

A descrição eletrônica de átomos e moléculas é a base fundamental da química. Estudar a interação entre as partículas, elétrons e núcleos exige um conhecimento aprofundado da mecânica quântica. Sistemas com muitos átomos exigem cálculos matemáticos extremamente exigentes, mesmo com aproximações. Porém, o estudo da estrutura eletrônica de moléculas e átomos fornece uma base conceitual crucial para o entendimento de sistemas químicos. Do ponto de vista da estrutura eletrônica, sabe-se que todos os elétrons contribuem para a estabilidade da molécula, porém com maior contribuição dos elétrons de valência. Para avaliar a estrutura eletrônica de moléculas, duas teorias se destacam: a Teoria de ligação de valência (TLV) e a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM). A primeira trata os elétrons em orbitais localizados que se sobrepõem para formar as ligações químicas. Já na segunda, a TOM, os orbitais atômicos dos átomos isolados se misturam formando um novo conjunto de orbitais, os chamados orbitais moleculares (OM). Esses OM representam uma nova distribuição da identidade eletrônica e estão distribuídos sobre a molécula como um todo. Os OM formados podem ser representados por uma combinação linear de orbitais atômicos (COA) que formam uma nova função de onda, que pode ser representada de forma igual, por:

$$\psi_{OM} = \sum_i c_i \psi_i$$

onde ψ_i são as funções de onda dos orbitais atômicos (OA) e c_i os coeficientes de contribuição de cada OA na formação do OM. A solução está na resolução da equação de Schrödinger com o objetivo de minimizar a energia do sistema. A solução dessa equação permite calcular os OM sob dois principais aspectos: a forma da distribuição da identidade de probabi-

utilidade e obter as energias relativas.

A partir da mecânica quântica sabe-se que a solução da equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons é inviável. Para isso, é necessário fazer uso de aproximações, como a aproximação de Born-Oppenheimer. A fórmula geral da equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

$$\hat{H} \Psi_{\text{total}}(r, R) = E_{\text{total}}(r, R)$$

em que $\hat{H}$ é o hamiltoniano total do sistema, r são as coordenadas eletrônicas e R as coordenadas nucleares. Ψ_{total} é a função de onda e E_{total} é o autovalor da energia total do sistema.

Com base na suposição da massa entre elétrons e núcleos, a aproximação de Born-Oppenheimer propõe a separação dos movimentos dos núcleos e elétrons. Como a massa dos elétrons é muito menor que a massa dos núcleos é possível separar o movimento nuclear, que pode ser tratado por métodos de mecânica molecular, em que os elétrons são tratados indiretamente, pois a densidade eletrônica ajusta-se instantaneamente após a movimentação do núcleo. Por outro lado, a parte eletrônica pode ser tratada pela mecânica quântica em que o movimento eletrônico é analisado considerando o núcleo fixo. Dessa forma, a função de onda total pode ser fatorada em uma parte eletrônica (ϕ_e) e uma parte nuclear (χ_n) de modo que:

$$\Psi_{\text{total}}(r, R) = \phi_e(r, R) \chi_n(R)$$

O hamiltoniano total é dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_A \nabla_A^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A e^2}{|r_{iA}|} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|r_{ij}|} + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$$

Que na forma geral pode ser expresso por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$$

Em que $\hat{T}_e$ representa a energia cinética eletrônica, $\hat{T}_n$ representa a energia cinética nuclear, $\hat{V}_{ne}$ é a atração coulombiana entre elétrons e núcleos, $\hat{V}_{ee}$ representa a repulsão (eletrostática) elétron-elétron e $\hat{V}_{nn}$ é a repulsão coulombiana entre os núcleos. Pela aproximação de Born-Oppenheimer, em que $m_e \ll M_n$ (m_e é a massa do elétron e M_n é a massa do núcleo), a energia cinética do núcleo é muito menor que a energia cinética dos elétrons, de modo que pode-se considerar os elétrons movendo-se em um campo gerado pelos núcleos fixos. Logo, $\hat{T}_n$ pode ser considerado nulo e $\hat{V}_{nn}$ é constante.

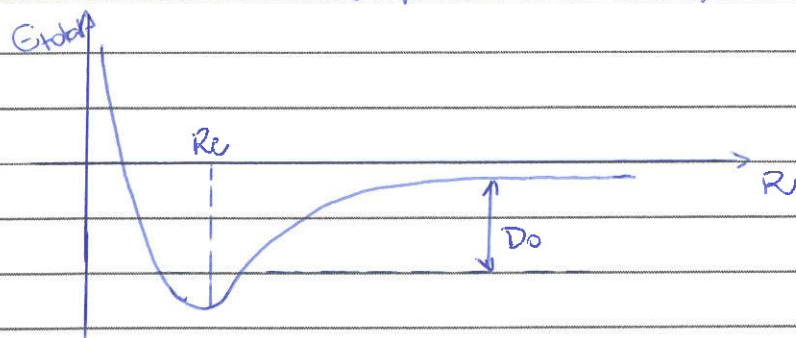
Dessa forma, pode-se escrever um hamiltoniano eletrônico, que é usado por:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}$$

E a equação de Schrödinger fica então:

$$\hat{H}_{ele} \Phi_{ele} = E_{ele} \Phi_{ele}$$

E tem-se um problema puramente eletrônico que depende parametricamente das coordenadas nucleares. A energia total é dada pela soma da componente eletrônica (E_{ele}) e da componente da energia potencial de repulsão entre os núcleos $\hat{V}_{nn}$ ($E_{total} = E_{ele} + V_{nn}$). O problema nuclear é resolvido usando E_{ele} como potencial efetivo ($(\hat{T}_n + E_{ele}) \chi_n(R) = E_{total} \chi_n(R)$). E_{total} define então uma curva de potencial, que para uma molécula diatômica pode ser representada por:



A curva representada acima mostra a relação da energia em função das coordenadas nucleares (R) de modo que R_e é a distância de equilíbrio entre os

dois átomos e D_0 é a energia de dissociação

A resolução do problema eletrônico através da mecânica quântica de Schrödinger deve refletir a simetria da molécula, que impõe restrições sobre a forma dos orbitais e sobre a combinação entre eles. Para moléculas diatômicas homonucleares a solução deve refletir a simetria $D_{\infty h}$ e para moléculas heteronucleares a simetria $C_{\infty v}$ para moléculas diatômicas altera a degenerescência e os níveis eletrônicos. Para moléculas poliatômicas usa-se o método auto-consistente (SCF) para obter a função de onda a partir de determinantes de Slater.

Com isso a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) surge como um desenvolvimento da formulação quântica estabelecida pela aproximação de Born-Oppenheimer. Essa teoria permite construir funções de onda que descrevem os elétrons distribuídos sobre toda a molécula. Essa concepção foi introduzida por Hückel em 1930, quando estudava os elétrons π em sistemas aromáticos e marcou uma ruptura com o modelo clássico dos orbitais localizados.

A TOM considera a formação dos orbitais moleculares a partir da combinação linear dos orbitais atômicos (CLOA), dessa forma obtém-se uma nova função de onda que pode ser representada por:

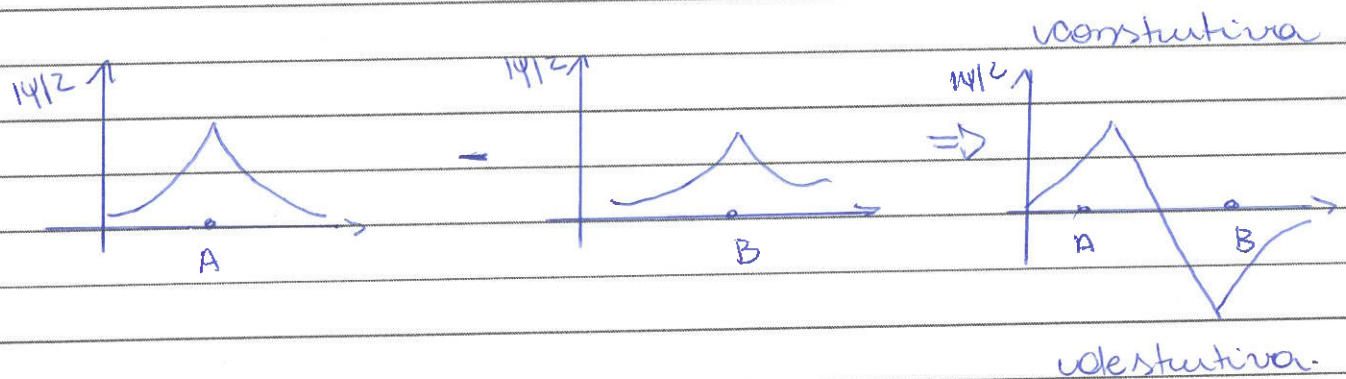
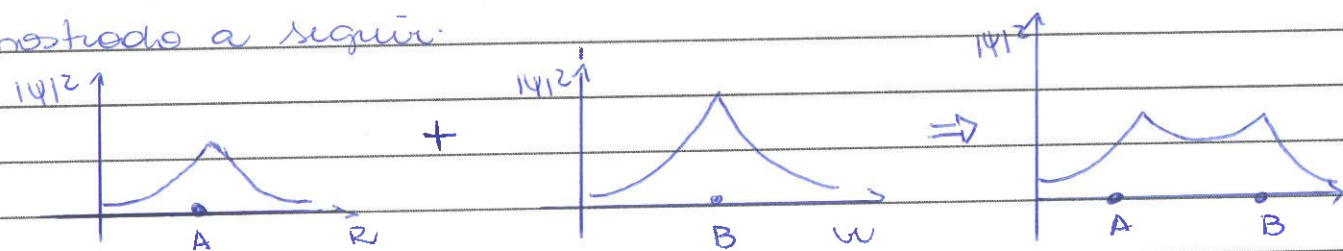
$$\Psi_{OM} = C_A \Phi_A + C_B \Phi_B$$

