

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DA APLICAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DO  
TEOREMA VIRIAL PARA  
MOLECULAS POLIATÔMICAS

ROGÉRIO CUSTODIO

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. YUJI TAKAHATA

Campinas - 1982

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais,  
à minha irmã, e  
à Angela.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria inicialmente de agradecer ao Prof. Dr. Yuji Takahata pela forma dedicada com que acompanhou o trabalho desta tese, dosando liberdade e encorajamento desde a minha chegada a esta Universidade.

Aos amigos Glauco R. Tostes, Lucy M. Viana e Mozart N. Ramos por terem colaborado ensinando-me, discutindo e incentivando-me durante o desenrolar desta tese.

A todos os amigos que fiz durante o período de pós-graduação que, direta ou indiretamente, colaboraram comigo neste trabalho, especialmente a Angela R. Diniz.

Ao Centro de Computação da UNICAMP pelas condições eficientes de trabalho que me proporcionaram.

Ao CNPq pela concessão de uma bolsa de estudos.

À minha irmã, Elizabeth, pelo excelente trabalho datilográfico e pela dedicação com que executou tal trabalho.

# Í N D I C E

	Pág.
SUMÁRIO	
ABSTRACT	
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABELAS	
CAPÍTULO 1	
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Sobre Pitágoras e os "Números Mágicos"...	1
1.2 Sobre a Natureza da Ligação Química .....	7
1.3 A Regra de Walsh e os Diagramas de Corre lação .....	17
1.4 Modêlos Quantitativos para o Diagrama de Walsh .....	25
1.5 Objetivos .....	30
CAPÍTULO 2	
2. O TEOREMA VIRIAL .....	33
2.1 Aspectos Teóricos .....	33
2.2 Metodologia .....	36
2.3 O Escalamento ("scaling") .....	39
2.4 Métodos de Partição .....	44
2.4.1 Partições de Energia .....	44

## CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
3.1 A Molécula de H <sub>2</sub> O .....	59
3.2 A Molécula de BH <sub>2</sub> .....	76
3.3 Sobre uma possível maneira de se prever qualitativamente o comportamento das ener <u>g</u> gias cinéticas dos orbitais moleculares.....	87
3.3.1 Diagrama para Moléculas de Primeira Classe .....	88
3.3.2 Diagrama para Moléculas de Segunda Classe .....	93
3.4 Sobre a utilização dos diagramas de ener <u>g</u> gia cinética .....	96
3.5 Comparação das energias cinéticas dos orbi <u>i</u> tais moleculares com outras energias .....	116

## CAPÍTULO 4

4. CONCLUSÃO .....	130
BIBLIOGRAFIA .....	134

## S U M Á R I O

O teorema virial foi aplicado na construção de diagramas de correlação do tipo construído por Walsh. A geometria de moléculas do tipo  $AH_2^Q$  obtidas (onde:  $Q = 0, \pm 1$  e A são os elementos da 2a. linha da tabela periódica) utilizando-se funções de onda aproximadas (CNDO/2), apresentaram excelente concordância dos parâmetros geométricos calculados com experimentais.

Os diagramas de energia cinética construídos para o grupo de moléculas que possuíam o átomo central com número atômico menor do que seis mostraram-se diferentes daqueles obtidos para o grupo de moléculas que possuíam o átomo central com número atômico maior do que seis. Realizamos partições das energias cinéticas dos orbitais moleculares e observamos que no primeiro grupo as energias cinéticas de recobrimento determinavam os máximos e mínimos de energia cinética, e, para o segundo grupo, as energias cinéticas dos orbitais atômicos é que apresentavam comportamento determinante. Comparações dos fragmentos das energias cinéticas com as subpopulações grosseiras e de recobrimento mostraram que o aumento ou diminuição dessas subpopulações é que determinavam o aumento ou diminuição dos fragmentos cinéticos.

Como consequência do próprio teorema virial estabelecemos o princípio de máxima energia cinética, e pudemos avaliar quais orbitais moleculares eram responsáveis pela geometria molecular. Em função do comportamento das energias cinéticas dos orbitais moleculares perante a adição ou a retirada de elétrons de uma molécula pudemos manter alguma relação com o modelo de repulsão do par eletrônico da camada de valência.

Por intermédio de regras bastante simples, construímos qualitativamente os diagramas de energia cinética, o que mostra a simplicidade do comportamento dos energias cinéticas.

Comparações com outros métodos também foram realizadas e não pudemos estabelecer, até o momento, um paralelo do comportamento das energias cinética com estas outras entidades energéticas.

## A B S T R A C T

The virial theorem was applied to the construction of same type of Walsh's correlation diagrams. When using approximate wave functions (CNDO/2) demonstrated an excellent accordance with the ones obtained experimentally (please note that:  $Q = 0, +1$  and A the second line elements of the periodic table).

The kinetic energy diagrams constructed to the group of molecules that have the central atom with atomic number smaller than six are different of the ones constructed to the group of molecules with the central atom with atomic number greater than six. We made partitions of the molecular orbitals kinetic energies and observe that to the first group, the overlap kinetic energy determines the maximum and minimum of the kinetic energies. To the molecules of the second group the atomic orbitals kinetic energies are the more important terms. Comparing the kinetic energies fragments with the Mulliken's gross and overlap sub-populations we could understand that the increase or decrease of these sub-populations are responsible for the increase or decrease of the kinetic fragments.

As a consequence of the virial theorem we establish the principle of maximum kinetic energy and could evaluate which were the molecular orbitals responsible for the molecular geometry. The study of the behavior of the molecular orbitals kinetic energies shows us that, when we add or remove an electron of a molecule we can maintain some relation with the valence shell electron pair repulsion model.

By means of very simple rules we constructed qualitatively the kinetic energy diagrams showing the simplicity of the behaviour of the kinetic energies. Many comparisons with different methods were made but, until now, we could not establish a paralellism between the behaviour of the kinetic energies and other energetic entities.

Í N D I C E . . . D E . . . F I G U R A S

	Pág.
Figura 1.1 - Variação das energias potencial e cinética de uma molécula diatômica. A unidade de energia é tomada como a energia cinética eletrônica dos átomos separados (extraída da ref. 10).	9
Figura 1.2 - Sistema de coordenadas das moléculas $AH_2$ .....	17
Figura 1.3 - Diagrama original de Walsh para moléculas do tipo $AH_2$ .....	22
Figura 3.1 - Energia cinética dos orbitais atômicos 2s e 2p para os átomos da segunda linha da tabela periódica.....	57
Figura 3.2 - Diagrama de correlação de energia cinética para a molécula de $H_2O$ .....	60
Figura 3.3 - Partição da energia cinética do orbital molecular $2a_1$ da molécula de $H_2O$ ..	63
Figura 3.4 - Partição da energia cinética do orbital molecular $1b_2$ da molécula de $H_2O$ .....	65
Figura 3.5 - Partição da energia cinética do orbital molecular $3a_1$ da molécula $H_2O$ .....	66
Figura 3.6 - Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken para o orbital $2a_1$ da molécula de $H_2O$ .....	68
Figura 3.7 - Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken para o orbital $1b_2$ da molécula de $H_2O$ .....	70
Figura 3.8 - Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken para o orbital $3a_1$ da molécula de $H_2O$ .....	72

Figura 3.9	- Energia cinética de recobrimento dos orbitais moleculares da molécula de $H_2O$ .....	74
Figura 3.10	- Populações de recobrimento de Mulliken dos orbitais moleculares da molécula de $H_2O$ .....	75
Figura 3.11	- Diagrama de correlação de energia cinética da molécula de $BH_2$ .....	77
Figura 3.12	- Partição da energia cinética do orbital molecular $2a_1$ da molécula de $BH_2$ .....	78
Figura 3.13	- Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken do orbital $2a_1$ da molécula de $BH_2$ .....	79
Figura 3.14	- Partição da energia cinética do orbital molecular $1b_2$ da molécula de $BH_2$ .....	81
Figura 3.15	- Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken do orbital $1b_2$ da molécula de $BA_2$ .....	82
Figura 3.16	- Partição da energia cinética do orbital molecular $3a_1$ da molécula de $BH_2$ .....	83
Figura 3.17	- Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken do orbital $3a_1$ da molécula de $BH_2$ .....	84
Figura 3.18	- Diagrama de correlação de energia cinética da molécula $CH_2$ .....	86
Figura 3.19	- Diagrama de correlação qualitativo de energia cinética para moléculas de primeira classe ( $Z_A > 6$ ) .....	92
Figura 3.20	- Diagrama de correlação qualitativo de energia cinética para moléculas de segunda classe ( $Z_A < 6$ ) .....	94

	Pág.
Figura 3.21 - Diagrama de energias cinéticas totais relativas das moléculas $\text{BeH}_2$ e $\text{BeH}_2^-$ .....	98
Figura 3.22 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares das moléculas $\text{BeH}_2$ e $\text{BeH}_2^-$ .....	99
Figura 3.23 - Diagrama de energias cinéticas totais relativas das moléculas $\text{BeH}_2$ e $\text{BeH}_2^-$ .....	103
Figura 3.24 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares das $2a_1$ das moléculas $\text{BH}_2^+$ , $\text{BH}_2$ e $\text{BH}_2^-$ ..	105
Figura 3.25 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares $1b_2$ das moléculas $\text{BH}_2^+$ , $\text{BH}_2$ e $\text{BH}_2^-$ .....	106
Figura 3.26 - Diagrama de energias cinéticas totais relativas das moléculas $\text{CH}_2^+$ e $\text{CH}_2$ .....	109
Figura 3.27 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares $2a_2$ e $1b_2$ das moléculas $\text{CH}_2^+$ e $\text{CH}_2$ ...	110
Figura 3.28 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares $3a_1$ das moléculas $\text{CH}_2^+$ e $\text{CH}_2$ .....	111
Figura 3.29 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares da molécula de $\text{H}_2\text{O}$ .....	114
Figura 3.30 - Diagrama de correlação das energias canônicas dos orbitais moleculares da molécula de $\text{H}_2\text{O}$ .....	117
Figura 3.31 - Comportamento das energias cinéticas (EK), de atração núcleo-elétron (VEN) e da repulsão elétron-elétron (VEE) do orbital molecular $2a_1$ da molécula de $\text{H}_2\text{O}$ .....	120
Figura 3.32 - Diagramas de correlação para a molécula de $\text{H}_2\text{O}$ utilizando os métodos I) partição mediana de energia e II) teorema virial .....	121

- Figura 3.33 - Diagramas de correlação para a molécula de  $BH_2$  utilizando os métodos I) teorema virial e II) partição mediana de energia ..... 123
- Figure 3.34 - Diagrama de correlação do valor negativo das energias cinéticas dos orbitais moleculares para a molécula de  $F_2O$  ..... 127

# I N D I C E D A S T A B E L A S

---

	Pág.
Tabela 1.1 - Propriedade de simetria dos orbitais atômicos na molécula $AH_2$ linear e angular .....	19
Tabela 1.2 - Orbitais moleculares de espécies do tipo $AH_2$ .....	20
Tabela 2.1 - Energias de repulsão nuclear obtidos pelo teorema virial ( $V(n, \eta, R, \theta)$ ) e pelo método CNDO/2 ( $V_{CNDO}(n, \tilde{\eta}, \tilde{R}, \tilde{\theta})$ ) para as moléculas de $H_2O$ e $BH_2$ .....	50
Tabela 3.1 - Parâmetros geométricos obtidos através da aplicação do teorema virial ' comparados com resultados obtidos ' por outros métodos .....	56
Tabela 3.2 - Ordem das energias cinéticas dos orbitais moleculares de uma molécula ' $AH_2$ curvada e linear ( $Z_A > 6$ ) .....	90
Tabela 3.3 - Ordem das energias cinéticas dos orbitais moleculares uma molécula $AH_2$ curvada e linear ( $Z_A < 6$ ) .....	90
Tabela 3.4 - Valores absolutos das energias cinéticas do orbital $1b_2$ das moléculas ' $BeH_2$ e $BeH_2^-$ .....	101
Tabela 3.5 - Valores absolutos das energias cinéticas do orbital $3a_1$ das moléculas ' $BH_2$ e $BH_2^-$ .....	101
Tabela 3.6 - Valores absolutos das energias cinéticas do orbital do orbital $1b_2$ das moléculas $BH_2^+$ , $BH_2$ e $BH_2^-$ .....	101
Tabela 3.7 - Repulsões eletrônicas dos orbitais moleculares da molécula de $H_2O$ ( $V_i(ee, \eta, R, \theta)$ ) .....	124
Tabela 3.8 - Repulsões eletrônicas dos orbitais moleculares da molécula de $BH_2$ ( $V_i(ee, \eta, R, \theta)$ ) .....	124

## CONVENÇÕES E SÍMBOLOS ADOTADOS

- As moléculas estudadas foram dispostas no sistema de coordenadas da maneira apresentada na fig. 1.2.
- Nos métodos de partição de energia cinética dos orbitais moleculares as subenergias cinéticas de recobrimento são simbolizadas por  $t(i, h_1, x)$ , onde:
  - h representa o orbital atômico do átomo de hidrogênio 1;
  - x será o orbital atômico do átomo central da molécula  $AH_2$  em questão, e
  - i o orbital molecular considerado.

As subenergias cinéticas orbitais atômicas nos orbitais moleculares são simbolizadas por  $t(i, y)$ , onde:

- y pode ser qualquer orbital atômico da molécula  $AH_2$  e
  - i o orbital molecular considerado.
- As subpopulações grosseiras de Mulliken são simbolizadas por  $n(i, y)$  e as subpopulações de recobrimento por  $n(i, h_1, x)$ .

*Que ganharam nossos legisladores  
com selecionar cem mil espécies e  
fatos específicos e provê-los de  
cem mil leis?*

*M. de Montaigne (Ensaíos III)*

CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Sobre Pitágoras e os "Números Mágicos"

Nascido na ilha de Samos, por volta de 580 a.C., Pitágoras, uma das figuras mais obscuras de nossa história, fundou em Crotona, na costa sudeste do que agora é a Itália, uma sociedade científico-religiosa das mais interessantes e misteriosas que se tem conhecimento: a escola dos pitagóricos. Considerada uma ramificação do Orfismo, impunha aos seus componentes um código de conduta muito rígido e diz-se comumente que o lema da escola resumia-se em uma única frase: "*Tudo é número*". Era um artigo de fé fundamental do pitagorismo que a essência de todas as coisas, tanto nas questões teóricas quanto nas práticas, pudessem ser explicadas em termos das propriedades intrínsecas dos inteiros e suas frações. Por exemplo, a descoberta feita por eles, de que duas cordas soam em harmonia se seus comprimentos têm uma razão simples, demonstrava a utilidade que a matemática poderia ter para uma melhor compreensão dos fenômenos naturais. Para eles, a razão numérica criava por si mesma, a harmonia sonora.

A conotação religiosa da escola levou-os a atribuir certas características místicas aos números inteiros. A consequência imediata foi a iniciação ao pensamento de que a matemática não deveria ser estudada apenas como exercício de aplicação mas sim, como ciência com uma força criadora que transcendia às próprias formulações matemáticas.

A escola funcionou durante 30 anos, quando foi destruída em uma rebelião popular. Sua influência, entretanto, influenciou profundamente o espírito científico grego, transcendendo ao tempo e difundindo-se por diversas partes do mundo.

Os séculos se passaram. As ciências evoluíram e os números inteiros dos pitagóricos foram reduzidos a uma parte de um mundo matemático muito maior e mais complexo, sem receber qualquer conotação especial (apenas identidades de um processo de contagem).

Entretanto, quando estudamos física e química constantemente, nos deparamos com regras práticas ou soluções teóricas que são governadas por números inteiros ou frações de inteiros. Por exemplo: a regra dos 16 e 18 elétrons que governa a estabilidade de complexos; a regra do octeto; o modelo atômico de Schrödinger, onde a estrutura atômica depende de uma série de números quânticos, que são inteiros (com exceção dos números quânticos de spin, que são governadas por variações entre números quânticos, que são inteiros; e uma série de outros casos que poderiam ser aqui enumerados. Este fato, nos leva a indagar se isto não seria o ressurgimento, em uma espiral evolutiva, do ideal pitagórico? Nos faz cogitar se a adoração dos pitagóricos pelos números inteiros e frações simples atingiu uma profundidade comparável a alcançada pela mecânica quântica, que lança em nossos olhos um universo de harmonia e equilíbrio através de sua simetria. Serão as regras determinadas por

números inteiros um mero acaso? Ou o fim pitagórico de nossa ciência?

Não fizemos menção sobre a importância dos números inteiros e das frações simples, por estarmos interessados na natureza íntima da relação entre os números e o universo, como os pitagóricos, mas sim, por estarmos interessados na natureza da geometria molecular que, através das regras de Walsh, é governada por esses números; um fato bastante curioso e que tem chamado tanta atenção dos químicos teóricos.

Estas regras começaram a ser delineadas em 1942, em uma publicação de R.S.Mulliken<sup>(1)</sup> que observou que, a geometria de um grupo de óxidos triatômicos dependia do número de elétrons na camada de valência. Construiu então, um diagrama correlacionando a energia de ionização, com os ângulos de ligação, com o número de elétrons da camada de valência e a partir deste, conseguiu prever a geometria de algumas moléculas.

Poucos anos se passaram até que A.D.Walsh<sup>(2)</sup>, da Universidade de Leeds, descobriu uma série de regras que permitiam prever a geometria molecular, simplesmente contando-se o número de elétrons na camada de valência. Aos números responsáveis pela mudança da geometria molecular Walsh, talvez inspirado pelo misticismo pitagórico, deu o nome de "números mágicos". Um exemplo esclarecerá o princípio das ideais de Walsh. Para moléculas triatômicas ou tetratômicas

existe um número crítico de elétrons na camada de valência; quando o número destes elétrons na molécula for menor que o valor crítico para a classe a qual a molécula pertence, o mesmo terá então, ou a forma (no estado fundamental) linear ou planar - mas, se a molécula contém mais do que o número crítico de elétrons de valência ela será ou curvada ou piramidal.

Walsh não parou nesta constatação, que adveio de uma série de dados experimentais, mas seguindo as idéias de Mulliken, construiu diagramas de correlação, utilizando conceitos da teoria de grupo, algumas informações quanto-mecânicas e os resultados acima mencionados. Estes diagramas diferiam do original proposto por Mulliken em dois aspectos: o primeiro foi a substituição da energia de ionização por um conceito mais vago; o da energia do orbital molecular e o segundo é que estes diagramas explicavam através do princípio da máxima sobreposição ("overlap") dos orbitais atômicos, porque as moléculas preferiam determinadas geometrias.

