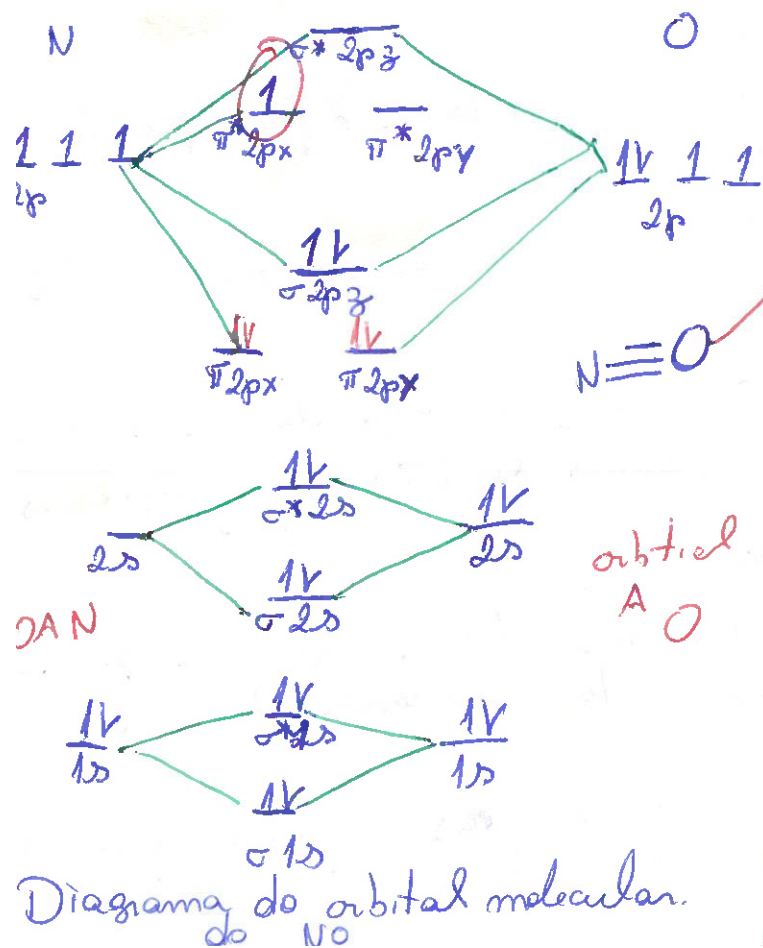
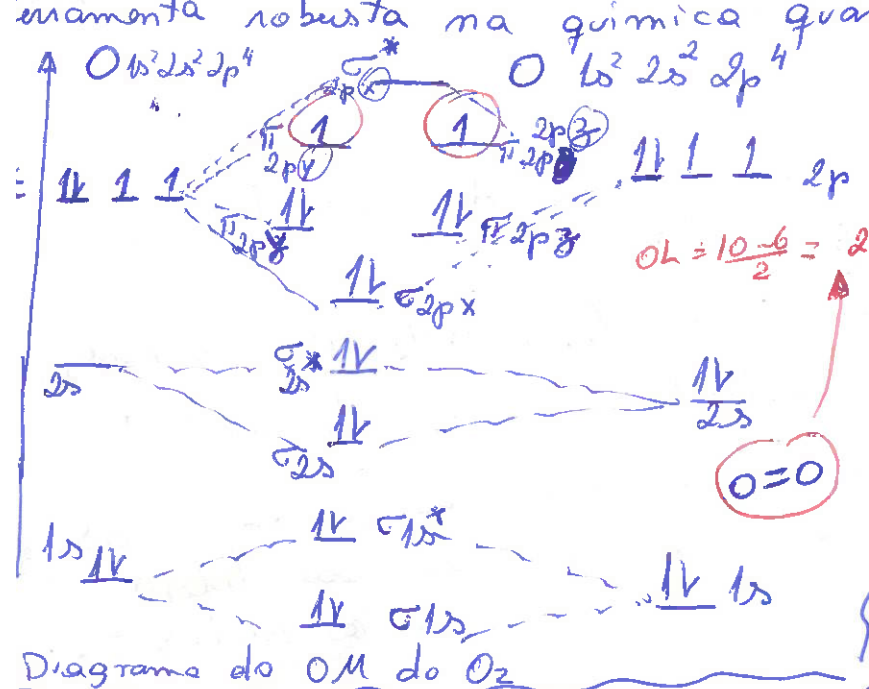




Em sistemas heteronucleares (como CO) as orbitais atômicas são distintas, resultando em OM assimétricos e polarização eletrônica.

Avanços Computacionais e Correlações com Experimentos

- Métodos ab initio, como Hartree-Fock e DFT (Teoria do Funcional da densidade), refinam a descrição eletrônica ao considerar correlações entre e^- que a aproximação básica da TOM não incorpora.
- A análise de espectros fotoeletrônicos e espectroscopia de absorção eletrônica confirma as predições orbitais, consolidando a TOM como ferramenta robusta na química quântica molecular.



[Handwritten signature]