em que Φ_A e Φ_B são as funções de onda dos orbitais atômicos dos átomos isolados e C_A e C_B são os coeficientes de normalização.

Essa representação fornece duas formas de contribuição dos orbitais atômicos para a formação dos OM. A primeira é uma contribuição construtiva, onde os coeficientes C_A e C_B possuem mesmo sinal de modo que ocorre um aumento na densidade eletrônica entre os núcleos, formando os orbitais

moleculares ligantes (σ ou π) e aumentando a estabilidade da molécula formada. A segunda contribuição é uma contribuição destrutiva, em que os coeficientes c_A e c_B possuem sinais diferentes, de modo que há uma região nodal entre os núcleos, formando os orbitais moleculares antiligantes (σ^* ou π^*) que diminuem a estabilidade das moléculas.

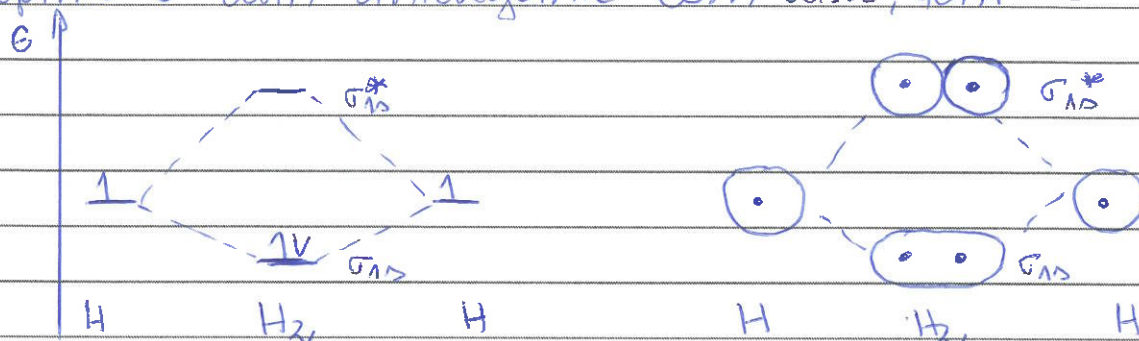
Considerando que a função de onda ψ , por si só não possui significado físico, mas que o quadrado do (função) módulo da função de onda $|\psi|^2$ representa a densidade de probabilidade de encontrar os elétrons, pode-se representar esquematicamente as contribuições discutidas anteriormente, como mostrado a seguir:



Para moléculas diatômicas homonucleares, com simetria $D_{\infty h}$, formam-se orbitais σ simétricos em relação ao eixo internuclear e orbitais π degenerados com um nó no eixo internuclear. Os OM formados apresentam paridade g , simétrica, e u , antissimétrica. Já as moléculas heteronucleares diatômicas formam OM que apresentam perda da paridade.

A molécula mais simples a ser analisada do ponto de vista da TOM é a molécula de H_2 , que possui dois elétrons de valência provenientes dos dois átomos

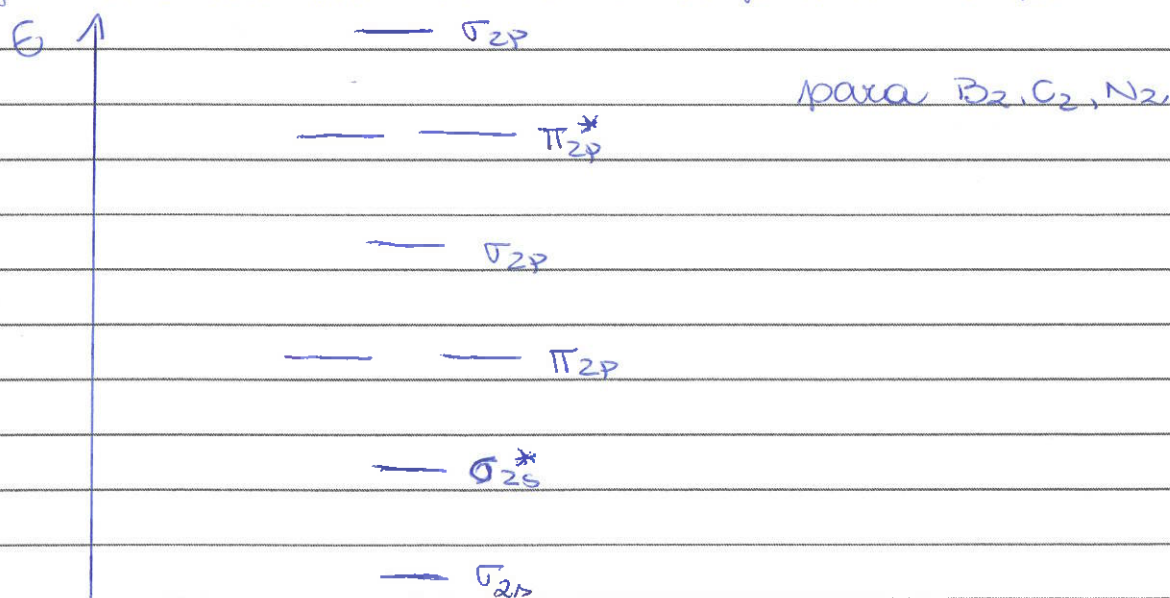
de hidrogênio. É possível então ordenar os OM, formados em ordem de energia, sabendo que orbitais atômicos irão formar orbitais moleculares, um ligante e um antiligante. Com isso, tem-se



A distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares segue o Princípio da exclusão de Pauli em que a função de onda é antissimétrica e que somente dois elétrons podem ocupar um mesmo orbital.

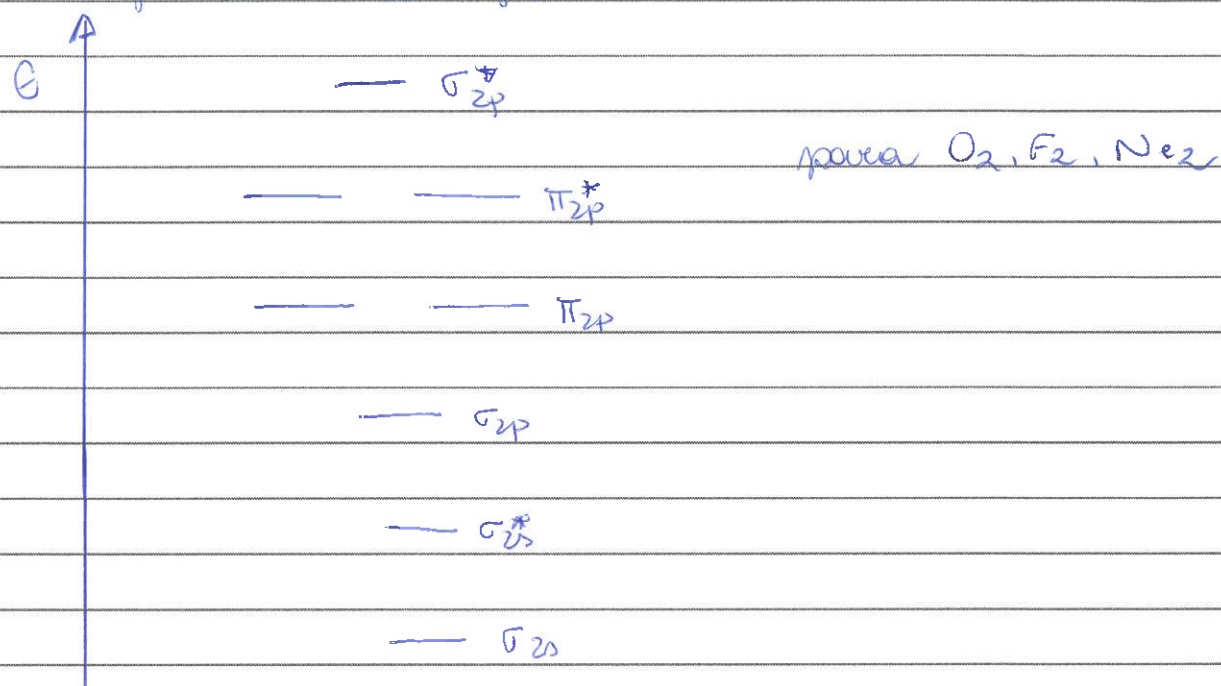
As moléculas diatômicas (do segundo) formadas por átomos do segundo período (Li_2 ao Ne_2) apresentam OM com características semelhantes, porém com algumas peculiaridades.