O trabalho de Walsh foi mais abrangente do que o de Mulliken, uma vez que sua aplicação pode ser estendida para um número muito grande de moléculas, possibilitando a previsão da geometria destes compostos, tanto no estado fundamental, quanto no estado excitado. Teve também um vislumbre profético das implicações teóricas que seriam desenvolvidas em função de suas regras quando comentou<sup>(2a)</sup>:

"... uma regra que une a forma molecular a um número puro produz uma certa excitação e cria uma situação que torna-se

*amadurecida por um maior avanço do lado teórico. Isto é, estas novas leis estimularão novas hipóteses para explicá-las".*

E foi o que aconteceu. A partir de então, as duas escolas de pensamento, a teoria da ligação da valência e a teoria do orbital molecular, empenharam-se em encontrar um modelo que pudesse explicar quantitativamente as regras de Walsh. Embora a primeira escola tenha conseguido chegar a resultados considerados satisfatórios (3-6), a intensiva aplicação da TOM tornou-se mais popular entre os químicos teóricos devido a maior simplicidade dos métodos matemáticos utilizados. Uma série de modelos surgiram e até o momento muitas discussões giram em torno do assunto; e o que pretendemos nesta tese é verificar a viabilidade da aplicação de um novo método, baseado no teorema virial para moléculas poliatômicas. Antes de adentrarmos no assunto, faremos uma breve explanação a respeito do que se sabe atualmente sobre ligação química, uma vez que tais informações nos serão úteis futuramente. Faremos em seguida, uma revisão de como Walsh construiu os diagramas de correlação para moléculas do tipo  $AH_2$  e quais os princípios que governam o comportamento das energias dos orbitais moleculares. Um histórico dos métodos desenvolvidos pela Teoria Orbital Molecular nos mostrará as falhas e vantagens de cada método, levando-nos finalmente a aplicação do teorema virial para moléculas poliatômicas, quando então passaremos a apresentar os métodos utilizados, as aplicações em sistemas do tipo  $AH_2^Q$ , onde: H corresponde aos átomos de hidrogênio, os ele

mentos designados por A são aqueles da 2a. linha da tabela periódica e Q a carga da molécula, que em nosso caso poderia ser 0 ou  $\pm 1$ .

Estas moléculas foram escolhidas porque estamos interessados em encontrar um quadro físico para os novos diagramas de correlação obtidos e nada mais razoável do que começar pelas moléculas mais simples. Escolhemos também, os elementos da 2a. linha da tabela periódica, pois estes apresentam uma pequena influência dos orbitais d e nossos cálculos de energia cinética envolvem apenas orbitais do tipo s e p.

## 1.2 Sobre a Natureza da Ligação Química

Nós não estaríamos superenfaticando palavras se afirmássemos que o estudo da ligação química é o coração de toda a química; daí a necessidade de compreendermos profundamente sua natureza, principalmente se estivermos lidando com propriedades moleculares.

Historicamente, as descobertas referentes a eletricidade no século XIX levaram químicos como Berzelius a proporem que as combinações químicas eram causadas por atrações eletrostáticas. Duas classes de compostos foram então identificados: a dos compostos polares e apolares. W. Kossel, em 1.916, utilizando a teoria eletrovalente de ligação explicou a formação de íons estáveis, pelo efeito de doar e receber elétrons dos átomos, adquirindo assim, a configuração de um gás nobre. G.N. Lewis, no mesmo ano, propõe a teoria do par eletrônico para compostos de ligação não polar. Os estudos de ligação química continuaram no campo dos fatos experimentais, até que a mecânica quântica, surgida em 1.927, pode lançar uma nova luz sobre sua interpretação. Duas linhas de pesquisa surgiram: uma considerando as moléculas como compostas de átomos, desenvolvida no início, principalmente por Heitler e London <sup>(7)</sup>, Slater e Pauling <sup>(8)</sup>, e conhecida pelo nome de Teoria da Ligação de Valência; e uma outra considerando as moléculas como unidades independentes dos átomos, conhecida por Teoria do Orbital Molecular e desvolvida por Hund e Mulliken <sup>(9)</sup>. Ambas as teorias desenvolveram métodos para investigar a natureza da ligação química. Ambas concluíram que o que determina a formação de

uma ligação são forças atrativas, que surgem pela atração do núcleo de um átomo A pela nuvem eletrônica de um átomo B e vice-versa.

Vamos parar por alguns instantes e avaliar a importância do que acaba de ser dito, ou melhor, vamos verificar, o que ocorre durante o processo de formação de uma molécula qualquer e simplesmente conferir ou discordar do que foi dito.

A fig.1.1<sup>(10)</sup>, mostra o comportamento das energias: total, cinética e potencial envolvidas num processo de aproximação de dois átomos de hidrogênio. A curva de energia total apresenta um mínimo quando os núcleos dos hidrogênios encontram-se a uma distância  $R_e$ . Se compararmos a energia na posição  $R_e$  com a dos átomos separados, constataremos que a primeira é menor do que esta última, logo o sistema de dois átomos de hidrogênio prefere ficar a uma distância  $R_e$ , o que caracteriza a formação de uma ligação química.

Vamos agora, observar o comportamento das energias cinética e potencial para verificarmos qual delas exerce maior influência na minimização da energia total. A medida que aproximamos os átomos de hidrogênio de uma distância infinita, observamos que em determinada posição a energia cinética total média começa a diminuir, enquanto que a potencial aumenta. Este tipo de interação foi explicado em termos de forças de van der Waals e visualizadas através de expressões matemáticas deduzidas por London, como polarizações de um átomo causadas pelo momento de dipolo instantâneo

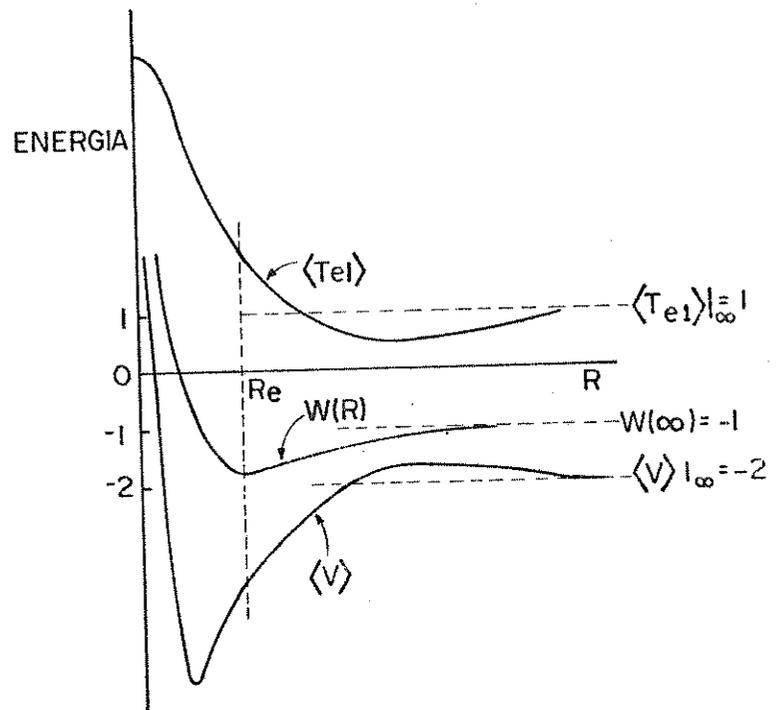


Fig. 1.1 - Variação das energias potencial e cinética de uma molécula diatômica. A unidade de energia é tomada como a energia cinética eletrônica dos átomos separados (extraída da ref. 10).

do outro. A deformação dos orbitais leva os elétrons a adquirirem maior espaço para se deslocarem, a consequência disto é a diminuição da energia cinética. Em um determinado ponto do diagrama da fig. 1.1, começa a ocorrer o contrário, a energia potencial começa a diminuir e a cinética a amentar. Aqui, ao contrário das forças de van der Waals, que são de longo alcance, temos forças de curto alcance; muito mais efetivas, e isto podemos verificar pela variação mais abrupta tanto da energia potencial, quanto da cinética. A energia potencial é constituída de três termos; um de repulsão elétron-elétron; um de repulsão núcleo-núcleo e um de atração núcleo-elétron. Os dois primeiros termos procurariam manter os átomos o mais afastado possível um do outro, entretanto, observamos pela fig. 1.1 que a energia potencial adquire valores cada vez negativos, o que mostra que ela está exercendo um papel atrativo, logo sõ poderemos responsabilizar a atração núcleo-elétrons por este fato. A energia cinética por sua vez apresenta valores cada vez maiores e isto como consequência direta do princípio da incerteza. Se a energia potencial atrai a nuvem eletrônica o mais próximo possível dos núcleos e da região entre os átomos, ela estaria diminuindo cada vez mais a incerteza no conhecimento da posição dos elétrons, logo a incerteza no momentum deve amentar, aumentando a energia cinética.

Resta ainda explicar o aumento brusco sofrido pela energia potencial quando os átomos estão muito próximos . Isto se deve unicamente pelo aumento da participação das repulsões nucleares. Observa-se ainda que o mínimo de energia total não coincide como o mínimo de energia potencial, o que

nos leva a concluir que não são as repulsões nucleares os termos responsáveis pelo aumento da energia total a comprimentos de ligação menores do que  $R_e$ , mas sim a energia cinética.

Esta investigação sobre a formação da ligação química nos moldes quânticos tradicionais parece bastante razoável e mostra claramente a grande importância dada a participação da energia potencial. Por intermédio do teorema de Hellmann-Feynman, também se chega a conclusão de que a estabilidade da ligação química está diretamente relacionada com as forças de atração dos núcleos pelos elétrons e também pelas forças de repulsão nuclear <sup>(11)</sup>. Por intermédio deste teorema é possível observar-se que o aumento da densidade eletrônica entre os núcleos (região ligante) leva os átomos a se aproximarem cada vez mais (força de atração núcleo-elétrons); mas como as forças de repulsão nuclear estão presentes, a ligação se estabelece graças a um equilíbrio entre estas duas forças.

Para lançar mais alguma informação nesta apresentação, vamos verificar o comportamento da energia cinética, potencial e total, tanto quando os átomos estão afastados de uma distância infinita, como na distância de equilíbrio  $R_e$ . Estas posições são privilegiadas, pois nelas podemos escrever a energia total como função apenas da energia cinética ou potencial através das expressões:  $W = -T$ ,  $W = \frac{1}{2} V$  e  $2T = -V$ . O teorema que governa estas equações é conhecido como "teorema virial". Para posições fora do equilíbrio es

tas expressões tornam-se um pouco mais complicadas, mas isto será comentado futuramente; por enquanto, vamos observar apenas as posições dos núcleos no equilíbrio (Re) e separados de uma distância infinita (ver fig. 1.1). Sabemos que a energia total dos átomos separados de uma distância infinita é igual a  $W(\infty)$  e para a posição de equilíbrio,  $W(Re)$ . Quando comparamos  $W(Re)$  com  $W(\infty)$  observamos que  $|W(Re)| > |W(\infty)|$  e como  $|W(Re)| = T(Re)$  e  $|W(\infty)| = T(\infty)$ , concluímos que  $T(Re) > T(\infty)$ , o que nos diz que a nuvem eletrônica numa molécula, encontra-se mais contraída do que nos átomos separados.

Surgiu então, o paradoxo da energia cinética. Um modelo lançado por H. Hellmann <sup>(12)</sup>, equivalente ao modelo da partícula na caixa e baseado na idéia de que o princípio da incerteza deveria ser o fator dominante na formação da ligação química, mostrava que a principal causa da formação desta seria a diminuição da energia cinética. Não é muito difícil compreender tal fato, se considerarmos os elétrons nos átomos como partículas em uma caixa tridimensional cúbica de arestas de comprimento  $L$  e a ligação química, ou melhor, uma molécula diatômica como uma caixa construída a partir de duas outras (átomos) e que apresenta um comprimento  $2L$  e altura e largura de  $L$ . A medida que aumentamos o comprimento da caixa, diminuimos a energia cinética das partículas na mesma.

Bem, esta idéia é frontalmente contrária àquelas exibidas pelo teorema virial. A solução deste paradoxo levou alguns pesquisadores a realizar análises mais detalha-

das do processo de formação da ligação química e as consequências de tais estudos foram a valorização da energia cinética e a desmistificação de que a energia potencial seria a responsável pela sua formação.

O principal quadro físico que solucionou o problema foi desenvolvido por Ruedenberg e colaboradores<sup>(13-14)</sup> estudando teoricamente a formação da molécula de  $H_2$  e  $H_2^+$ , através de partições geométricas da energia cinética e potencial em termos de suas componentes cartesianas. Basicamente, suas hipóteses podem ser resumidas em dois efeitos: delocalização e contração da nuvem eletrônica.

Vamos então, voltar a fig.1.1 e tentar interpretá-la a luz das idéias de Ruedenberg. Antes de mais nada, devemos dividir a energia cinética em suas componentes cartesianas. Devido as características simétricas da molécula de  $H_2^+$  e  $H_2$  vamos dividir a energia cinética da seguinte maneira:  $T = T_{//} + 2T_{\perp}$ ; o termo  $T_{//}$  corresponde a energia cinética ao longo da ligação química e  $T_{\perp}$  aos termos perpendiculares. Ao aproximar-se, os átomos de hidrogênio, observa-se que as funções de onda que pertencem a esses sistemas comecem a interferirem-se construtivamente, diminuindo a energia cinética quase que exclusivamente pela diminuição de  $T_{//}$ . Para que o teorema virial volte a ser obedecido, a nuvem eletrônica precisa se ajustar as novas condições possibilitadas pela diminuição da energia cinética. Ao fazer-se o ajuste, ocorre o que se chamou de efeito de contração da nuvem eletrônica, aumentando a densidade de carga em torno dos nú-

cleos e na região de ligação química. Quando isto ocorre a energia potencial torna-se mais negativa, uma vez que os elétrons estão mais próximos do núcleo e mais concentrados na região de ligação; efeito que serve também para aumentar a energia cinética. Este ajuste termina, quando as condições impostas pelo teorema virial voltam a ser obedecidas, mantendo assim, um novo equilíbrio entre a "sucção nuclear" (atração núcleos-elétrons) e a "pressão cinética". Resumidamente, devemos dizer que a situação de que a energia potencial pode ser diminuída pelo acúmulo de carga na ligação pode ser criticada de duas maneiras: a) esta declaração implica numa separação entre ligação e átomo; quando o acúmulo de carga na ligação que faz também diminuir a energia potencial não pode ser separada da contração de carga dos centros nucleares, e 2) a diminuição da energia potencial só é possível uma vez que os efeitos de interferência construtiva das funções de onda que diminuem a energia cinética, exigem que seja restabelecido um novo equilíbrio entre as duas energias; portanto, a diminuição potencial só é possível após a diminuição da energia cinética.

Em função do quadro acima, a solução do paradoxo da energia cinética emerge naturalmente. Quando os átomos se aproximam, o termo  $T_{//}$  apresenta uma diminuição e isto ocorre até a distância de equilíbrio concordando muito bem com o modelo de Hellmann. Entretanto, quando ocorre a contração da função de onda, os termos  $T_{\perp}$  aumentam muito mais do que  $T_{//}$  diminui<sup>(15)</sup>; a consequência é um aumento na energia cinética total. Parece, portanto, que o modelo de Hellmann pode ser considerado como incompleto. Uma análise feita por

Kutzelnig<sup>(16)</sup> mostrou que a utilização do modelo de Hellmann poderia ser recuperado se fôsse introduzida uma diminuição no comprimento das caixas, quando a ligação química é formada, o que equivaleria a introduzir o efeito de contração da nuvem eletrônica.

Feinberg e Ruedenberg<sup>(14)</sup> fazem analogia do processo de formação da ligação química com uma espaçonave viajando em tórno da Terra. Imagine que a nave esteja viajando com uma velocidade  $v$  em uma determinada órbita. A nave, é evidente, está sob a influência do campo gravitacional (energia potencial) e do seu momentum (energia cinética) em um equilíbrio perfeito, que permite que a mesma viaje sempre na mesma órbita. Imagine que o piloto da nave deseje completar o percurso de uma órbita em menor tempo; para isso ele terá que viajar em uma órbita menor. Para diminuir a órbita, ele deverá antes de qualquer coisa reduzir a velocidade da nave (diminuir a energia cinética). Sob ação da força gravitacional, a nave começa a cair sentindo a cada momento, um aumento na energia potencial gravitacional (correspondendo a sucção nuclear sofrida pelos elétrons). Quando esta se aproxima da posição que seria o correspondente a órbita desejada, aumenta sua velocidade, aumentando a energia cinética e readquirindo um novo equilíbrio, na nova órbita. Este é um quadro figurado bastante interessante que mostra quão importante é o papel da energia cinética na formação da ligação química e qual a natureza do comportamento da mesma.

O teorema de Hellmann-Feynman tem sido muito criticado por desprezar a contribuição da energia cinética. Bader e Preston<sup>(17)</sup> procuraram sanar tal falha e chegaram a considerações bastante interessantes sobre a energia cinética ' via análise da densidade de carga. Outros estudos foram realizados quase que paralelamente ao de Ruedenberg e convergem para conclusões muito semelhantes<sup>(18-20)</sup>.

### 1.3 A Regra de Walsh e os Diagramas de Correlação

O ponto fundamental da teoria de Mulliken-Walsh reside nos diagramas de correlação, que são diagramas que procuram correlacionar a energia das orbitais moleculares com um parâmetro geométrico molecular, comumente: o ângulo de ligação. Vamos acompanhar a construção de um dos diagramas feitos por Walsh e tentar avaliar mais profundamente sua natureza.

O sistema molecular poliatômico mais simples estudado por ele foi o das moléculas do tipo  $AH_2$ . Qualquer molécula que se enquadre neste grupo deverá apresentar uma geometria ou linear ou angular (ver fig. 1.2). Para efeito de simplificação, Walsh considerou o ângulo da molécula curvada como sendo de  $90^\circ$  e o comprimento das ligações  $A-H^{(1)}$  e  $A-H^{(2)}$ , como sendo iguais, logo uma molécula deste tipo só poderia pertencer à classe  $C_{2v}$  ou  $D_{\infty h}$ .

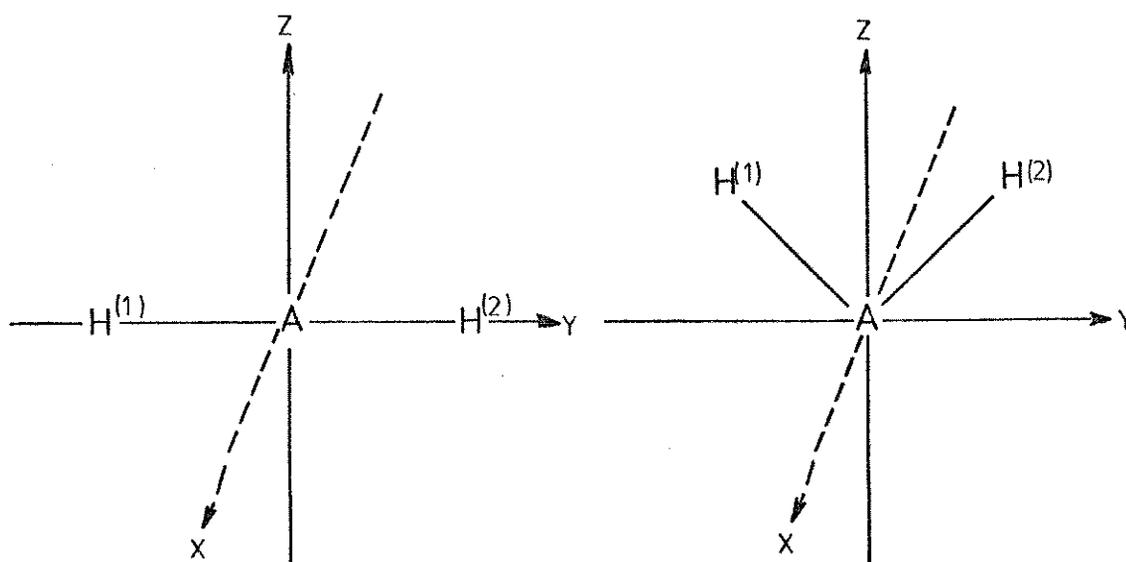


Fig. 1.2 - Sistema de coordenadas das moléculas  $AH_2$

Antes de construir os orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicas, procurou verificar quais eram as propriedades de simetria dos OAs na molécula. No caso dos orbitais  $1s$  dos átomos de hidrogênio introduziu o recurso de "grupo de orbitais", uma vez que seria impossível verificar suas propriedades de simetria isoladamente, conseguindo daí, dois grupos de orbitais: um em fase ( $1s + 1s$ ) e um fora de fase ( $1s - 1s$ ). Para os orbitais  $p$  do átomo A na molécula curvada (ângulo de  $90^\circ$ ), não considerou que estes orbitais estivessem dirigidos no sentido da ligação química, mas sim, que estes deveriam estar paralelos aos eixos do sistema de coordenadas mostrados na fig. 1.2, para que fosse introduzido um caráter de delocalizabilidade nos orbitais moleculares. Obedecidas estas condições determinou as propriedades de simetria, que podem ser observadas na Tab. 1.1 e construiu os orbitais moleculares misturando os componentes de mesma simetria, tanto para a molécula linear quanto para a angular (Tab. 1.2).