As moléculas mais leves como B_2 , C_2 e N_2 apresentam uma mistura entre os orbitais $2s$ e $2p_z$ o que leva a uma (re) inversão na ordem espacial para os OM. Dessa forma o diagrama de energia dessas moléculas é representado por:



OM

Para moléculas mais pesadas, como O_2 , F_2 e Ne_2 essa mistura é menos significativa e a ordem energética dos OM segue como se esperado.



A TOM não se resume apenas à distribuição eletrônica dos elétrons de valência de moléculas, ela é capaz de prever estabilidade das moléculas, propriedades magnéticas e espectroscópicas.

A primeira propriedade que se pode obter diretamente da distribuição eletrônica é a ordem de ligação, que pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$O_L = \text{número de e}^- \text{ ligantes} - \text{n}^\circ \text{ de elétrons não-lig.}$$

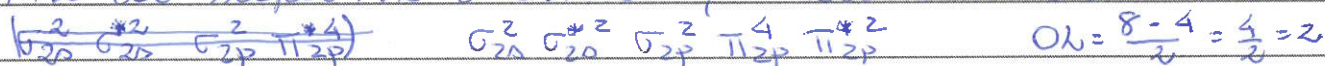
$$O_L = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de e}^- \text{ ligantes}) - (\text{n}^\circ \text{ de e}^- \text{ não ligantes})}{2}$$

em que e^- representa "elétrons" e lembrando que os orbitais de menor energia (σ ou π) são os OM ligantes e que os orbitais de maior energia (σ^* e π^*) são os antiligantes.

Dessa forma, tomando a distribuição eletrônica da molécula de H_2 , vista anteriormente, tem-se $O_L = \frac{2-0}{2}$ ou seja, $O_L = 1$.

Os valores da ordem de ligação permitem inferir sobre a estabilidade da molécula, quanto maior a ordem de ligação, mais estável é a molécula e maior será a energia necessária para quebrar a ligação.

Outra propriedade que pode ser prevista pela TOM é o magnetismo, que reflete a resposta molecular frente a um campo magnético aplicado. Moléculas diamagnéticas apresentam movimento para fora do campo aplicado e apresentam todos os elétrons de valência emparelhados. Já as moléculas paramagnéticas apresentam movimento para dentro do campo magnético e possuem elétrons desemparelhados. Vale destacar que a TOM consegue prever as propriedades magnéticas de moléculas, como o O_2 , que não era possível prever ser paramagnética pela Teoria de Ligação de Valência. Analisando o exemplo da molécula de O_2 tem-se a seguinte distribuição eletrônica dos OM:



Pela regra de Hund, tem-se que os dois elétrons no OM π_{2p}^* estão desemparelhados, portanto a molécula de O_2 é paramagnética. Por outro lado, a distribuição eletrônica da molécula de H_2 é σ_{1s}^2 , de modo que os dois elétrons estão emparelhados e a molécula é diamagnética.

Até este ponto foi discutido apenas a aplicação da TOM a moléculas diatômicas homonucleares, porém também é possível analisar a ordem dos OM de moléculas diatômicas heteronucleares. Como dito anteriormente, nesse caso ocorre perda de paridade. Analisando uma molécula hipotética XO tem-se a seguinte ordenação energética dos OM:



A ~~usa~~ TOM de moléculas heteronucleares permite além de inferir sobre a estabilidade e sobre as propriedades magnéticas, prever a polaridade da ligação.

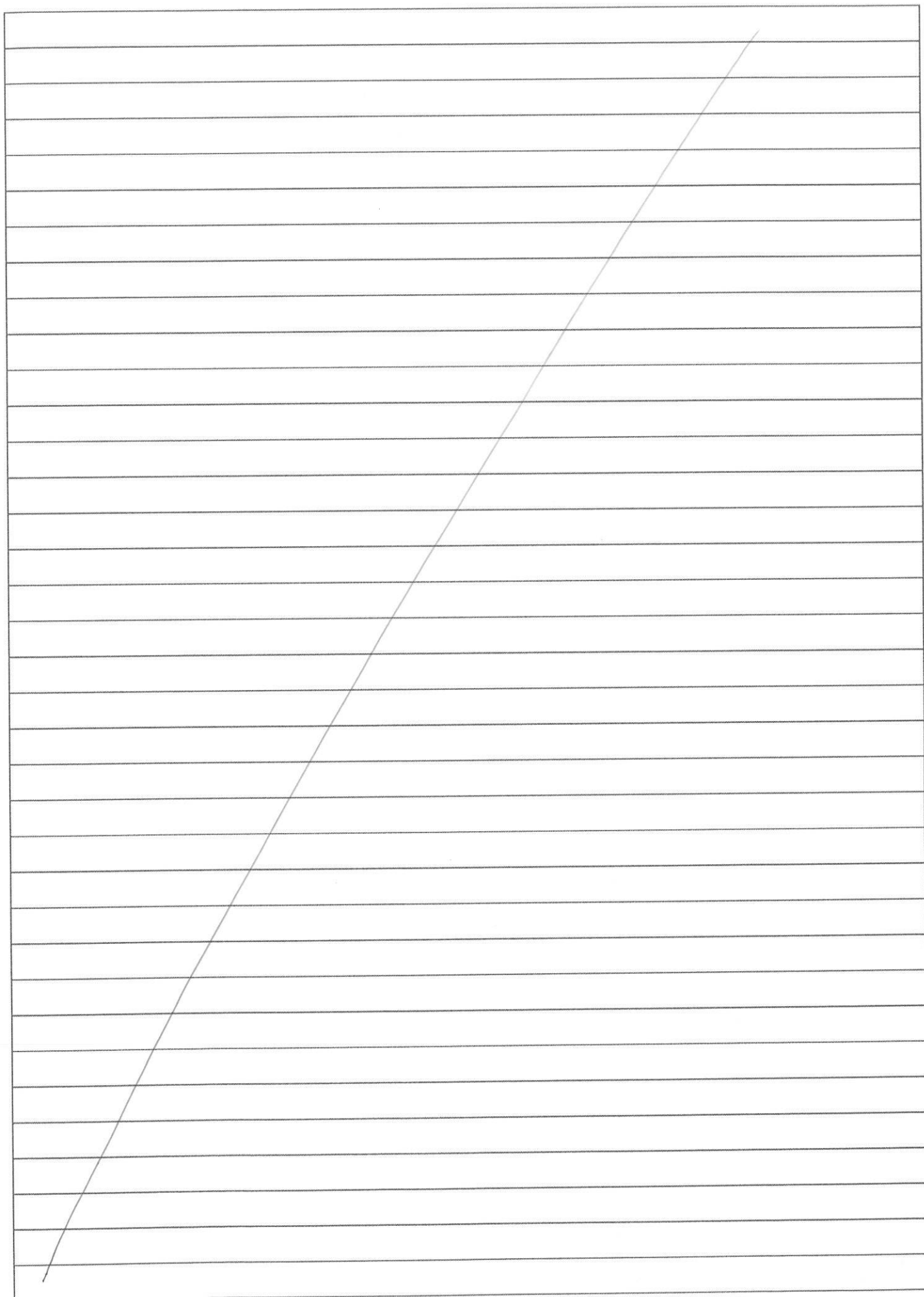
Ligações não-polares, os coeficientes C_A e C_B são iguais de modo que a par de elétrons é compartilhado igualmente e os dois átomos contribuem da mesma forma para a formação dos OM.

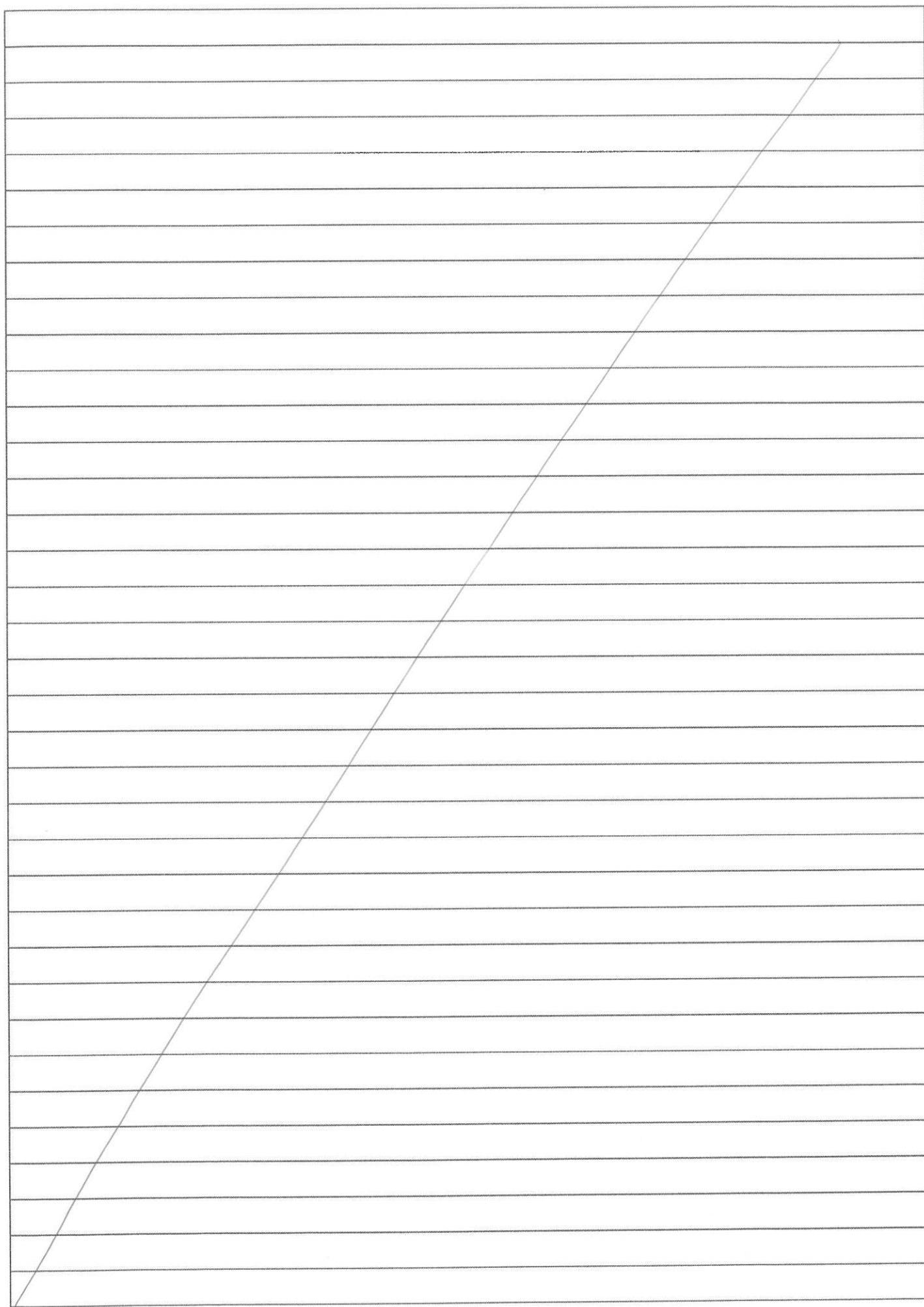
Ligações polares apresentam átomos com eletronegatividades diferentes, de modo que o orbital atômico do átomo mais eletronegativo tem menor energia e contribui mais significativamente na formação do OM de menor energia.

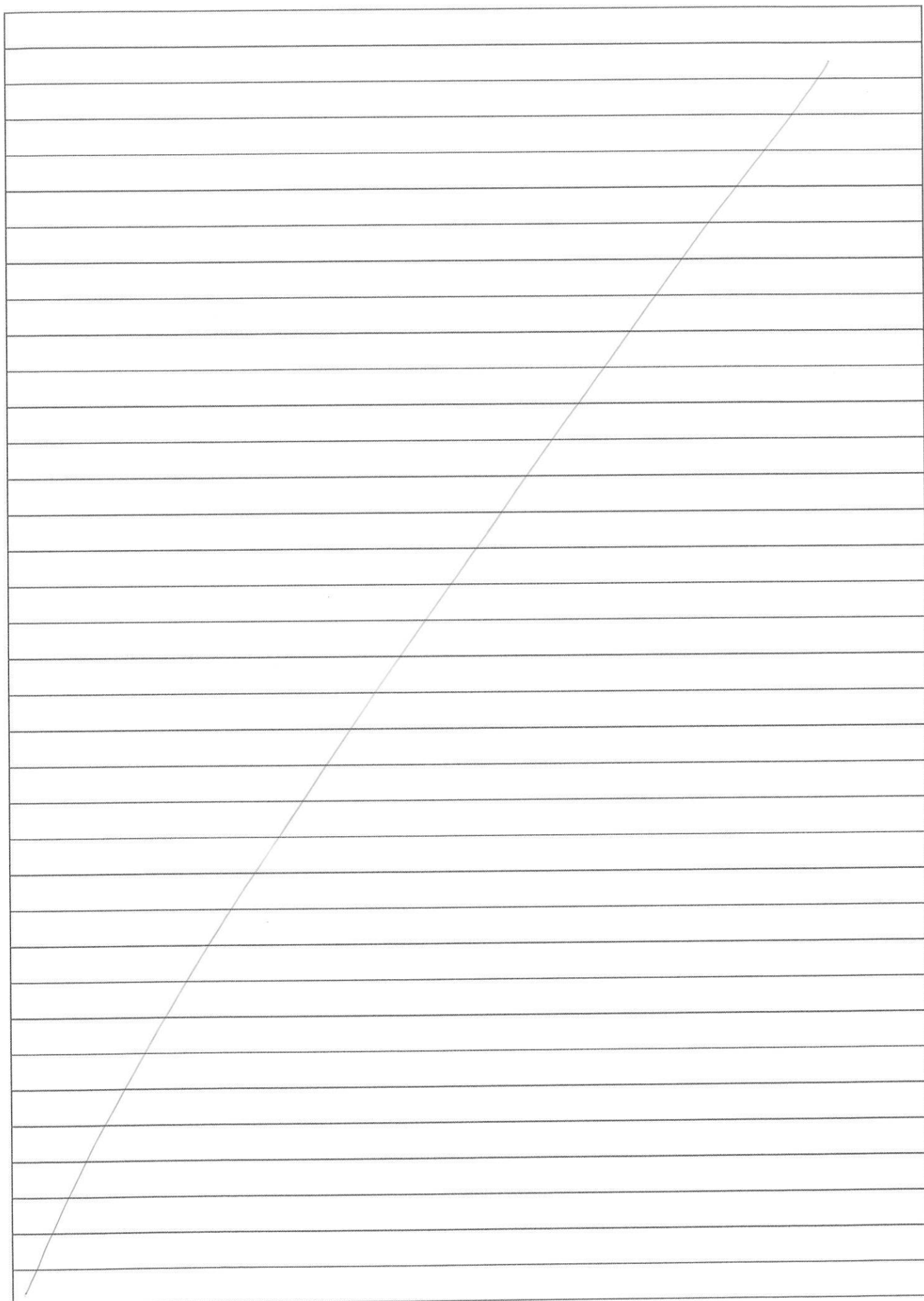
Em ligações iônicas, o ânion captura quase toda a densidade eletrônica contribuindo para a formação do OM de menor energia mais significativamente.