Restava saber qual seria a ordem de energia destes orbitais. Como poderia correlacionar os orbitais moleculares da espécie linear com os da espécie curvada? E, finalmente, como poderia explicar o comportamento das energias dos orbitais moleculares com a variação do ângulo de ligação?

A resposta para a primeira questão foi definida em dois itens: a) elétrons -  $s$  são mais fortemente ligados do que elétrons -  $p$  e b) a energia de ligação aumenta com

Tabela 1.1: Propriedades de simetria dos OAs na molécula  $AH_2$   
linear e angular

Molécula linear		Molécula angular	
Átomo A	Grupo $H_2$	Átomo A	Grupo $H_2$
$S_A$ , $\sigma_g$	$(1s + 1s)$ , $\sigma_g$	$S_A$ , $a_1$	$(1s + 1s)$ , $a_1$
$P_y$ , $\sigma_u$	$(1s - 1s)$ , $\sigma_u$	$P_z$ , $a_1$	$(1s - 1s)$ , $b_2$
$P_x$ , $P_z$ , $\Pi_u$		$P_y$ , $b_2$	
		$P_x$ , $b_1$	

Tabela 1.2: Orbitais moleculares de espécies do tipo AH<sub>2</sub>

Molécula linear	Molécula curvada (90°)
$S_A + (1s + 1s), \sigma_g \longrightarrow p_z + (1s + 1s), a_1$	
$p_y + (1s - 1s), \sigma_u \longrightarrow p_y + (1s + 1s), b_2$	ligantes
$p_x, p_z, \pi_u$	$S_A, a_1$ $p_x, b_1$ não ligantes
$S_A - (1s + 1s), \overline{\sigma}_g \longrightarrow p_z - (1s + 1s), \overline{a}_1$	anti ligantes
$p_y - (1s - 1s), \overline{\sigma}_u \longrightarrow p_y - (1s - 1s), \overline{b}_2$	

o aumento do "overlap"; sendo assim, a ordem apresentada na Tab. 1.2 parece corresponder a ordem que seria atribuída por estas duas normas.

Para a segunda questão Walsh considerou que a correlação entre os orbitais moleculares de ambas as geometrias seria dada simplesmente pela semelhança de suas propriedades de simetria e a explicação de como estas curvas se comportavam com a mudança do ângulo de ligação foi dada por mais duas regras: 1) a medida que o orbital molecular aumenta o caráter de  $s_A$  e diminui o caráter de  $p_A$ , o orbital molecular tenderá a fortalecer a ligação química, e 2) se os orbitais de grupo  $1s$  são anti-ligantes (fora de fase) eles fortalecerão a ligação química na medida em que se apresentarem o mais afastados um do outro e vice-versa. O diagrama de correlação construído com base nestes princípios pode, então, ser observado na fig. 1.3. Quando Walsh os construiu, ele levou em consideração apenas os orbitais atômicos que fazem parte da camada de valência, uma vez que os orbitais mais internos, exercem muito pouca influência sobre a ligação química.

Agora que temos o diagrama, precisamos saber como usá-lo. Bem, vamos imaginar um sistema  $AH_2$  qualquer contendo quatro elétrons na sua camada de valência. Se considerarmos esta molécula no estado fundamental, deveremos distribuir estes elétrons nos orbitais moleculares de menor energia, mais precisamente, um máximo de dois elétrons em cada orbital para que o princípio de Pauli seja obedecido.

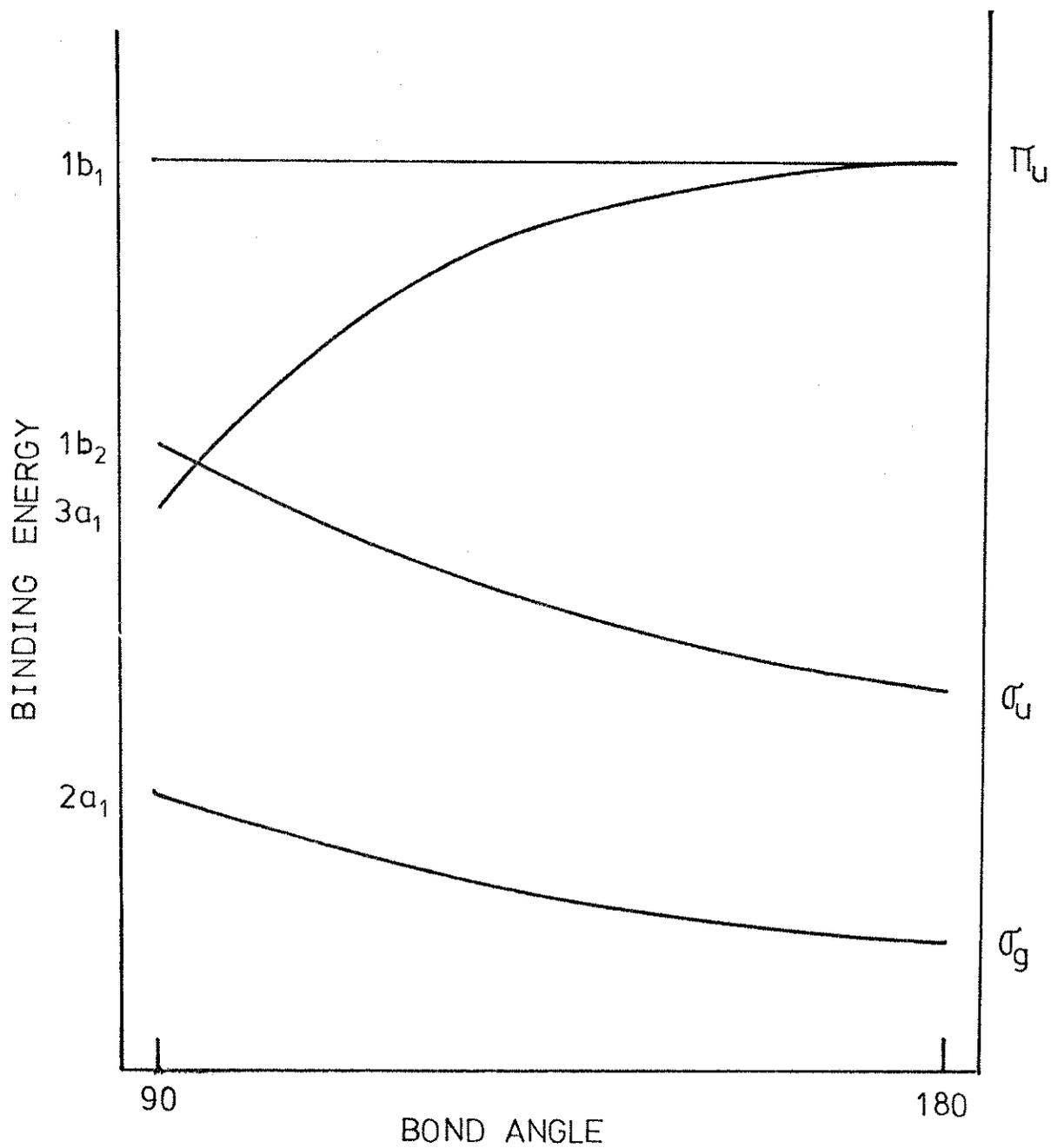


Fig. 1.3 - Diagrama original de Walsh para moléculas do tipo AH<sub>2</sub>

Os primeiros dois elétrons serão colocados no orbital  $2a_1-\sigma_g$  e os outros dois no orbital  $1b_2-\sigma_u$ . Como o orbital de maior energia, o  $1b_2-\sigma_u$ , apresenta um mínimo a  $180^\circ$ , a molécula deverá ser linear. Uma molécula com cinco ou seis elétrons na camada de valência teria quatro elétrons distribuídos da mesma maneira acima citada, e mais um ou dois elétrons no orbital  $3a_1-\pi_u$ , que apresenta um mínimo de energia a  $90^\circ$ ; logo esta molécula deverá ser curvada. Este tipo de previsão da geometria molecular, entretanto, não limita-se apenas ao estado fundamental, mas pode ser utilizado também para prever a geometria de moléculas no estado excitado. Por exemplo: o sistema  $AH_2$  com quatro elétrons, recém apresentado, possui, no estado fundamental, os orbitais  $2a_1-\sigma_g$  e  $1b_2-\sigma_u$  preenchidos cada um com dois elétrons. Vamos supor que fornecemos a esse sistema, energia suficiente para excitar um elétron do orbital  $1b_2-\sigma_u$  para o orbital  $3a_1-\pi_u$ . Já dissemos que este último orbital apresenta um mínimo de energia a  $90^\circ$  (ver fig. 1.3, logo a molécula que no estado fundamental era linear, no estado excitado passou a ser curvada. Devemos esclarecer que quando dizemos que a molécula é curvada, não estamos querendo dizer que seu ângulo é de  $90^\circ$ , como o utilizado na construção do diagrama, mas sim, um ângulo menor do que  $180^\circ$ , isto porque os efeitos que determinam a geometria molecular não dependem única e exclusivamente do orbital molecular mais externo, que se acha ocupado, embora estes exerçam, segundo Walsh, uma influência determinante na geometria molecular.

Desta feita, Walsh, com os diagramas de correlação, conseguiu encontrar uma explicação qualitativa para as

mudanças de comportamento geométrico das moléculas através dos "números mágicos".

#### 1.4 Modêlos Quantitativos para o Diagrama de Walsh

Pudemos ver na seção anterior que as sugestões feitas por Walsh para construir os diagramas de correlação são um tanto arbitrários. Uma série de trabalhos teóricos têm sido realizados desde então, com o intuito de encontrar um modelo que explique quantitativamente a regra de Walsh.

Obedecendo uma ordem cronológica, os primeiros a tentar encontrar uma solução para o problema foram: Wulfman (21,22) e Bingel (23), e mais tarde Saturno (24). Eles se utilizaram do modelo do átomo unido (VU) e construíram diagramas de correlação para moléculas do tipo  $AH_2$ ,  $AH_3$  e  $AH_4$ . A semelhança entre estes diagramas e os obtidos por Walsh é muito grande, entretanto, não apresenta bons resultados para sistemas com mais de um átomo pesado, e a possível explicação para isto é que as repulsões nucleares, que são desprezadas neste método, não podem deixar de ser consideradas.

Por volta da mesma época Schmidtke e Preuss (25) e novamente Schmidtke (26,27), realizaram alguns cálculos utilizando o método da combinação linear de orbitais atômico-orbital molecular (LCAO-MO) utilizando um Hamiltoniano simplificado. Eles desprezaram todos os termos do tipo  $r_{ij}$  (interações eletrônicas) e substituíram a carga nuclear do átomo A, por uma carga nuclear efetiva  $Z_A^*$ . Desta maneira, todos os termos de Coulomb e de troca desaparecem e a energia total torna-se uma somatória de energias de cada elétron. Novamente, os diagramas construídos para moléculas do tipo  $AH_2$  e  $AH_3$  apresentaram uma boa semelhança com os ob

tidos por Walsh; entretanto, algumas dificuldades surgiram para moléculas do tipo  $AB_2$ . Mais uma vez, questionou-se a possibilidade de como introduzir as repulsões nucleares nas energias dos orbitais moleculares.

Coulson e Neilson<sup>(28,29)</sup>, fazendo comparações dos diagramas de Walsh com os obtidos por Schmidtke e Preuss fazem algumas objeções ao fato destes pesquisadores terem usado um pseudo Hamiltoniano; criticam o fato de terem desprezado a energia de repulsão nuclear e sugerem que o problema da regra de Walsh só poderia ser resolvida por um método que não desprezasse as energias de Coulomb e troca, e que ao mesmo tempo, tivesse a capacidade de produzir a energia total. Sugerem um novo método que ficou conhecido como "método da partição mediana de energia". A energia de repulsão nuclear, entretanto, não estava incluída nesta partição e teve de ser adicionada após a somatória das energias medianas dos orbitais moleculares. Este método foi aplicado para a molécula de  $H_2O$  e apresentou pela primeira vez um diagrama de correlação diferente em alguns aspectos de todos os anteriores, inclusive do de Walsh.

D. Peters<sup>(30)</sup> ofereceu uma nova sugestão, considerando que a quantidade que poderia servir como energia dos orbitais moleculares seria aquela obtida pela observação do aumento da energia de ionização de um dado orbital molecular sobre a formação da molécula. Este método foi aplicado somente em moléculas do tipo  $AH_2$ .

No mesmo ano em que Peters apresenta seu trabalho, uma série de artigos são publicados sugerindo que as energias dos orbitais canônicos do método não-empírico (ab initio), combinação linear dos orbitais atômicos-orbital molecular - campo autoconsistente (LCAO-MO-SCF), sejam aceitas como entidades utilizáveis na construção dos diagramas de Walsh (31-34). Inicia-se simultaneamente, a aplicação de cálculos semiempíricos baseados no método de Hückel, com a mesma finalidade (35,36). Em uma análise comparativa dos diagramas obtidos pelos dois métodos, observou-se uma grande semelhança entre eles.

Inicia-se um período de discussões sobre a validade da aplicação de métodos que não pudessem obter a energia total como somatória das suas energias de orbitais moleculares, mais precisamente, energias canônicas. Duas soluções são propostas: Davidson observa que a escolha de operadores, usados para obter soluções autoconsistentes, é um tanto arbitrária e que se pode obter uma classe completa de operadores de Fock modificados, que levam a uma série de orbitais canônicos, que diferem da série convencional por apenas uma transformação unitária (37,38); pode-se, então, obter uma série de energias de orbitais canônicos que apresentem a propriedade de produzirem a energia total por adição dessas entidades. Até o presente, muito pouco se sabe sobre o comportamento dessas energias. A segunda proposta, considera que o que importa não é que a somatória da energia canônica dos orbitais moleculares produza a energia total, mas sim, que estas duas quantidades caminhem paralelamente. Para analisar melhor tal tipo de informação, utili-

za-se expressões diferenciais da energia total, tais como:

$$\frac{\partial W_t}{\partial P} = \frac{\partial \sum_i \epsilon_i}{\partial P} + \frac{\partial (V_{nn} - V_{ee})}{\partial P} \quad (1.1)$$

onde:

$P$  é um parâmetro geométrico qualquer;

$W_t$  é a energia total da molécula;

$\sum_i \epsilon_i$  é a somatória das energias canônicas dos orbitais moleculares;

$V_{nn}$  e  $V_{ee}$  são as energias potenciais de repulsão nuclear e eletrônica, respectivamente.

A consequência disto, foi a introdução de algumas inigualdades matemáticas para esclarecer as condições em que  $\sum_i \epsilon_i$  seria aceitável para fazer a previsão da geometria molecular (32,33).

Finalmente, os dois modelos mais recentes estão baseados no teorema virial e no de Hellmann-Feynman. Trataremos com maiores detalhes o teorema virial no próximo capítulo, uma vez que este corresponde ao estudo proposto, por esta tese. Sobre o teorema de Hellmann-Feynman, Coulson e Deb (40) obtiveram resultados bastante interessantes quando aplicaram-no aos diagramas de Walsh de moléculas do tipo  $AH_2$ ,  $AH_3$  e  $A_2H_2$ . Eles observaram que as curvas nos diagramas de Walsh dependiam da natureza do campo de força assumido. Entretanto, este novo método de investigação faz com que seja perdida a tentativa de relacionar as quantidades

obtidas no novo diagrama com o potencial de ionização e com as energias de transição eletrônica. Um outro aspecto que mostrou-se um tanto inadequado, foi o fato de serem necessárias funções de onda de alta qualidade para se obter resultados confiáveis.

### 1.5 Objetivos

Em função da possibilidade de se aplicar o teorema virial para moléculas poliatômicas na construção do diagrama de Walsh, procuraremos verificar a viabilidade de tal método na previsão de geometria molecular, aplicando o mesmo para uma série de moléculas do tipo  $AH_2$ .

Feita esta aplicação, procuraremos avaliar a natureza física dos diagramas de energia cinética e a maneira como devem ser utilizados.

Um estudo comparativo dos diagramas obtidos por este modelo com o da partição mediana de energia e com os obtidos pelas energias canônicas dos orbitais moleculares também será realizado com o intuito de verificar se existem pontos em comum entre os três modelos.

Refleti que devia buscar refúgio  
nas idéias e procurar nelas  
a verdade das coisas.

Platão (Fédon)

CAPÍTULO 2

## 2. O TEOREMA VIRIAL

### 2.1 Aspectos Teóricos

Como comentamos no capítulo anterior, uma série de modelos matemáticos foram propostos para tentar explicar quantitativamente as regras de Walsh. Um dos mais recentes, está baseado no teorema virial.

Para moléculas triatômicas do tipo X-Y-Z, Nelander (41,42) observou que o teorema virial da mecânica quântica pode ser escrito na forma:

$$- T = W + R_1 \left( \frac{\partial W}{\partial R_1} \right)_{R_2, \theta} + R_2 \left( \frac{\partial W}{\partial R_2} \right)_{R_1, \theta} \quad (2.1)$$

onde:

- $R_1$  e  $R_2$  são os comprimentos das ligações XY e YZ, respectivamente;
- $\theta$  é o ângulo de ligação de X-Y-Z;
- T é a energia cinética eletrônica total, e
- W é a energia total dentro da aproximação de Born-Oppenheimer.

Podemos observar que, se fixarmos um ângulo qualquer para a molécula, poderemos ajustar  $R_1$  e  $R_2$  de tal maneira que atinja um mínimo de energia. Quanto então,  $R_1$  e  $R_2$  forem iguais aos comprimentos de ligação de equilíbrio, teremos:

$$\left. \frac{\partial W}{\partial R_1} \right|_{R_{eq}} = 0 = \left. \frac{\partial W}{\partial R_2} \right|_{R_{eq}} \quad (2.2)$$

Nestas condições, o teorema virial assume a sua forma mais simples:

$$W(\theta) = -T(\theta) \quad (2.3)$$

onde, tanto a energia total eletrônica ( $W(\theta)$ ) quanto a energia cinética eletrônica total ( $T(\theta)$ ), tornam-se funções apenas do ângulo de ligação.