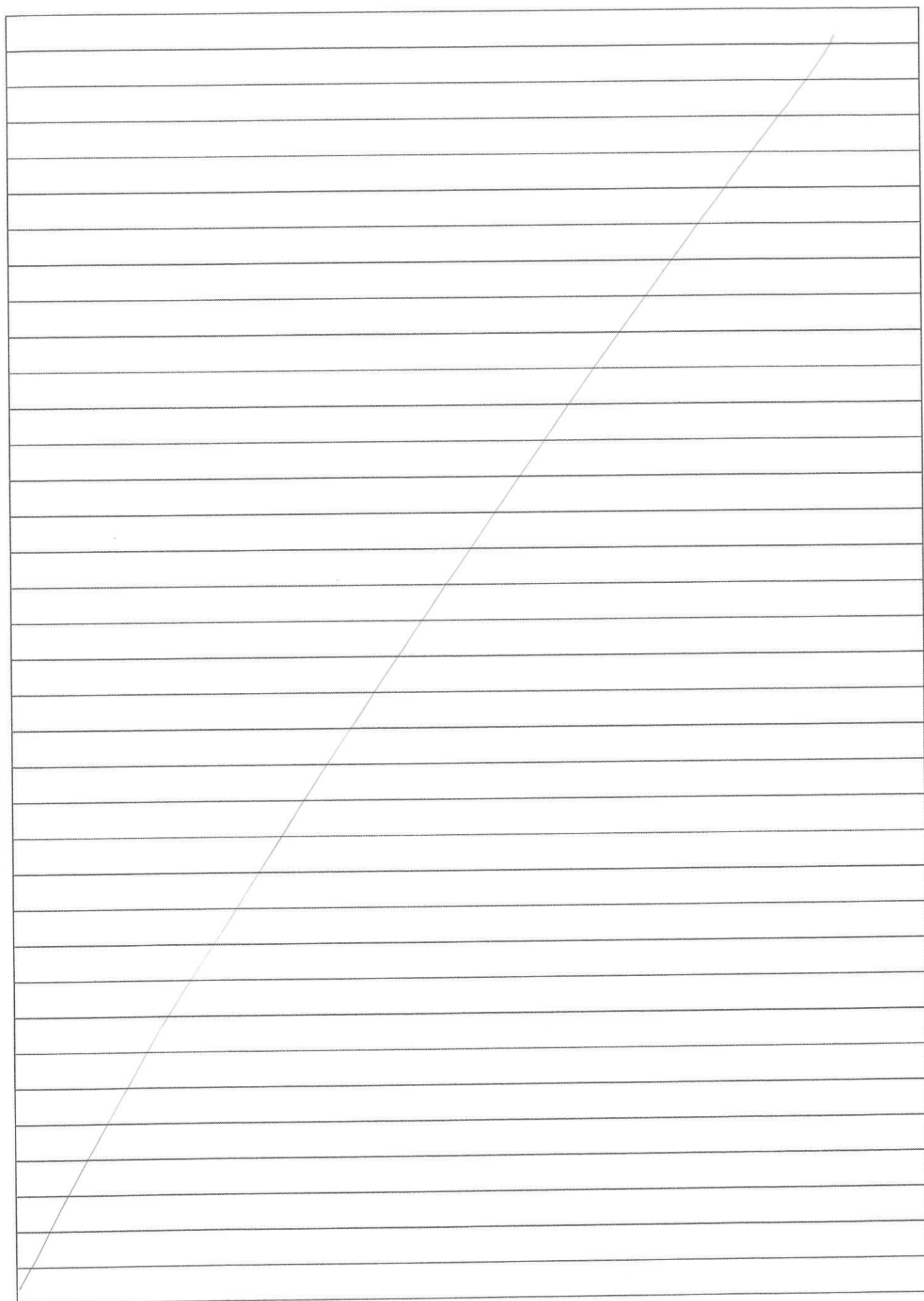
Em resumo, a Teoria dos Orbitais Moleculares é uma ferramenta crucial para a descrição da estrutura de moléculas diatômicas e pode ser estendida para a descrição de moléculas poliatômicas. Ela permite inferir sobre a estabilidade molecular, propriedades magnéticas e eletrônicas a partir dos resultados obtidos pela solução da equação de Schrödinger da mecânica quântica.

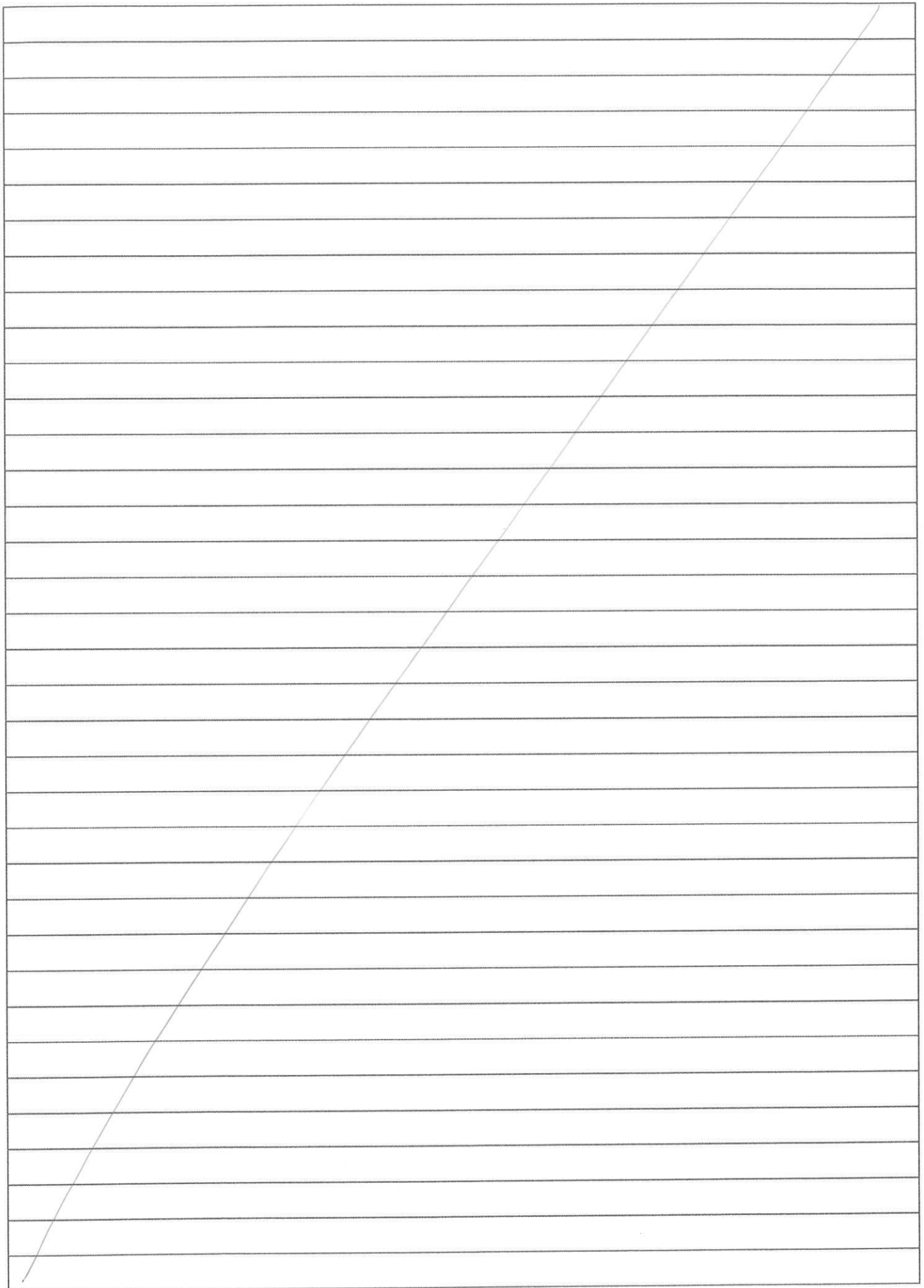
Além disso, a TOM está presente em diversos métodos computacionais utilizados para prever diferentes propriedades moleculares. Por exemplo, o cálculo das energias dos orbitais moleculares ocupados e virtuais permitem calcular diversas propriedades optoeletrônicas de uma infinidade de moléculas com aplicações em células solares e materiais fotovoltaicos. A análise das superfícies dos orbitais moleculares obtidas por programas de simulação computacional, por exemplo, auxiliam na descrição de processos de transferência de carga intra-molecular, processos reacionais, entre outras aplicações.