Dentro da aproximação de Hartree-Fock, a energia cinética total de qualquer sistema molecular é obtida como uma somatória das energias cinéticas dos orbitais moleculares, o que nos leva a expressão:

$$W(\theta) = -T(\theta) = - \sum_{\substack{\text{orbitais } i \\ \text{ocupados}}} t_i(\theta) \quad (2.4)$$

onde,  $t_i(\theta)$  representa a energia cinética dos orbitais moleculares ocupados.

A consequência imediata que pode ser visualizada da expressão (2.4) é que, se a energia total pode ser obtida através da adição da energia cinética dos orbitais moleculares, estas quantidades possuem implicitamente o termo de repulsão nuclear, que, como vimos, quase sempre é ignorada pelos outros métodos de obtenção de energias de orbitais moleculares. E se possuímos grandezas energéticas que estão vinculadas a cada orbital molecular e que além do mais, incluem a energia de repulsão nuclear, por quê não utilizá-las na construção de diagramas de correlação de Walsh? Esta foi a idéia que levou Takahata e Parr a se utilizarem do teo

rema virial para construir os diagramas de Walsh<sup>(43)</sup>.

A experiência foi feita com a molécula de água e posteriormente e incompletamente para as moléculas de  $\text{CH}_2$  e  $\text{B}_e\text{H}_2$ . Os diagramas construídos mostraram-se diferentes, sob alguns aspectos, dos diagramas de Walsh convencionais<sup>(44)</sup>. Entretanto, pode-se observar que no caso da molécula de água, o diagrama de energia cinética-vs.-ângulo de ligação, mostrou-se semelhante qualitativamente aquele obtido utilizando o modelo da partição mediana de energia, proposto por Coulson e Neilson<sup>(29)</sup>.

2.2 Metodologia

Sabemos que:

$$-W = T = \sum_i \langle t_i \rangle = \sum_i \langle \psi_i | t | \psi_i \rangle \quad (2.5)$$

como:  $\psi_i$  pode ser obtida como uma combinação linear de orbitais moleculares atômicos, teremos:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \cdot \phi_{\mu} \quad (2.6)$$

então:

$$\langle \psi_i | t | \psi_i \rangle = \left\langle \sum_{\mu} C_{i\mu} \cdot \phi_{\mu} \mid t \mid \sum_{\nu} C_{i\nu} \cdot \phi_{\nu} \right\rangle = \langle t_i \rangle$$

rearranjando esta última expressão, teremos:

$$\langle t_i \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{i\mu}^* \cdot C_{i\nu} \langle \phi_{\mu} | t | \phi_{\nu} \rangle \quad (2.7)$$

( $C_{i\mu}^*$  representa o complexo conjugado de  $C_{i\mu}$ ).

O cálculo das energias cinéticas dos orbitais moleculares foram realizados utilizando-se a expressão (2.7). Para obter os valores numéricos de  $\langle t_i \rangle$  utilizamos funções de base do tipo Slater e a integração,  $\langle \phi_{\mu} | t | \phi_{\nu} \rangle$  foi determinada a partir de método existente na literatura <sup>(45)</sup>, utilizando-se para isto da expressão:

$$\begin{aligned} \langle (n, l, m)_{\mu} | t | (n', l', m)_{\nu} \rangle = & -\frac{1}{2} \zeta^2 (1 + \tau)^2 \langle (n, l, m)_{\mu} | \\ & | (n', l', m)_{\nu} \rangle - 2 (2n)^{1/2} \langle ((n-1), l, m)_{\mu} | (n', l', m)_{\nu} \rangle + \\ & + \frac{4(n+1)(n-1-1)}{[2n(2n-1)(2n-2)(2n-3)]^{1/2}} \langle ((n-2), l, m)_{\mu} | (n', l', m)_{\nu} \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde:  $\zeta = 1/2 (\zeta_{\mu} + \zeta_{\nu})$

$$t = (\zeta_{\mu} - \zeta_{\nu}) / (\zeta_{\mu} + \zeta_{\nu}), \zeta_{\mu} = Z_{\mu}^* / n_{\mu},$$

onde:  $Z^*$  é a carga atômica efetiva e

$n_{\mu}$  o número quântico principal a que o orbital  $\mu$  está associado.

Escrevemos  $\langle \phi_{\mu} | = \langle (n, l, m)_{\mu} |$ , para caracterizar a função de base em termos de seus números quânticos e facilitar o entendimento de (2.8).

Os termos  $\langle (n, l, m)_{\mu} | (n', l', m)_{\nu} \rangle$ ,  $\langle ((n-1), l, m)_{\mu} | (n', l', m)_{\nu} \rangle$  e  $\langle ((n-2), l, m)_{\mu} | (n', l', m)_{\nu} \rangle$  foram calculados segundo formulário apresentado na referência 45, onde constam inclusive as integrais dos termos que contêm orbitais  $0s$  e  $1p$ , que também devem ser considerados. Todas estas equações e o processo de transformação do sistema de coordenadas atômicas para o molecular, foram implantadas no método CNDO/2, de onde foram retirados também os coeficientes das funções de onda dos orbitais moleculares,  $C_{i\mu}$ .

A pergunta que nos vem imediatamente ao pensamento é: por que se escolheu o método CNDO/2? Qual, ou quais critérios para se adotar tal método semi-empírico? As respostas para tais questões são muito simples. Em primeiro lugar, dentro da diversidade de métodos semi-empíricos existentes, o método CNDO/2 apresenta uma estrutura relativamente simples de ser manipulada. Em segundo lugar, este método foi e continua sendo aplicado a um número extremamen

te grande de moléculas e mostra-se satisfatório no que diz respeito a obtenção de parâmetros geométricos, reproduzindo qualitativamente os diagramas de Walsh obtidos por método ab-initio. Em terceiro lugar, não estamos interessados em construir diagramas de energia cinética dos orbitais moleculares versus ângulo de ligação quantitativamente, estamos sim, interessados em verificar se os diagramas qualitativos assim obtidos podem ser aplicados na previsão da geometria molecular. Em quarto lugar, métodos semi-empíricos podem ser aplicados em estudos qualitativos de moléculas complexas e se o teorema virial apresentar resultados razoáveis, também poderá ser muito útil em tais estudos. Em quinto lugar, investigar que implicações são acarretadas ao método CNDO/2, quando impomos a condição de que o mesmo deva obedecer ao teorema virial, e finalmente, em sexto lugar, talvez o argumento mais importante, é que o sistema de computação PDP-10 não apresenta condições para a realização de cálculos ab-initio.

### 2.3 O Escalamento ("scaling")

Iniciamos nossos cálculos e pudemos constatar que o teorema virial não era obedecido. Isto parece bastante razoável, uma vez que estamos utilizando funções de ondas aproximadas e o teorema virial só é obedecido para funções de ondas exatas ou que possuam algum parâmetro variacional. Os parâmetros variacionais  $\zeta_\mu$  das funções de base, que são utilizadas no método CNDO/2, já estavam convenientemente ajustados pela utilização das regras de Slater. O que nos restou fazer foi introduzir um novo parâmetro variacional  $\eta$ , a fim de que pudessemos utilizar um método conhecido pelo nome de "scaling" (traduzido como "escalamento", e que será doravante utilizado) e fazer com que os resultados obtidos obedecessem o teorema virial.

A derivação que se segue ao método de "escalamento" para funções de ondas aproximadas é uma extensão do tratamento de Löwdin (46,41) para moléculas diatômicas, diferindo no fato de que é mais geral e pode ser aplicado em qualquer sistema molecular.

Suponha que tenhamos uma função de onda aproximada  $\phi_1$  para uma molécula poliatômica qualquer, com  $N$  elétrons,  $M$  ligações e  $K$  ângulos de ligação e o teorema virial (eq. 2.1) não é obedecido.

$$\phi_1 = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_K) \quad (2.9)$$

$$= \phi(\underline{r}, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (2.10)$$

onde:

- $\underline{r}$  representa os vetores dos N elétrons;
- $\underline{R}$  os vetores dos M núcleos, e
- $\underline{\theta}$  os K ângulos de ligação.

Quando introduzimos um parâmetro variacional na função de onda, obtemos uma nova função chamada de função de onda "escalonada":

$$\phi_{\eta} = \eta^{3/2} \phi(\eta \underline{r}, \eta \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (2.11)$$

Este parâmetro  $\eta$ , conhecido como parâmetro de escala, procurará aumentar ou diminuir o comprimento dos vetores  $\underline{r}$  e  $\underline{R}$  até que os mesmos readaptem a função de onda  $\phi_{\eta}$ , tornando verdadeira a expressão (2.1). Os ângulos  $\underline{\theta}$  não são alterados pelo processo de "escalamento".

As energias cinética e potencial associadas a esta função de onda "escalonada" são:

$$\begin{aligned} T(\eta, \underline{R}, \underline{\theta}) &= \int \phi_{\eta}^* \hat{T}(1) \phi_{\eta} (dv) \\ &= \eta^2 \int \phi_{\eta}^* \hat{T}(\eta) \phi_{\eta} (dv_{\eta}) \\ &= \eta^2 T(1, \eta \underline{R}, \underline{\theta}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned}
 V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) &= \int \phi_n^* \bar{V}(1) \phi_n (dv) \\
 &= n \int \phi_n^* \bar{V}(n) \phi_n (dv_n) \\
 &= n V(1, n, \underline{R}, \underline{\theta})
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

e a energia total do sistema molecular torna-se:

$$W(n, \underline{R}, \underline{\theta}) = T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) \tag{2.14}$$

$$= n^2 T(1, n, \underline{R}, \underline{\theta}) + n V(1, n, \underline{R}, \underline{\theta}) \tag{2.15}$$

Derivando a energia total  $W(n, \underline{R}, \underline{\theta})$  com respeito a  $\underline{\theta}$  obtemos:

$$\left. \frac{\partial W(n, \underline{R}, \underline{\theta})}{\partial R_i} \right|_{\underline{\theta}} = \left. \frac{\partial W(n, \underline{R}, \underline{\theta})}{\partial R_i} \right|_{n, \underline{\theta}} + \left. \frac{\partial W(n, \underline{R}, \underline{\theta})}{\partial n} \right|_{R_i, \underline{\theta}} \frac{\partial n}{\partial R_i} \tag{2.16}$$

Devemos agora escolher  $n$  de tal maneira que  $W(n, \underline{R}, \underline{\theta})$  atinja um mínimo. Para isto fixamos  $\underline{R}$  e  $\underline{\theta}$ , derivamos (2.14) com relação a  $n$  e tornamos tal derivada igual a zero:

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial W(n, \underline{R}, \underline{\theta})}{\partial n} \right|_{\underline{R}, \underline{\theta}} = 0 &= 2nT(1, \underline{\rho}, \underline{\theta}) + V(1, \underline{\rho}, \underline{\theta}) + \\
 &+ n^2 \sum_i R_i T_{\rho_i}(1, \underline{\rho}, \underline{\theta}) + n \sum_i R_i V_{\rho_i}(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

onde:  $\rho_i = nR_i$ ;  $T_{\rho_i}(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})$  e  $V_{\rho_i}(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})$  são as derivadas de  $T(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})$  e  $V(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})$  com relação a  $\rho_i$ .

A expressão (2.16) torna-se então:

$$\left. \frac{\partial W(n, \underline{R}, \underline{\theta})}{\partial R_i} \right|_{\underline{\theta}} = \left. \frac{W(n, \underline{R}, \underline{\theta})}{\partial R_i} \right|_{n, \underline{\theta}}$$

$$= n^3 T_{\rho_i}(1, \underline{\rho}, \underline{\theta}) + n^2 V_{\rho_i}(1, \underline{\rho}, \underline{\theta}) \quad (2.18)$$

Podemos então, multiplicar a eq.(2.17) por  $n$  e substituí-la em (2.18), assim obteremos:

$$2T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + \sum_i R_i \frac{\partial W(n, \underline{R}, \underline{\theta})}{\partial R_i} = 0 \quad (2.19)$$

que é a expressão do teorema virial, obedecida para funções de onda aproximadas  $\phi_n$ .

Quando trabalhamos com funções de onda aproximadas, não temos os termos  $T(n, \underline{R}, \underline{\theta})$  e  $V(n, \underline{R}, \underline{\theta})$ , mas sim,  $T(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})$ ,  $V(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})$  e  $W(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})$ , portanto, para resolvermos a eq. (2.19) precisaremos obter  $n$  e este pode ser obtido através da expressão (2.17), que se torna então:

$$n = - \frac{V(1, \underline{\rho}, \underline{\theta}) + \sum_i \rho_i V_{\rho_i}(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})}{2T(1, \underline{\rho}, \underline{\theta}) + \sum_i \rho_i T_{\rho_i}(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})} \quad (2.20)$$

Se estivermos interessados apenas em situações de equilíbrio, teremos:

$$\left. \frac{\partial W(n, \underline{R}, \underline{\theta})}{\partial R_i} \right|_{\underline{\theta}} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, M) \quad (2.21)$$

e então a expressão (2.18) pode ser resolvida para:

$$n = \frac{V_{\rho_i}(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})}{T_{\rho_i}(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})} \quad (2.22)$$

A equação (2.19) simplifica-se para:

$$2 T (n, \underline{R}, \underline{\theta}) = - V (n, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (2.23)$$

de onde obtemos também, substituindo-se (2.12) e (2.13) em (2.23):

$$\eta = - \frac{V (1, \underline{\rho}, \underline{\theta})}{2T(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})} \quad (2.24)$$

e por intermédio da equação (2.14) e (2.23), obtemos as expressões equivalentes do teorema virial:

$$W (n, \underline{R}, \underline{\theta}) = - T (n, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (2.25)$$

$$= \frac{1}{2} V (n, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (2.26)$$

Substituindo (2.24) em (2.25), teremos:

$$W (n, \underline{R}, \underline{\theta}) = - \frac{V (1, \underline{\rho}, \underline{\theta})^2}{4T(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})} \quad (2.27)$$

Na prática, é possível utilizar-se a expressão (2.20) para se obter os termos  $\rho_i$  na posição de equilíbrio; entretanto, tornase mais conveniente minimizar (2.27) em relação a cada  $\rho_i$ , obter  $\eta$  através da expressão (2.24) e o comprimento das ligações pela expressão:

$$R_{i \text{ eq.}} = \rho_{i \text{ eq.}} \cdot \eta^{-1} \quad (2.28)$$

## 2.4 Métodos de Partição

É inegável o valor das análises realizadas, utilizando-se métodos de partição, tanto para as energias de um sistema, como para densidades eletrônicas. Um exemplo bastante claro da expressão que tais métodos podem assumir, pode ser observado no trabalho de Ruedenberg sobre a análise da natureza das ligações químicas<sup>(13-15)</sup>, já resumido no item (1.2) desta tese.

Uma vez que nos propomos, neste trabalho, a tentar estabelecer um quadro físico para os diagramas de correlação utilizando o teorema virial, nada mais razoável do que utilizar-nos de métodos de partição para sermos capazes de avaliar mais profundamente a natureza de tais diagramas. Faremos, portanto, comparações dos diagramas obtidos com o popular método da população de recobrimento de Mulliken<sup>(47)</sup> e das densidades eletrônicas dos orbitais atômicos nos orbitais moleculares.

### 2.4.1 Partições de Energia

Por analogia com o método da população de Mulliken, fizemos uma partição da energia cinética dos orbitais moleculares. A equação (2.7) nos mostra que  $t_i$  é constituído de uma somatória de vários termos. Alguns centrados sobre um único átomo ( $n=v$ ) e outros em átomos diferentes ( $n \neq v$ ).

Os primeiros ( $C_{\mu_i}^* C_{\mu_i} \langle \phi_{\mu} | t | \phi_{\mu} \rangle$ ) podem ser considerados como medidas da energia cinética dos orbitais atômicos nos orbitais moleculares e os outros ( $C_{\mu_i}^* C_{\nu_i} \langle \phi_{\mu} | t | \phi_{\nu} \rangle$ ) correspondem a medidas das energias cinéticas responsáveis pela ligação química, isto é, que participam na ligação química.

Devemos lembrar que  $\langle t_i \rangle$  obtido por nossos cálculos deve ser escrito explicitamente como  $t_i(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})$ , logo para satisfazer a eq. (2.5) devemos multiplicar cada uma das energias cinéticas dos orbitais moleculares por  $n^2$ . Portanto, se  $t_i(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})$  deve ser multiplicado por  $n^2$ , cada fragmento de energia cinética da eq. (2.7) também o será.

A partição da energia potencial por sua vez, será realizada em termos das repulsões eletrônicas ( $V(ee)$ ) e das atrações elétrons-núcleos ( $V(ne)$ ). Sabemos que a energia dos orbitais moleculares para camadas fechadas contendo elétrons é representada matematicamente pela expressão:

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j \left\{ 2J_{ij} - K_{ij} \right\} \quad (2.29)$$

onde:

$H_{ii}$  representa o termo de energia que contém a energia cinética e potencial de um elétron qualquer no orbital molecular  $i$ .

$J_{ij}^e$  as energias potenciais de Coulomb e de Troca, respectivamente.

$K_{ij}$

Estes termos podem ser escritos em função dos orbitais atômicos, ficando:

$$H_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} H_{\mu\nu} \quad (2.30)$$

$$J_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\tau} C_{\mu i}^* C_{\lambda j}^* C_{\nu i} C_{\tau j} \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | \phi_{\lambda} \phi_{\tau} \rangle \quad (2.31)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\tau} C_{\mu i}^* C_{\lambda j}^* C_{\nu i} C_{\nu j} \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | \phi_{\nu} \phi_{\tau} \rangle \quad (2.32)$$

onde:

$\langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | \phi_{\lambda} \phi_{\tau} \rangle$  e  $\langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | \phi_{\nu} \phi_{\tau} \rangle$  são as integrais de Coulomb e de troca, respectivamente, e  $H_{\mu\nu}$  a somatória das integrais de energia cinética e de atração núcleo-elétron.

A matriz  $\underline{H}$  com os elementos  $H_{\mu\nu}$  é calculada pelo método CNDO/2. Ao introduzirmos os cálculos para obter a energia cinética no mesmo, construímos a matriz  $\underline{I}$  cujos elementos são  $t_{\mu\nu}$ . Sabemos, então, que:

$$\underline{H} = \underline{I} + \underline{V}(\text{ne}) \quad (2.33)$$

logo, a obtenção de  $\underline{V}(\text{ne})$  resulta de uma simples subtração de matrizes:

$$\underline{V}(\text{ne}) = \underline{H} - \underline{I} \quad (2.34)$$

onde,  $\underline{V}_{\mu\nu}(\text{ne})$  são os elementos da matriz  $\underline{V}(\text{ne})$

Substituindo (2.30), (2.31) e (2.32) em (2.29) e rearranjando-se alguns termos, obteremos:

$$\epsilon_i = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \left( \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} C_{\lambda\nu}^* C_{\sigma\nu} \right) \left( 2 \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | \phi_{\lambda} \phi_{\sigma} \rangle - \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | \phi_{\nu} \phi_{\sigma} \rangle \right) \quad (2.35)$$

Que pode ainda ser reescrita, como:

$$\epsilon_i = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} t_{\mu\nu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} V_{\mu\nu}(\text{ne}) + \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i} C_{\nu i} V_{\mu\nu}(\text{ee}) \quad (2.36)$$

onde:

$V_{\mu\nu}(\text{ee})$  são os elementos da matriz

$\underline{V}(\text{ee})$  que são representados por

$$\sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} C_{\lambda\nu}^* C_{\sigma\nu} \left( 2 \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | \phi_{\lambda} \phi_{\sigma} \rangle - \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | \phi_{\nu} \phi_{\sigma} \rangle \right)$$

e representam as integrais de interação elétron-elétron.

É evidente, através de (2.36), que para obtermos a energia da atração núcleo-elétron do orbital molecular  $\lambda$  teremos que multiplicar os coeficientes da função de onda do  $i$ -ésimo orbital molecular, pelos elementos da matriz  $\underline{V}(\text{ne})$ , portanto:

$$V_i(\text{ne}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} V_{\mu\nu}(\text{ne}) = V_i(\text{ne}, \underline{1}, \underline{\rho}, \underline{\theta}) \quad (2.37)$$

Para obtermos a energia potencial de repulsão elétron-elétron, utilizamo-nos da matriz de Hartree-Fock, que é calculada pelo método CNDO/2, da matriz  $\underline{H}$  e dos coeficientes das funções de onda. Os elementos da matriz de Hartree-Fock são escritos da seguinte maneira:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}(ee) \quad (2.38)$$

Como podemos ver, a matriz  $\underline{V}(ee)$  poderá ser obtida pela simples subtração da matriz de Hartree-Fock  $\underline{F}$  pela matriz  $\underline{H}$ :

$$\underline{V}(ee) = \underline{F} - \underline{H} \quad (2.39)$$

A energia de repulsão elétron-elétron do  $i$ -ésimo orbital molecular, segundo (2.36) é então obtida através de:

$$V_i(ee) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} V_{\mu\nu}(ee) = V_i(ee, \underline{1}, \underline{\rho}, \underline{\theta}) \quad (2.40)$$

Sabemos que a energia potencial de um sistema é constituída de três componentes:

$$V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) = V(ne, n, \underline{R}, \underline{\theta}) + V(ee, n, \underline{R}, \underline{\theta}) + V(nn, n, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (2.41)$$

portanto, para que (2.37) e (2.40) correspondam aos valores verdadeiros exigidos por (2.41), deveremos satisfazer a equação (2.13), assim teremos:

$$V_i(ne, n, \underline{R}, \underline{\theta}) = n V_i(ne, \underline{1}, \underline{\rho}, \underline{\theta}) = n V_i(ne) \quad (2.42)$$

$$V_i(ee, n, \underline{R}, \underline{\theta}) = n V_i(ee, 1, \underline{\rho}, \underline{\theta}) = n V_i(ee) \quad (2.43)$$

A partição de  $V(nn, n, \underline{R}, \underline{\theta})$  em componentes dos orbitais moleculares não foi possível. Entretanto, a medida de sua magnitude total possibilitou-nos verificar a viabilidade de (2.42) e (2.43).

Igualando-se as expressões (2.23) e (2.41) e rearranjando, teremos:

$$V_i(nn, n, \underline{R}, \underline{\theta}) = -2T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) - V(ne, n, \underline{R}, \underline{\theta}) - V(ee, n, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (2.44)$$

Deste forma, teremos condições de avaliar  $V(nn, n, \underline{R}, \underline{\theta})$ . Através do método CNDO/2, podemos determinar  $V_{\text{CNDO}}(nn, n, \underline{R}, \underline{\theta})$ , portanto, se (2.42), (2.43) e (2.12) apresentarem magnitudes razoáveis, esperamos que:

$$V(nn, n, \underline{R}, \underline{\theta}) \approx V_{\text{CNDO}}(nn, n, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (2.45)$$

A tabela 2.1 mostra que  $V(nn, n, \underline{R}, \underline{\theta})$  obedece satisfatoriamente a expressão (2.45), o que nos leva a acreditar que as três energias envolvidas em (2.44) parecem produzir resultados qualitativamente aceitáveis.

A expressão (2.45) foi utilizada para as outras moléculas que serão mencionadas neste trabalho e apresentou também resultados satisfatórios.

Tabela 2.1: Energias de repulsão nuclear obtidas pelo teorema virial ( $V(nn,n,R,\theta)$ ) e pelo método CNDO/2 ( $V_{\text{CNDO}}(nn,n,R,\theta)$ ) para as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{BH}_2$

$\theta$	$\text{H}_2\text{O}$		$\text{BH}_2$	
	$V(nn,n,R,\theta)$	$V_{\text{CNDO}}(nn,n,R,\theta)$	$V(nn,n,R,\theta)$	$V_{\text{CNDO}}(nn,n,R,\theta)$
90	6,8379	6,8212	3,0600	3,0511
120	6,7716	6,7719	3,0286	3,0199
150	6,7085	6,7084	3,0122	3,0077
180	6,7655	6,7655	3,0103	3,0104

As partições para moléculas com camada aberta são obtidas de maneira semelhante a descrita acima para camada fechada.

Para a obtenção da partição mediana de energia proposta por Coulson e Neilson, partimos da equação básica de tal método que é dada por:

$$e = \sum_i (\epsilon_i + H_{ii}) = \sum_i e_i \quad (2.46)$$

onde:

$\epsilon_i$  representa a energia canônica dos orbitais moleculares, e

$H_{ii}$  é a representação da equação (2.30).

Não poderemos utilizar  $\epsilon_i$  calculado diretamente do método CNDO/2, pois esta energia corresponde a quantidade  $\epsilon_i(1, \underline{\rho}, \underline{\theta})$ , enquanto que os termos que nos interessam é  $\epsilon_i(\eta, \underline{R}, \underline{\theta})$ . Para obtermos tal quantidade, poderemos realizar a somatória da energia cinética do  $i$ -ésimo orbital molecular com as quantidades obtidas pelas equações (2.42) e (2.43), ou então, através de uma relação entre  $\epsilon_i(\eta, \underline{R}, \underline{\theta})$  e  $\epsilon_i(\eta, \underline{R}, \underline{\theta})$ , o que é possível através da expressão:

$$\epsilon_i(\eta, \underline{R}, \underline{\theta}) = \frac{(\eta - 1)}{\eta} t_i(\eta, \underline{R}, \underline{\theta}) + \eta \epsilon_i(1, \underline{\rho}, \underline{\theta}) \quad (2.47)$$

$H_{ii}$ , como já comentamos, representa a somatória da energia cinética do orbital molecular com a respectiva

energia da expressão (2.42). A somatória de  $\epsilon_j(\eta, \underline{R}, \underline{\theta})$  com  $H_{ij}$  produzirá  $e_j$ , que é a grandeza que nos interessa.

*Para conhecer o mundo,  
Não é necessário viajar pelo mundo  
Posso conhecer os segredos do mundo  
Sem olhar pela janela do meu quarto.*

*Lao-Tse (Tao Te King)*



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tab. 3.1 mostra os parâmetros geométricos obtidos pelo teorema virial para os hidretos da segunda linha da tabela periódica. Em função da concordância destes, com resultados experimentais, ou mesmo com parâmetros calculados por outros métodos, ficamos deveras otimistas quanto a aplicabilidade do teorema. Podemos notar que os nossos comprimentos de ligação concordam muito bem com os obtidos por outros métodos e os ângulos de ligação, apesar de não se equipararem em qualidade aos comprimentos de ligação, conseguem produzir a geometria correta. Isto nos anima a prosseguir, principalmente porque, como já comentamos anteriormente, estamos interessados nos aspectos qualitativos da aplicação do teorema virial.

Antes de analisarmos os novos diagramas de correlação, vamos verificar o comportamento das energias cinéticas dos orbitais atômicos já convenientemente parametrizados pelas regras de Slater. A fig. 3.1 mostra estas energias cinéticas para os orbitais atômicos do tipo 2s e 2p para todos os átomos utilizados em nossos cálculos. Podemos observar que a medida que o número atômico cresce, a energia cinética, tanto dos orbitais 2s como dos orbitais 2p aumentam também, o que nos leva a assentir no fato de que quanto maior o número atômico de um elemento, mais fortes são as atrações dos núcleos pelos elétrons e, como consequência, mais contraídos se encontram os orbitais atômicos, levando daí a maiores energias cinéticas. Um fato curioso, com re

Tabela 3.1 Parâmetros geométricos obtidos através da aplicação do teorema virial comparados com resultados obtidos experimentalmente ou por outros métodos teóricos.

<u>nº de</u> <u>elétrons</u>	<u>mol.</u>	<u>ângulo</u> <u>calc.</u>	<u>ângulo</u> <u>exper.</u>	<u>R<sub>eq.</sub></u> <u>calc.</u>	<u>R<sub>eq.</sub></u> <u>exper.</u>	<u>η<sub>eq.</sub></u>	<u>Referen</u> <u>cias.</u>
8	FH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	85,4	118,1	0,945	0,92	1,194	47
	H <sub>2</sub> O	92,0	104,5	0,984	0,98	1,146	48
	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	98,5	104,0	1,104	1,066	1,098	47,48
7	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	89,9	110,0	0,968	0,960	1,182	49,50
	NH <sub>2</sub>	94,7	103,3	1,009	1,02	1,168	48,51
	CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	102,9	99,0	1,142	1,144	1,058	52,53
6	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	90,8	115,0	0,997	1,038	1,259	53,54
	CH <sub>2</sub> trip.	129,8	136,0	1,076	1,04	1,137	55
	CH <sub>2</sub> sing	98,2	103,2	0,998	1,12	1,168	55
	BH <sub>2</sub>	108,1	102,0	1,241	1,275	1,008	53,56
5	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	131,6	136,9	1,034	1,093	1,292	53
	BH <sub>2</sub>	133,3	131,0	1,149	1,180	1,092	57
	BeH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	128,4	-	1,427	-	0,039	-
4	BH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	180,0	180,0	1,089	1,14	1,205	56
	BeH <sub>2</sub>	180,0	180,0	1,308	1,343	1,024	56

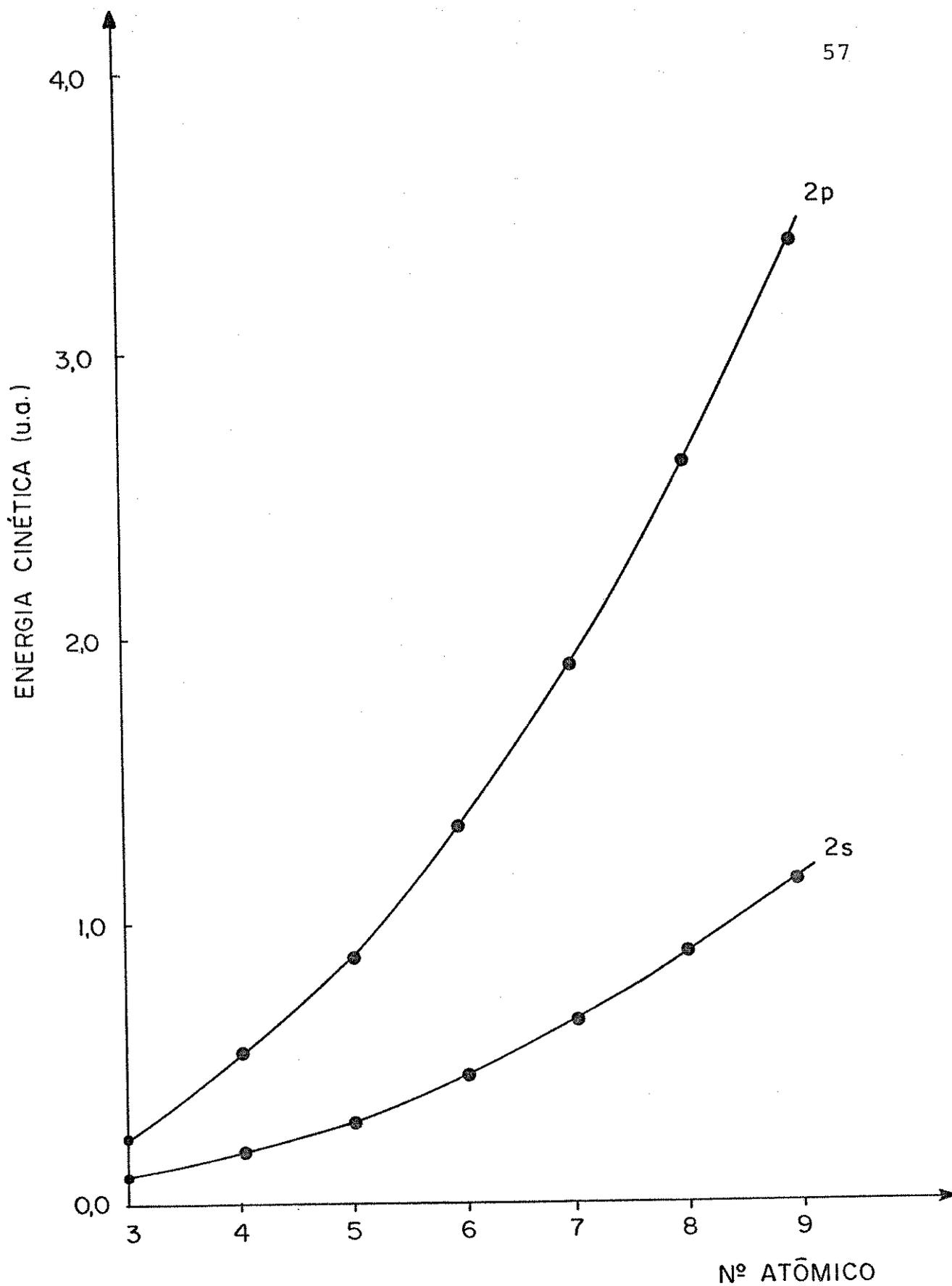


Fig. 3.1 - Energia cinética dos orbitais atômicos 2s e 2p para os átomos da segunda linha da tabela periódica.

lação a esses orbitais atômicos é que as energias cinéticas de 2p são sempre iguais a três vezes a energia cinética dos orbitais 2s.

Vamos agora verificar o que foi que obtivemos nos diagramas de correlação de energia cinética. Como estudamos uma série relativamente grande de moléculas e como alguns diagramas se assemelham muito entre si, vamos analisar minuciosamente apenas os resultados obtidos para as moléculas de  $H_2O$  e  $BH_2$ . Escolhemos estas duas moléculas por apresentarem as características gerais de todos os outros diagramas construídos.

Devemos dizer também que com o intuito de simplificar a análise dos novos diagramas, construímos os mesmos, utilizando os valores das energias cinéticas com sinal positivo ao invés do sinal negativo, como exigido pela expressão 2.4.

### 3.1 A Molécula de H<sub>2</sub>O

A fig. 3.2 é o diagrama obtido utilizando o teorema virial para a molécula de H<sub>2</sub>O. Comparando-se este com o diagrama proposto por Walsh (fig.1.3), verificamos que ambos são muito semelhantes, com exceção do orbital  $1b_1$  que no diagrama da fig.1.3 não apresenta qualquer mínimo de energia. Walsh considerou que sendo o orbital  $1b_1$  constituído apenas pelo orbital atômico  $2p_x$ , que permanece perpendicular ao plano molecular, este não deverá exercer qualquer influência sobre a geometria de sistemas AH<sub>2</sub>. Uma série de cálculos foram realizados através de métodos ab-initio e os diagramas de Walsh obtidos, mostravam que o orbital  $1b_1$  apresentava uma diminuição de energia a medida que o ângulo de ligação diminuía (39). Comentou-se, então, que as contribuições cinéticas que dependem apenas da distribuição eletrônica (energia cinética e de atração nuclear) não devem sofrer modificações e, portanto, não podem ser responsabilizadas por tal diminuição de energia. Entretanto, observou-se que a densidade eletrônica não apresenta uma distribuição simétrica com relação a  $1b_1$  quando se altera o ângulo de ligação de 180° para 90°, logo pode haver uma modificação na intensidade das repulsões eletrônicas nesta variação de ângulo e, portanto, não há por que admitir que o orbital  $1b_1$  não exerça qualquer influência sobre a geometria molecular.

Podemos verificar em função do que acaba de ser dito, que se a distribuição eletrônica de  $1b_1$  permanece inal

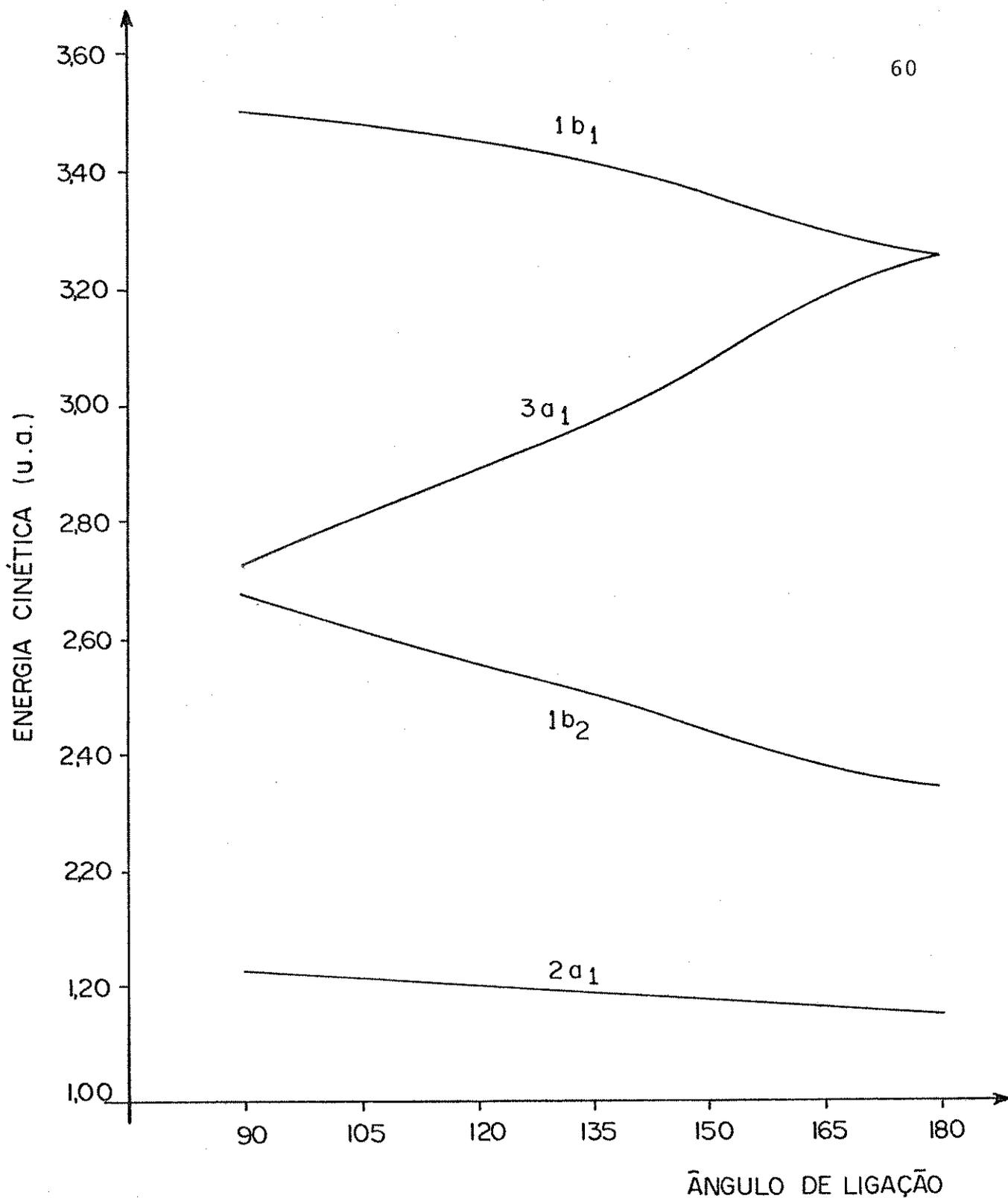


Fig. 3.2 - Diagrama de correlação de energia cinética para a molécula de H<sub>2</sub>O.

terada a energia cinética de tal orbital também deverá permanecer. Mas, nosso diagrama não mostra isto. Ele se apresenta coerente em relação ao princípio de que os orbitais  $1b_1$  devam participar na geometria molecular, mas, incoerente quando determina que a energia cinética deve permanecer constante. Como resolver tal problema?