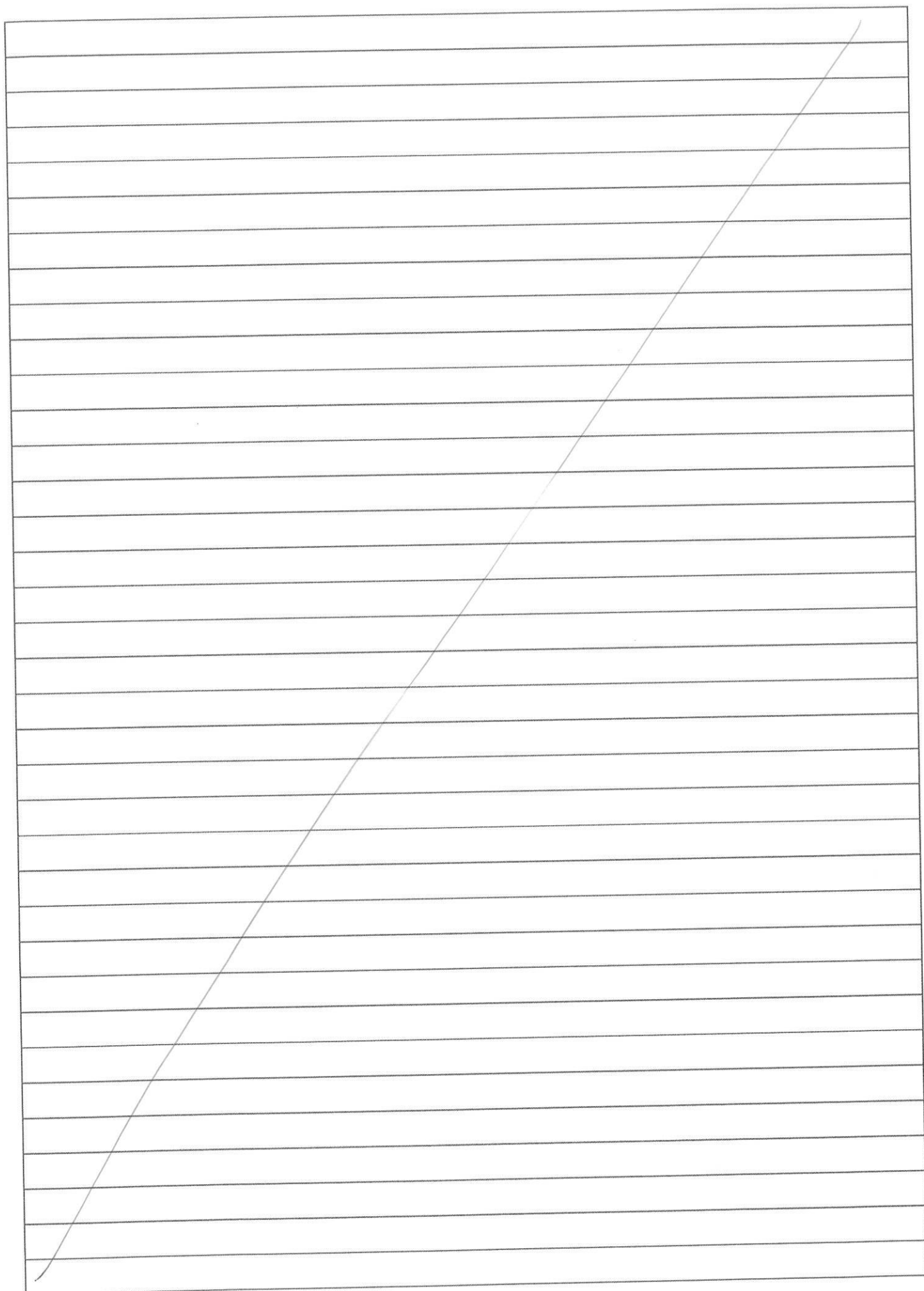


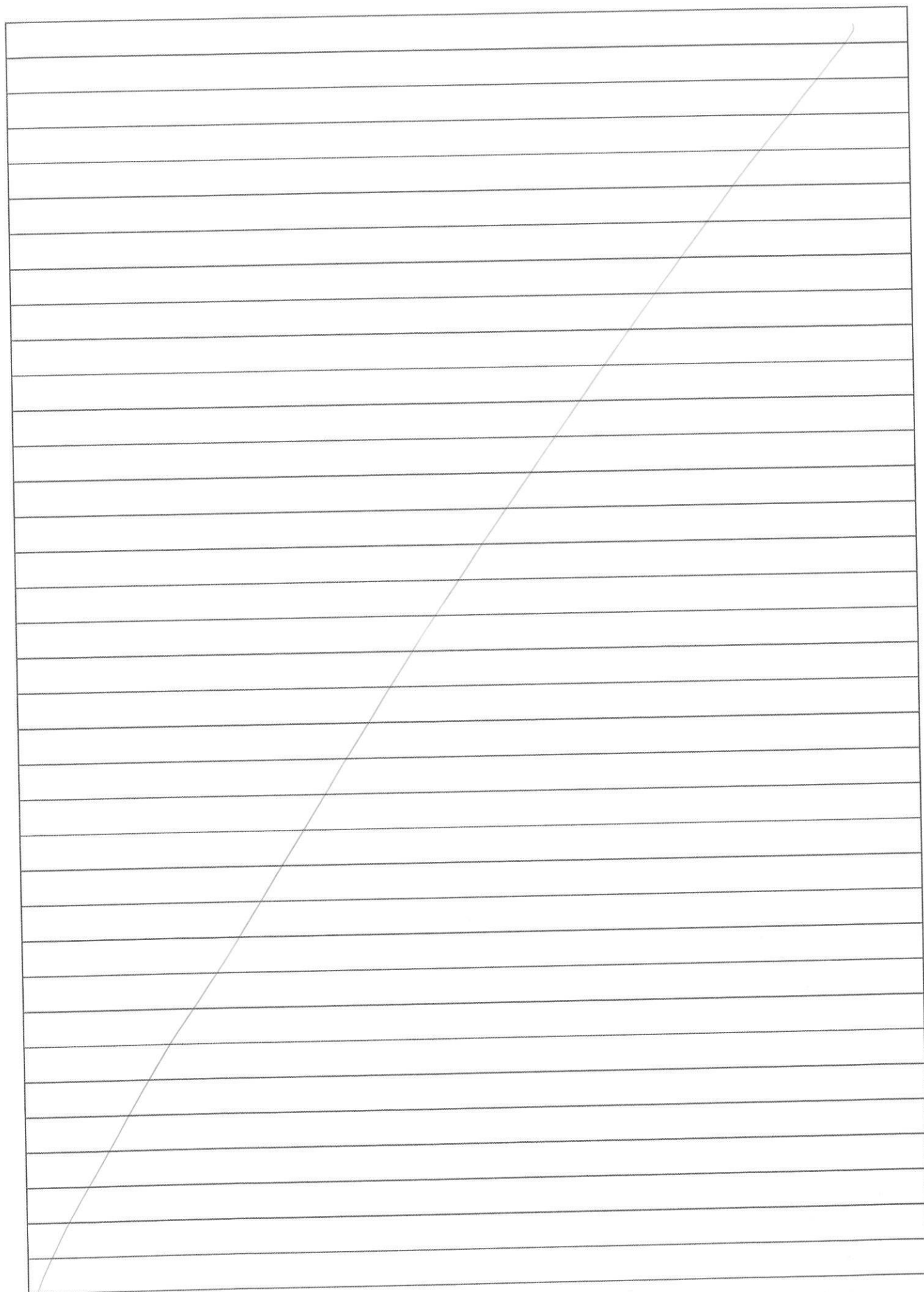


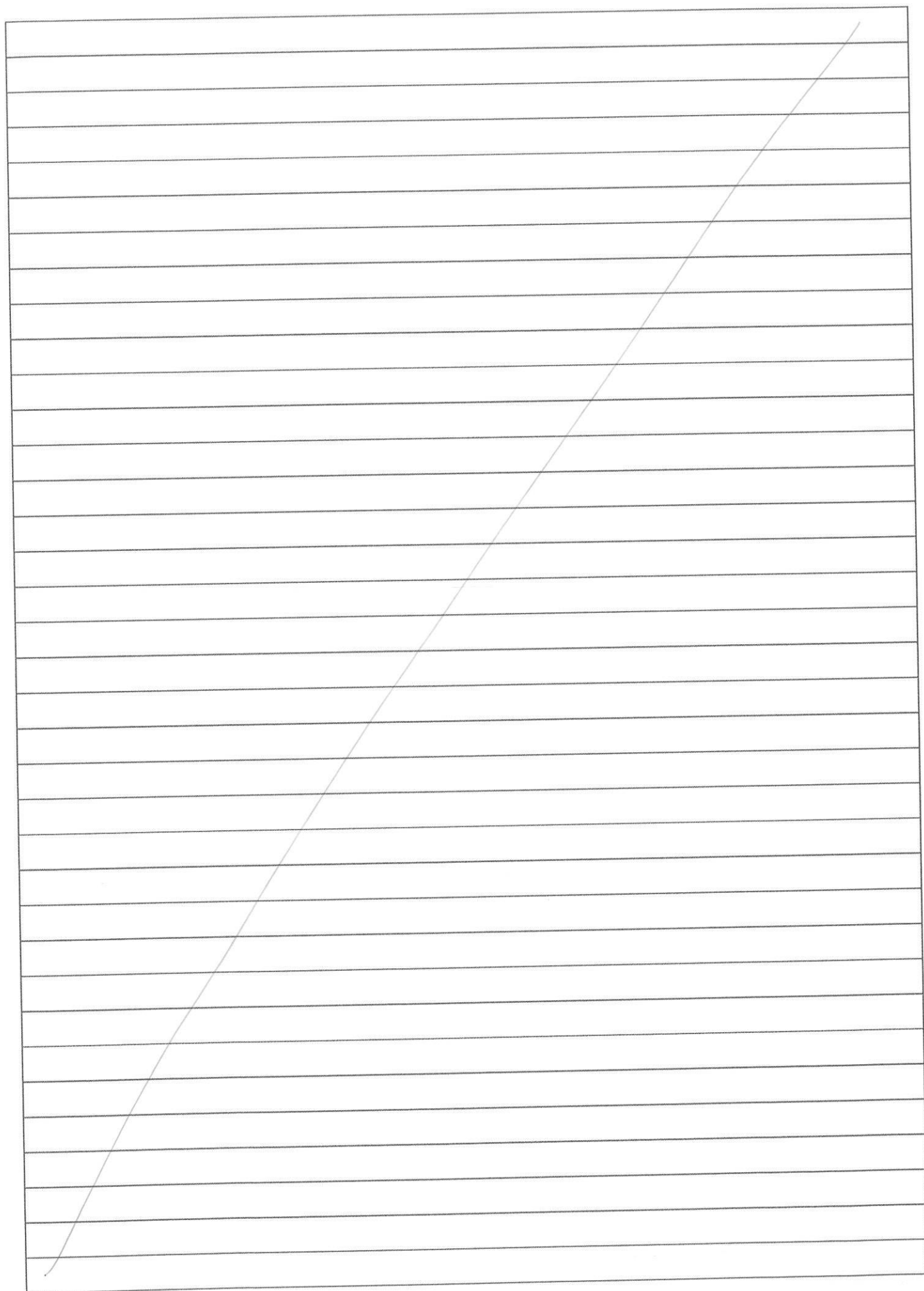


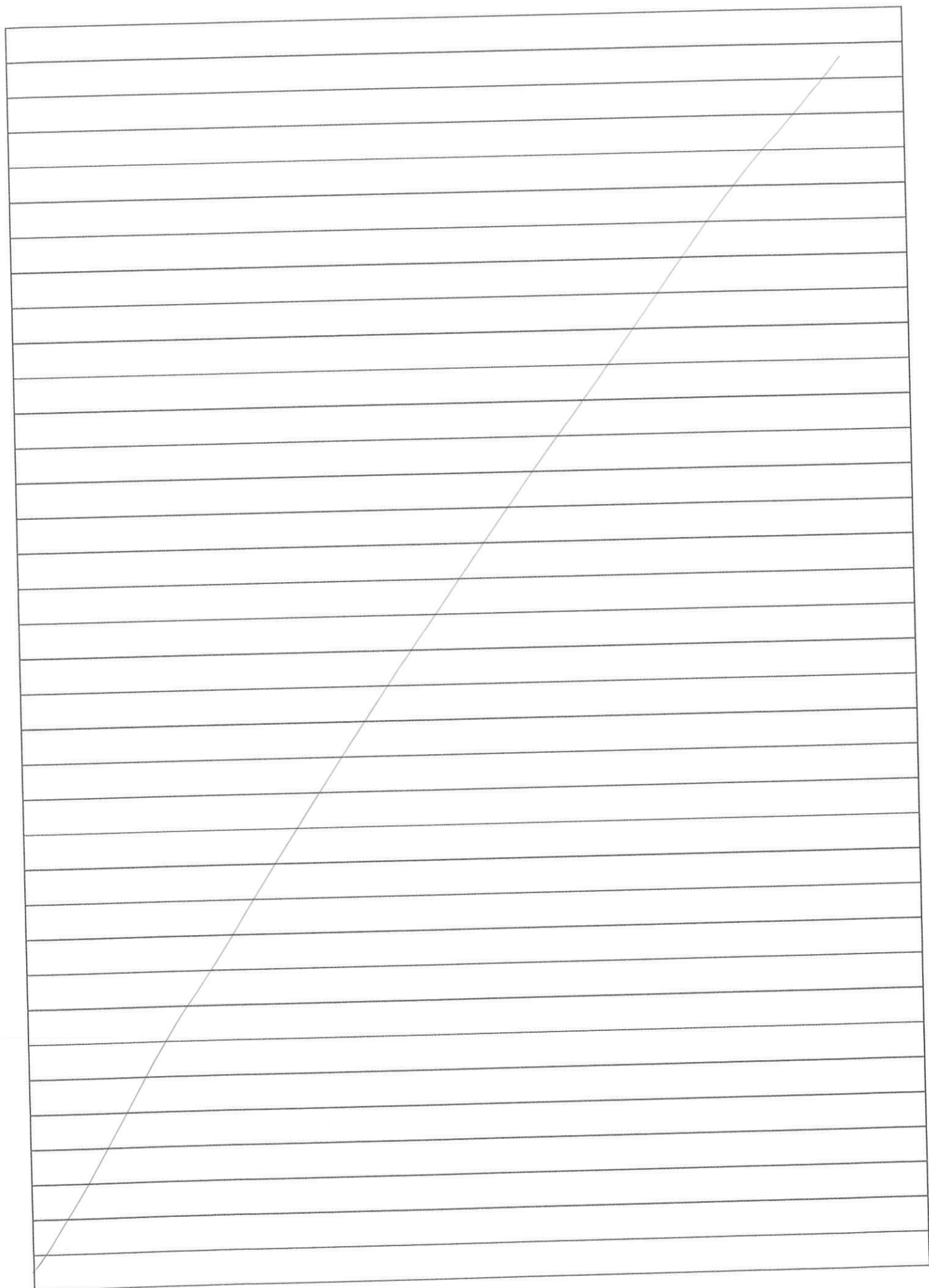


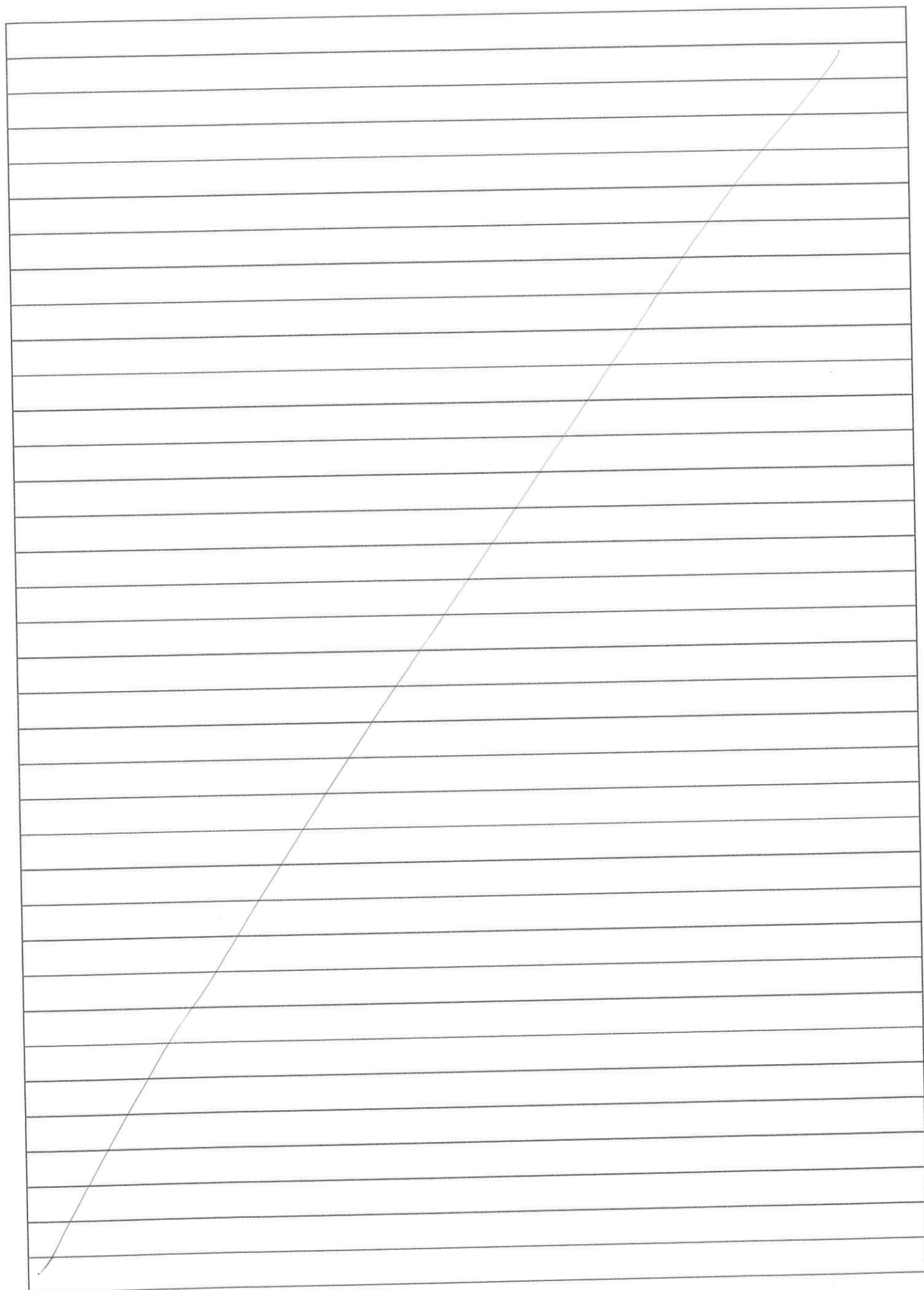


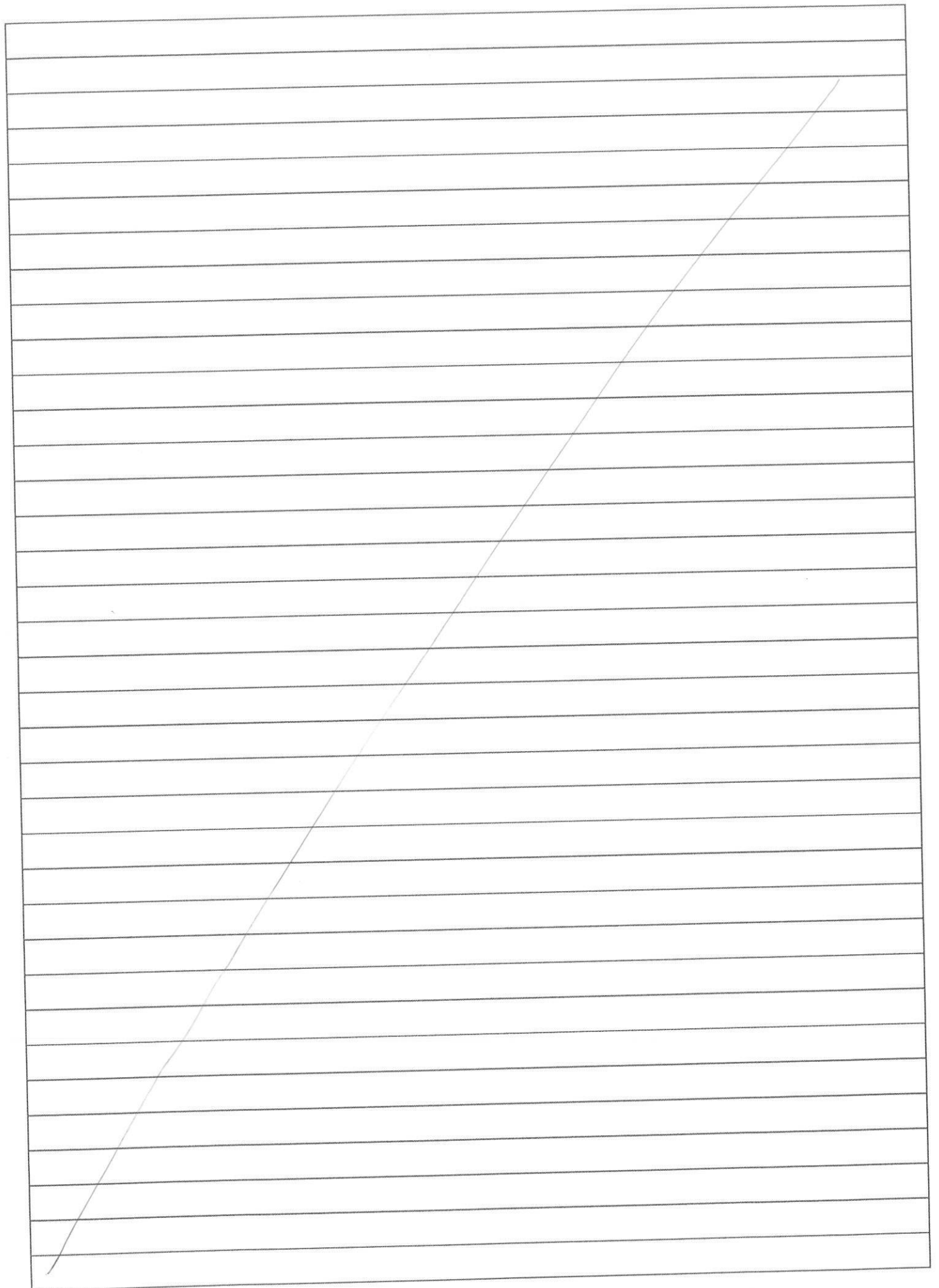






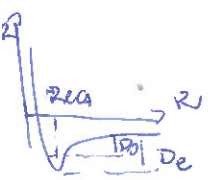






Dissociação

Redução do problema eletrônico $\rightarrow$ refletir a simetria



Problema nuclear



Resolvido usando $E(R)$
como potencial efetivo

$$[\hat{T}_N + E_e(R)] \chi_n(R) = E_{total} \chi_n(R)$$

$E_e(R)$ - define curva de potencial

Moléculas homonucleares impõe restrições sobre a forma dos orbitais e sobre a combinação
Dooh
Moléculas heteronuc.
Coov
L altera degenerescência e níveis eletrônicos

obs.: para átomo polieletrônico usa-se o SCF (autoconsistente) p/ obter ψ - determ. Slater