Bem, a energia cinética de  $1b_1$  é dada por:

$$t_{1b_1}(\mu, R, \theta) = \eta^2 (C_{2p_x})^2 \langle 2p_x | t | 2p_x \rangle \quad (3.1)$$

o coeficiente,  $C_{2p_x}$ , bem como a integral,  $\langle 2p_x | t | 2p_x \rangle$ , permanecem constantes para qualquer ângulo escolhido, entre tanto  $\eta$  apresenta variações. Em função disto, podemos nos perguntar: não será o caráter aproximado das funções de onda o fator responsável por essa variação na energia cinética? Não temos condições de responder exatamente esta pergunta, mas cálculos realizados por método ab-initio para a molécula de  $H_2O$  utilizando o teorema virial<sup>(43,44)</sup>, mostraram um resultado semelhante ao exposto em nosso diagrama. Sendo assim, somos levados a acreditar que nossos diagramas, apesar de serem aproximados conseguem fornecer as informações qualitativas corretas.

Resta-nos um problema: como explicar o comportamento do orbital  $1b_1$  em nossos diagramas? Apelamos então, para o parâmetro  $\eta$  de "escalamento". Como já comentamos no capítulo 2, este parâmetro quando é introduzido na função de onda procura comprimir ou expandir a função até que o teo

rema virial seja obedecido. As moléculas  $AH_2$  por nós estudadas, que possuem este orbital preenchido ou semi-preenchido apresentam um aumento de  $\eta$  com a diminuição do ângulo de ligação; isto nos leva a imaginar que as interações sofridas por  $1b_1$  ou talvez a própria repulsão nuclear deste orbital, refletem-se sobre o teorema virial na forma de uma contração eletrônica em  $1b_1$ , aumentando em consequência disto, a energia cinética do orbital molecular.

Mas, voltando ao diagrama da fig. 3.2, com exceção do orbital  $1b_1$ , sentimo-nos compelidos a imaginar que talvez o princípio do máximo recobrimento dos orbitais atômicos seja obedecido aqui também. Para nos certificarmos se isto é verdade ou não, vamos fazer uma análise cinética de cada orbital molecular através do método de partição destas energias.

A fig. 3.3 mostra os termos de energia cinética que compõem o orbital  $2a_1$ . Podemos observar que existe uma grande discrepância da magnitude da energia  $t(2a_1, 2s)$  com relação aos outros componentes deste orbital molecular. É bastante visível que uma diminuição do ângulo de ligação produz um aumento deste termo de energia. A componente  $t(2a_1, h_1)$  apresenta uma colaboração menos significativa com um máximo de energia cinética a  $180^\circ$ , seguida pelo primeiro termo que corresponde a uma colaboração de energia cinética da ligação química proporcionada pelo recobrimento dos orbitais  $1s$  dos hidrogênios com o  $2s$  do átomo de oxigênio  $(t(2a_1, h_1, 2s))^2$  com máximo também a  $180^\circ$ . As outras com

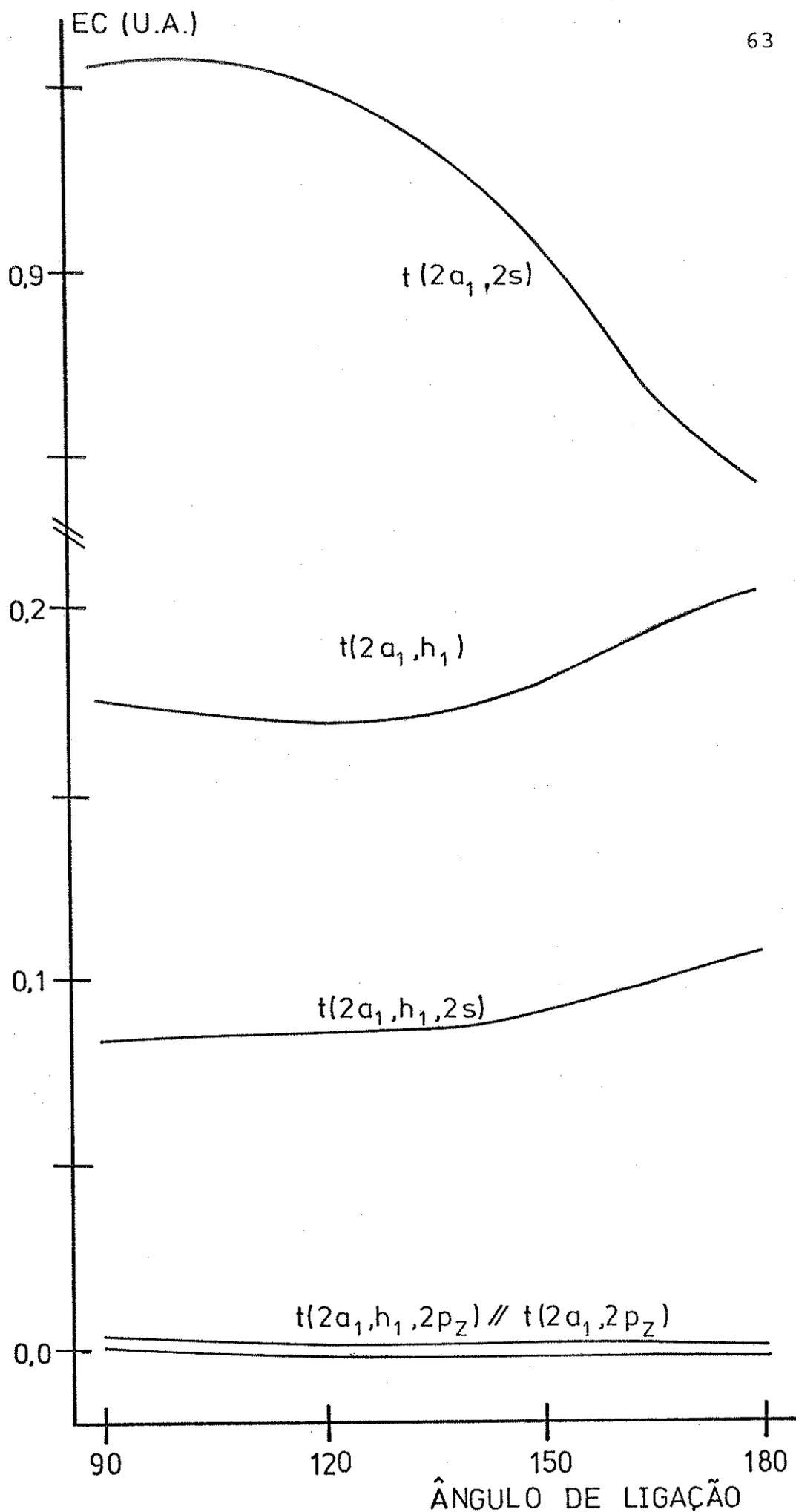


Fig. 3.3 - Partição de energia cinética do orbital molecular  $2a_1$  da molécula de  $H_2O$ .

ponentes,  $t(2a_1, 2p_z)$ ,  $t(2a_1, h_1, 2p_z)$  e  $t(2a_1, h_1, h_2)$ , possuem magnitudes muito próximas de zero e, portanto, não apresentam colaboração significativa para a energia cinética de  $2a_1$ . Dos três componentes da fig. 3.3 com magnitudes de energia cinética apreciável, o único que apresenta um máximo próximo de  $90^\circ$  é o  $t(2a_1, 2s)$ , que, portanto, é o responsável pelo máximo de energia cinética do orbital  $2a_1$  a  $90^\circ$ .

A partição da energia cinética de  $1b_2$  (fig. 3.4) mostra que a contribuição da energia cinética do orbital atômico  $2p_y$  ( $t(1b_2, 2p_y)$ ) é o termo de maior magnitude, apresentando também uma inclinação muito acentuada com um máximo de  $90^\circ$ . Pelo comportamento de  $1b_2$  (fig. 3.2) parece que este é o componente energético responsável pelo máximo a  $90^\circ$  uma vez que todos os outros termos, além de possuírem magnitudes muito menores, apresentam máximos a  $180^\circ$ .

A fig. 3.5 mostra ainda a partição da energia cinética do orbital molecular  $3a_1$ , que também apresenta um comportamento semelhante ao observado nos outros orbitais moleculares, isto é, podemos verificar que o máximo do orbital  $3a_1$  a  $180^\circ$  na fig. 3.2 depende exclusivamente da participação da energia cinética do orbital  $2p_z$  ( $t(3a_1, 2p_z)$ ).

Em função desses resultados, concluímos que apesar do diagrama de energia cinética ser bastante semelhante ao produzido por Walsh, não podemos interpretá-lo à luz da regra do máximo recobrimento. Isto porque, como vimos, as

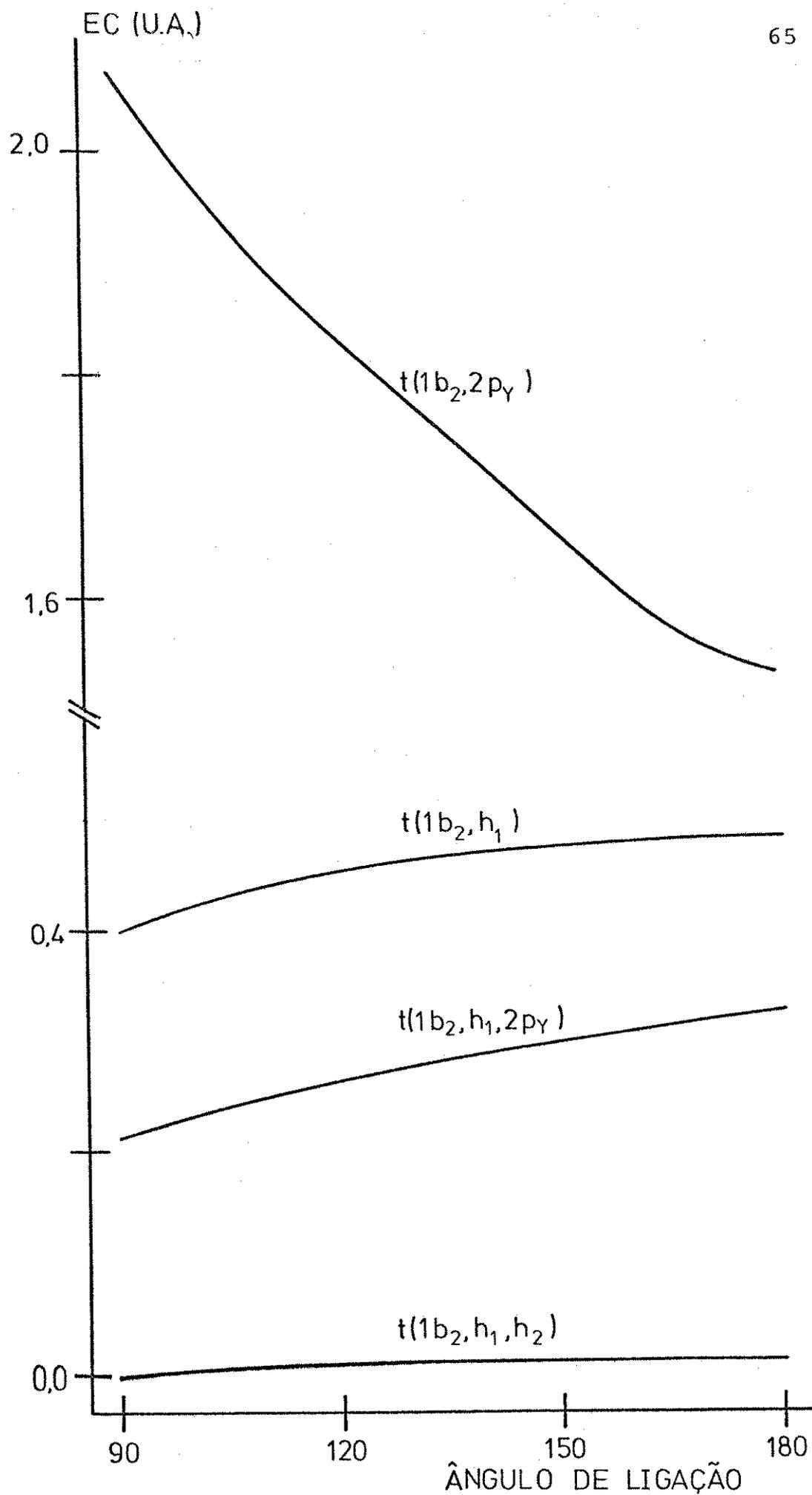


Fig.3.4 - Partição da energia cinética do orbital molecular  $1b_2$  da molécula de  $H_2O$ .

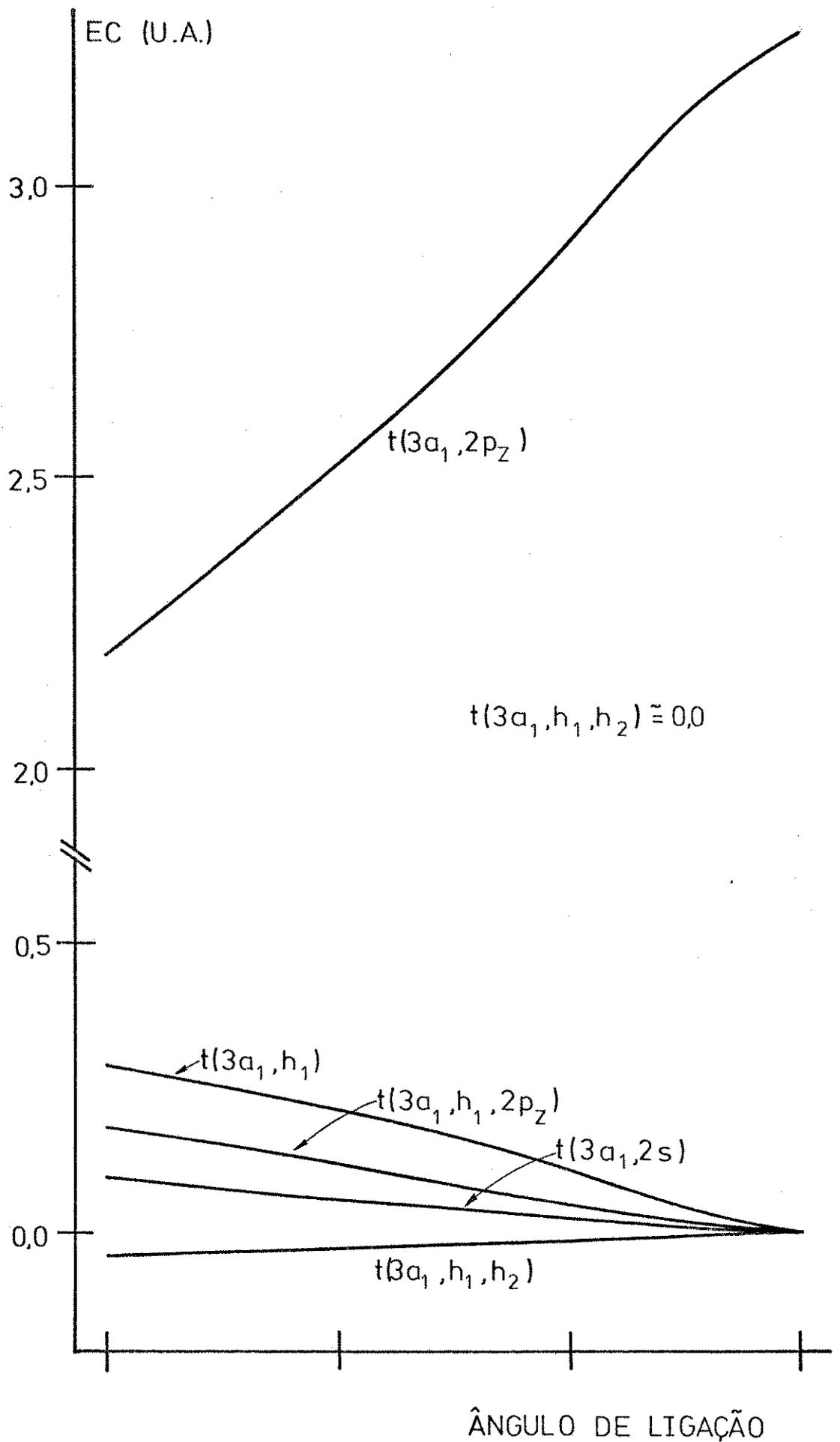


Fig. 3.5 - Partição da energia cinética do orbital molecular  $3a_1$  da molécula  $H_2O$ .

energias cinéticas dos orbitais moleculares da molécula de  $H_2O$  dependem muito do comportamento das energias cinéticas dos orbitais atômicos do oxigênio. Estes resultados parecem ser bastante razoáveis, uma vez que dados recentes na literatura<sup>(39)</sup> mostram também que os orbitais moleculares da água são constituídos principalmente pelos orbitais atômicos do oxigênio, sendo a influência dos orbitais  $1s$  dos hidrogênios considerada como pequenas perturbações da nuvem eletrônica.

Surge-nos uma nova questão: o que leva os fragmentos das energias cinéticas dos orbitais moleculares a assumirem o comportamento apresentado nas figuras de partição de energia cinética? A primeira idéia que nos ocorre é a de analisar o comportamento da nuvem eletrônica através das subpopulações grosseiras e do recobrimento de Mulliken. Deveremos comparar as subpopulações grosseiras dos orbitais atômicos com os termos de partição de energia cinética dos orbitais atômicos nos orbitais moleculares e as subpopulações de recobrimento com as energias cinéticas de recobrimento.

A fig. 3.6 mostra todas as subpopulações necessárias para nossa análise do orbital  $2a_1$ . As subpopulações grosseiras,  $n(2a_1, 2s)$  e  $n(2a_1, h_1)$ , mostram que ocorre uma transferência eletrônica do orbital atômico  $2s$  do oxigênio para  $1s$  dos hidrogênios a medida que o ângulo de ligação aumenta. Comparando este comportamento com o exibido pelos termos de energia cinética da fig. 3.3, concluímos que a medida que a densidade eletrônica aumenta em um orbital atômico, au

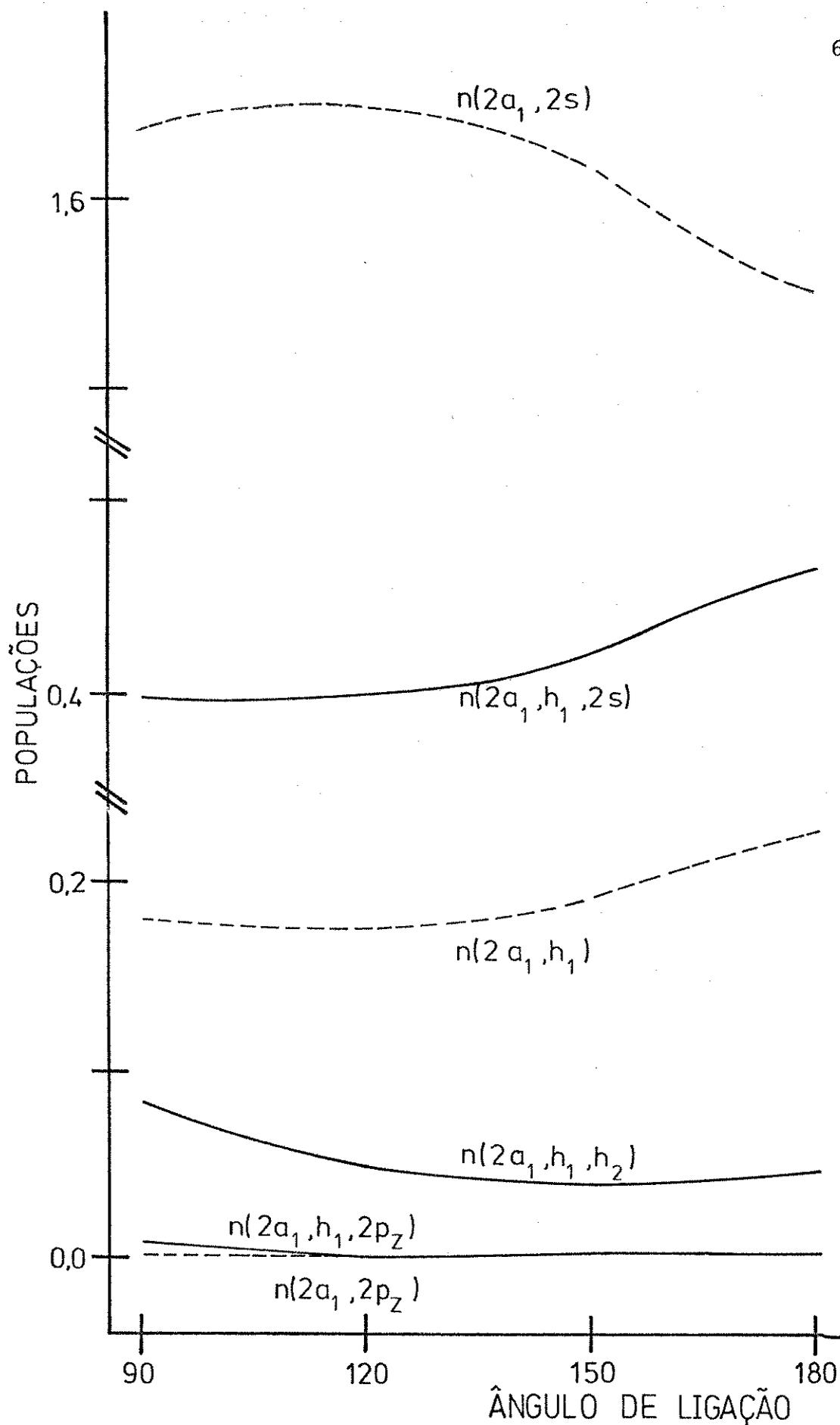


Fig. 3.6 - Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken para o orbital  $2a_1$  da molécula de  $H_2O$ .

menta também a energia cinética desse orbital. A transferência eletrônica para  $2p_z$  deve ser desprezada, pois, sua população, bem como sua energia cinética, são muito próximas de zero.

Com relação às populações de recobrimento notamos que a única realmente significativa é a proporcionada pelo recobrimento entre o orbital atômico  $2s$  e os orbitais  $1s$ ,  $n(2a_1, h_1, 2s)$  e comparando a curvatura desta população com sua energia cinética correspondente na fig. 3.3, notamos que as mesmas apresentam um certo paralelismo, e isto quer dizer que um aumento na população de recobrimento causa um aumento na energia cinética de recobrimento.

Para generalizarmos nossas conclusões acima, vamos repetir esta análise para o orbital  $1b_2$  e  $3a_1$ . O diagrama de subpopulações de Mulliken para  $1b_2$  pode ser apreciado na fig. 3.7. As subpopulações grosseiras mostram que ocorre uma transferência eletrônica do orbital atômico  $2p_y$  para os orbitais  $1s$  dos hidrogênios. Comparando-se este comportamento com o apresentado pelas energias cinéticas dos orbitais atômicos na fig. 3.4 chegamos a mesma conclusão apresentada acima para o orbital  $2a_1$ , isto é, aumentando a densidade eletrônica dos orbitais atômicos, aumentamos suas energias cinéticas. A população de recobrimento mostra que o único termo que colabora com a ligação química é o do recobrimento entre  $1s$  e  $2p_y$ ,  $n(1b_2, h_1, 2p_y)$ , e comparando-se o seu comportamento com o da energia cinética de recobrimento podemos reforçar que aumentando a população de recobrimento, au

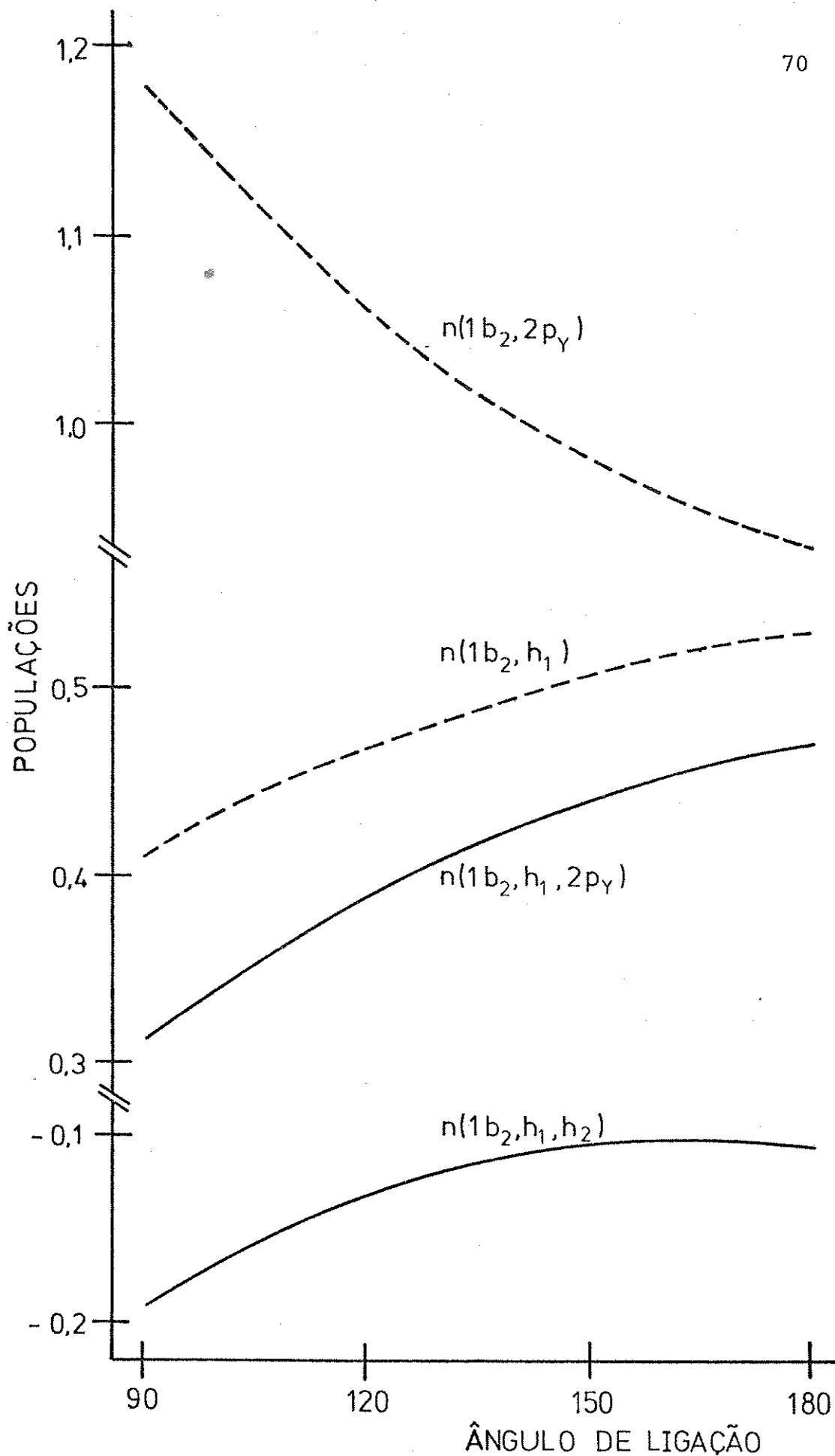


Fig. 3.7 - Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken para o orbital  $1b_2$  da molécula de  $H_2O$ .

mentamos a respectiva energia cinética.

O comportamento e o paralelismo das curvas das subpopulações do orbital  $3a_1$  (fig. 3.8) com as componentes cinéticas (fig. 3.5) vêm simplesmente endossar as conclusões tiradas acima para as partições de energia cinética de  $2a_1$  e  $1b_2$ . Sendo assim, podemos dizer que a natureza das energias cinéticas dos orbitais moleculares da água, dependem quase que exclusivamente das energias cinéticas dos orbitais atômicos, e as características apresentadas por estes dependem dos processos de transferência eletrônica, isto é, a medida que um orbital atômico  $j$  transfere elétrons para um orbital atômico  $i$ , ele perde energia cinética, enquanto que  $i$  aumenta sua energia. Poderemos associar pictoricamente este comportamento ao de um gás em um sistema a volume constante. A medida que aumentamos a quantidade de gás no sistema, aumentamos a sua pressão e sua temperatura. Mas, pressão e temperatura de um gás estão diretamente relacionadas com a energia cinética das partículas, logo, se ambas quantidades aumentam, a energia cinética do sistema também aumenta. Uma outra conclusão que é quase uma extensão do que foi dito acima é de que aumentando a subpopulação de recobrimento, aumentamos a subenergia cinética de recobrimento correspondente. Mas, nós poderíamos questionar como tais informações poderiam nos ser úteis? Sabemos que a somatória das subpopulações de recobrimento de um determinado orbital molecular é utilizado para detectar o ângulo de ligação onde a nuvem eletrônica orbital mais se concentra (população de recobrimento), e esta população é utilizada para detectar qual orbital molecular consegue manter os átomos mais li

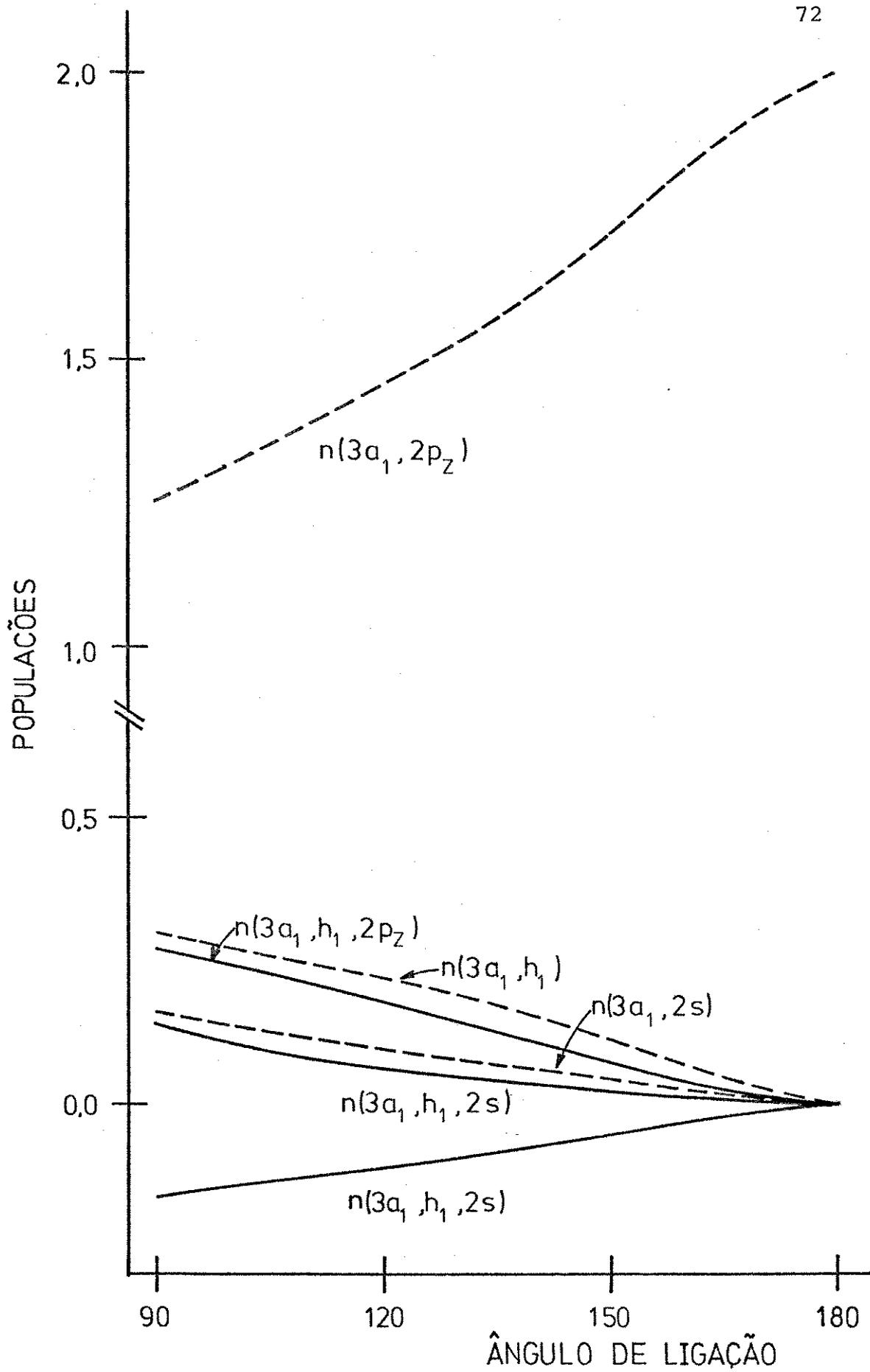


Fig. 3.8 - Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken para o orbital  $3a_1$  da molécula de  $H_2O$ .

gados, possibilitando, em função disto, estabelecer uma ordem de ligação entre os orbitais moleculares. Uma comparação das energias cinéticas de ligação dos orbitais moleculares (fig. 3.9) com as populações de recobrimento (fig. 3.10) mostra que a energia cinética também pode ser utilizada para detectar o ângulo de ligação onde mais se concentra a nuvem eletrônica. Em compensação, a energia cinética das ligações não poderão ser utilizados com o intuito de se estabelecer uma ordem de ligação, como podemos observar pela diferença na ordem de ligação nos dois diagramas nas fig. 3.9 e 3.10. Isto ocorre pelo fato de que nem sempre o orbital molecular que possui maior população, possui também maior energia cinética. Esta última depende ainda da energia cinética dos orbitais atômicos, sendo esta dependência observada também nas energias cinéticas de recobrimento. Um exemplo deixará mais clara esta consideração: o orbital  $2a_1$ , é constituído quase que exclusivamente dos orbitais atômicos  $2s$  e  $1s$  e  $1b_2$  de  $2p_y$  e  $1s$ . A fig. 3.1 mostra-nos que a energia cinética de  $2p_y$  é muito maior que a de  $2s$  e  $1s$ . Logo o orbital  $1b_2$  deverá apresentar maior energia cinética que  $2a_1$ . Como a população de recobrimento depende da mistura de orbitais atômicos em centros diferentes e como a energia cinética de  $1s$  é igual, tanto para  $1b_2$  quanto para  $2a_1$ , devemos esperar também que a energia cinética de recobrimento de  $1b_2$  seja maior. Desta maneira podemos entender que as energias cinéticas de recobrimento não podem fornecer informação com relação a ordem de ligação, mas mostra-nos mais uma característica peculiar: o aumento (ou diminuição) de energia cinética de um orbital molecular não depende apenas da transferência de elétrons de um orbital atômica para outro, mas depende também de energia cinética de cada um desses orbitais.

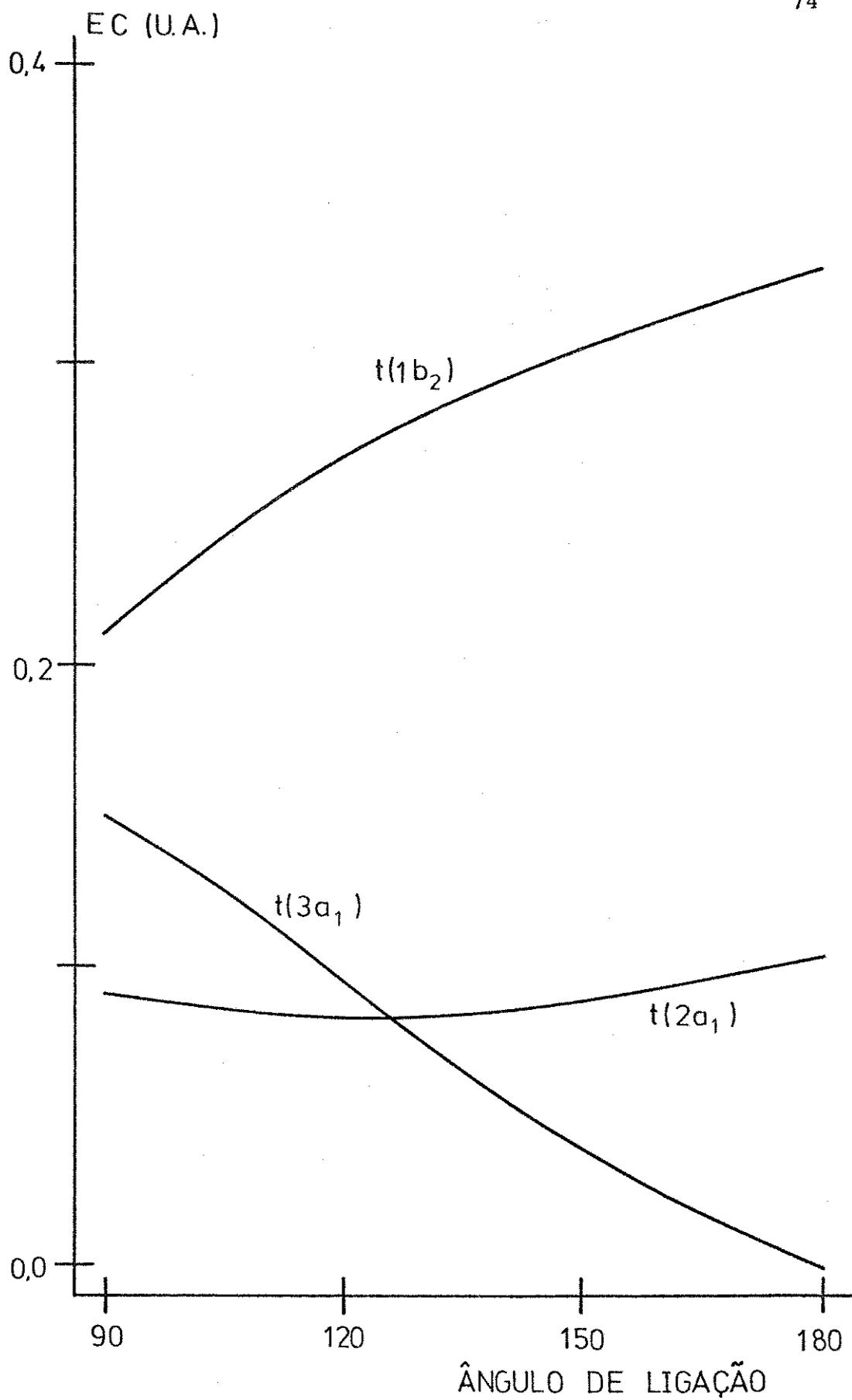


Fig. 3.9 - Energia cinética de recobrimento dos orbitais moleculares da molécula de  $H_2O$ .