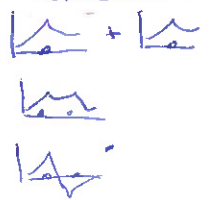
MO $\rightarrow$ desenvolvimento da formulação quântica estabelecida ABO
L construir funções de onda que descrevem os elétrons distribuídos sobre toda a molécula.

concepção introduzida por Hückel e Mulliken em 1930
ruptura com o modelo localizado

$$\psi_{OM} = C_A \phi_A + C_B \phi_B$$

$$\phi_A \leftarrow \phi_B \rightarrow OA$$

C_A e C_B - coef. norm.



constitutiva (C_A, C_B mesmo sinal) - OM lig (σ ou π) dens. int. núcleos $\uparrow$
destrutiva (C_A e C_B sinais $\neq$) - OM antilig (σ^* ou π^*) região nodal $\uparrow$ desento

Homonucleares (Dooh) - σ simétricas em relação ao eixo intern.
 $\uparrow$ degeneradas c/ no no eixo intern.

paridade g - simétrica, u - antissimétrica

Heteronucleares - perda de paridade (Coov)

Princípio de Pauli - cada OM - re-
função de onda antissimétrica

B_2, C_2, N_2 ($\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p} < \sigma_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$) mistura entre $2s$ e $2p_z$
 O_2, F_2, Ne_2 ($\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$)

MO - Ordem de ligação = $\frac{\text{lig} - \text{antilig}}{2}$

prop. magnéticas - diamagnetismo - fora do campo 1V
paramagnetismo - dentro " " 1 1

ex. O_2 é valencia - paramag.

Moléculas heteronucleares (xo) $1\sigma < 2\sigma^* < 1\pi < 3\sigma < 2\pi^* < 4\sigma^*$

propriedades

lig não-polar $C_A^2 = C_B^2$ - par e compar tilhado igualmente

lig polar - OA do átomo + eletroneg. tem energia menor $\sim$ contribui OM Menor energia

lig iônica - átomo captura quase toda densid. elctron.

Vantagens MO - prop. magnéticas, espectroscópicas

- estrutura coerente p/ transições elctron.