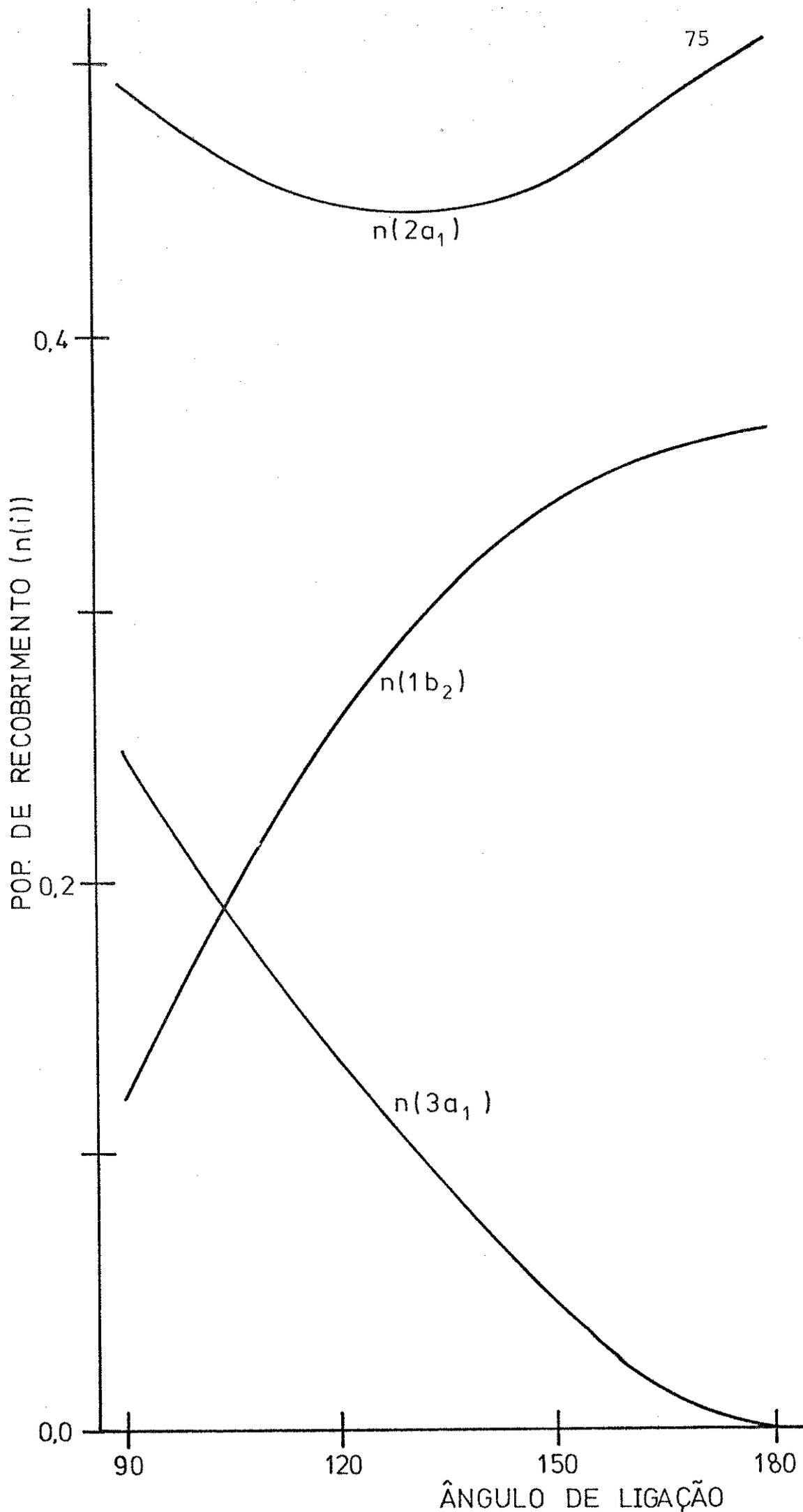


Fig. 10 - Populações de recobrimento de Mulliken dos orbitais moleculares da molécula  $H_2O$ .

### 3.2 A Molécula de BH<sub>2</sub>

Vamos agora analisar o diagrama de energia cinética da molécula de BH<sub>2</sub>, que está na fig. 3.11. A primeira coisa que notamos ao olhar este diagrama é que a ordem dos níveis de energia não correspondem aquela obedecida no diagrama de energia cinética da molécula de H<sub>2</sub>O (fig. 3.2), nem ao diagrama original de Walsh. Um outro aspecto evidente é o da mudança de comportamento de  $1b_2$  com relação ao da molécula de água, que aqui apresenta mínimo a 90°, enquanto que para a água apresentava mínimo a 180°.

A partição da energia cinética do orbital  $2a_1$  do diagrama do BH<sub>2</sub> (fig. 3.12) mostra que a maior colaboração para este é proveniente das energias cinéticas dos orbitais atômicos  $1s(t(2a_1, h_1))$  que apresentam um máximo a 90°. Entretanto, não são os orbitais atômicos  $1s$  os componentes mais importantes que determinam o máximo de  $2a_1$  a 90°, pois ao fazermos a adição da energia cinética do orbital atômico  $2s(t(2a_1, 2s))$  com  $t(2a_1, h_1)$ , notamos que a colaboração de  $t(2a_1, h_1)$  torna-se anulada pela maior participação de  $t(2a_1, 2s)$  que apresenta um mínimo a 90°, logo, podemos verificar que o máximo de  $2a_1$  depende, e muito, da participação da energia cinética do orbital  $2p_z$  através do termo  $t(2a_1, 2p_z)$  e também da energia cinética de recobrimento entre  $2p_z$  e  $1s(t(2a_1, h_1, 2p_z))$ .

As subpopulações grosseiras e de recobrimento de  $2a_1$  mostradas na fig. 3.13 levam-nos a confirmar as conside

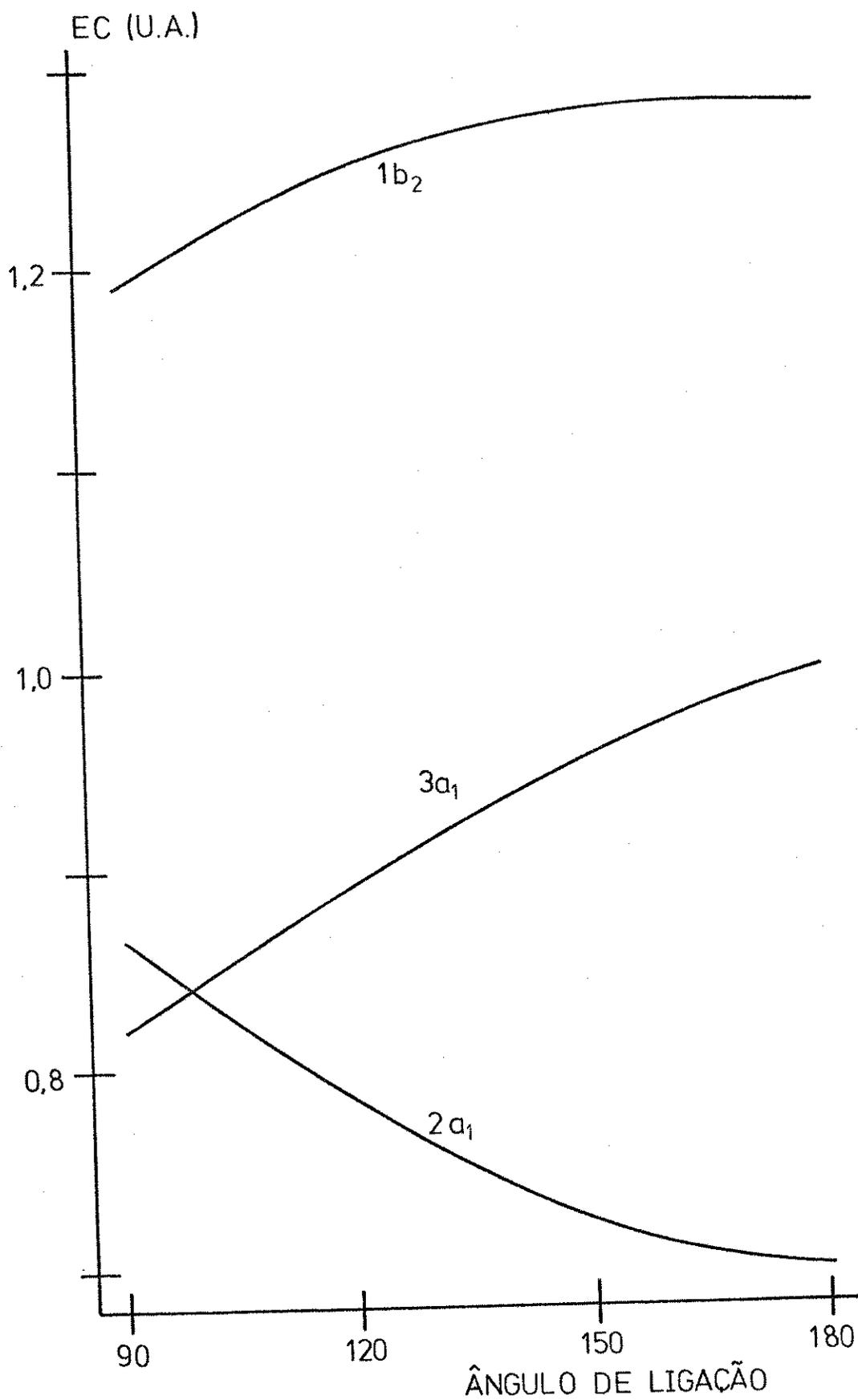


Fig. 3.11 - Diagrama de correlação de energia cinética da molécula BH<sub>2</sub>.

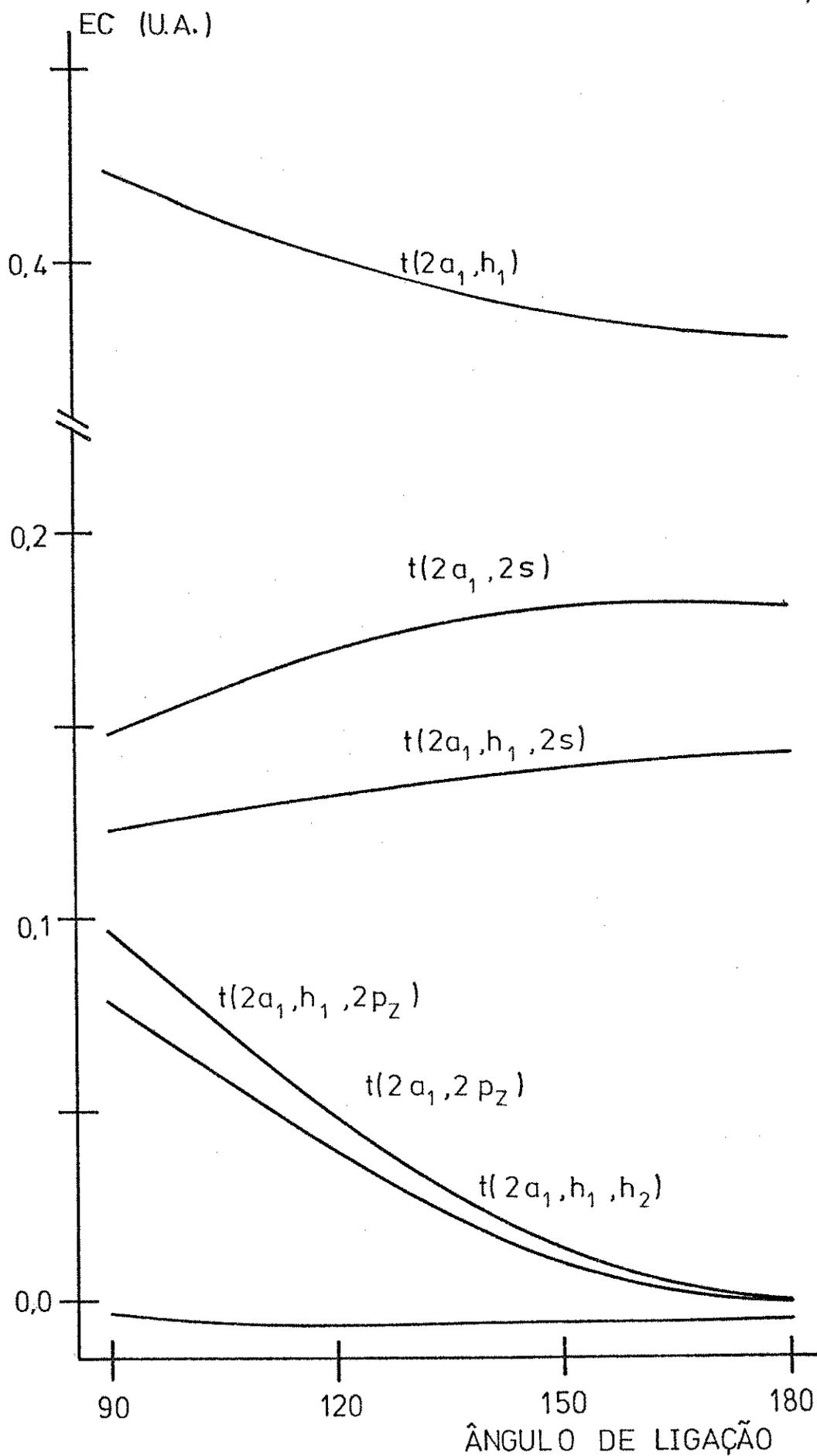


Fig. 3.12 - Partição da energia cinética do orbital molecular  $2a_1$  da molécula de  $BH_2$ .

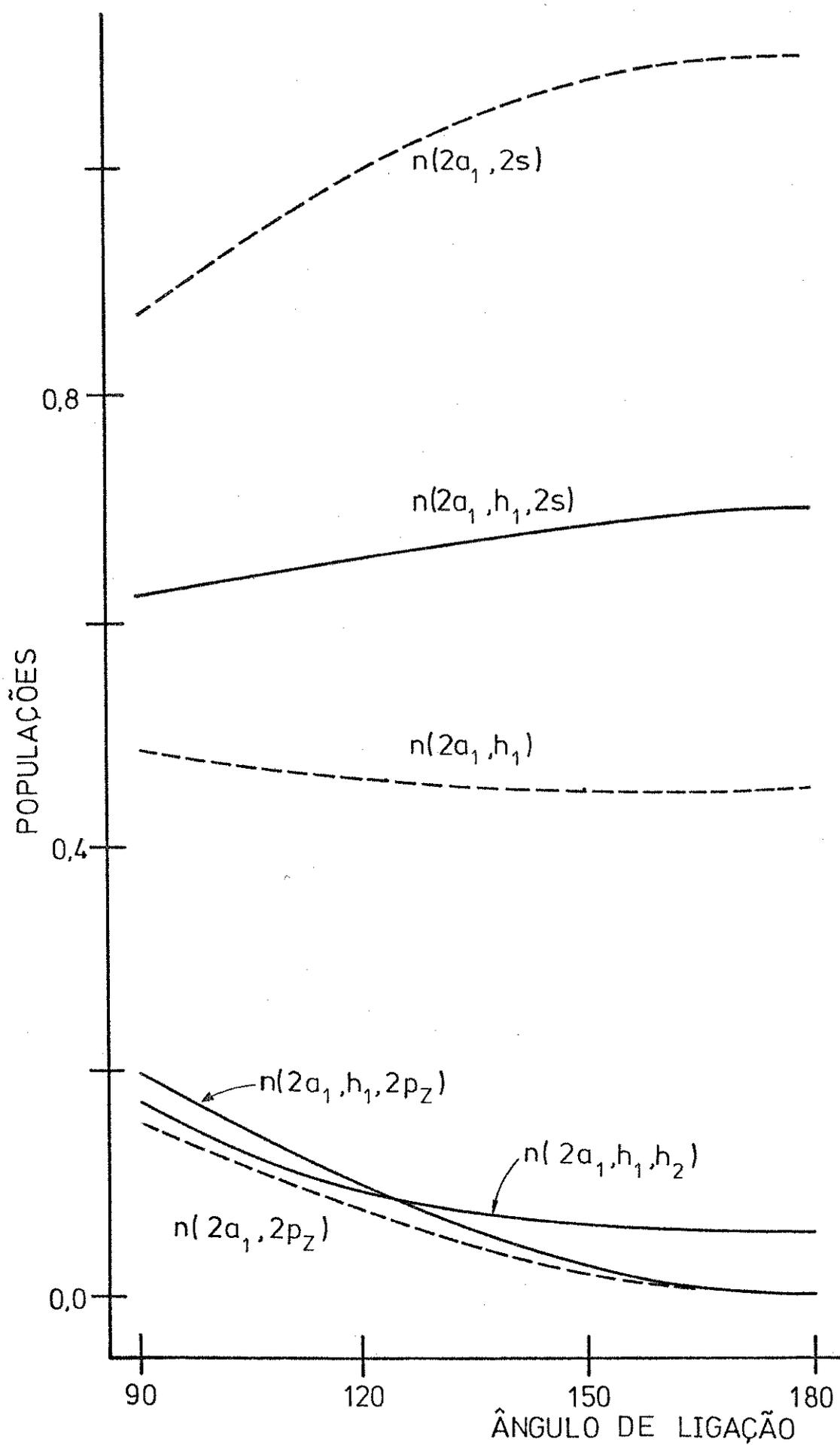


Fig. 3.13 - Supopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken do orbital  $2a_1$  da molécula de  $BH_2$ .

rações feitas acima para a molécula de água sobre o comportamento da energia cinética em relação a densidade eletrônica.

A partição da energia cinética de  $1b_2$  mostrada na fig.3.14 mostra claramente que o máximo que este orbital apresenta a  $180^\circ$  é devido única e exclusivamente às energias de recobrimento entre  $1s$  com  $2p_y$  ( $t(1b_2, h_1, 2p_y)$ ), consequência do fato de que praticamente não ocorre aqui transferência eletrônica do orbital  $2p_y$  para  $1s$  e vice-versa (ver diagrama de populações na fig.3.15, isto é, apesar das energias cinéticas dos orbitais atômicos  $1s$  e  $2p_y$  serem consideráveis, elas não apresentam variações tão significativas como a energia cinética de recobrimento.

Os orbitais  $3a_1$  mostram na partição de energia cinética (fig.3.16) e nas subpopulações de Mulliken (fig.3.17) um comportamento muito semelhante ao mostrado pela molécula de  $H_2O$ , com a diferença de que aqui há uma participação mais significativa do orbital atômico  $2s$  e do termo de recobrimento de  $1s$  com  $2p_z$ . Entretanto, este orbital preserva ainda as características da energia cinética do orbital atômico  $2p_z$ .

De uma maneira geral, podemos notar que a natureza do diagrama do  $BH_2$  (com exceção do orbital  $3a_1$ ) é bastante diferente em sua estrutura daquele mostrado para a molécula de  $H_2O$ . Um levando mais em consideração a participação dos termos de ligação, possibilitando recuperar o prin-

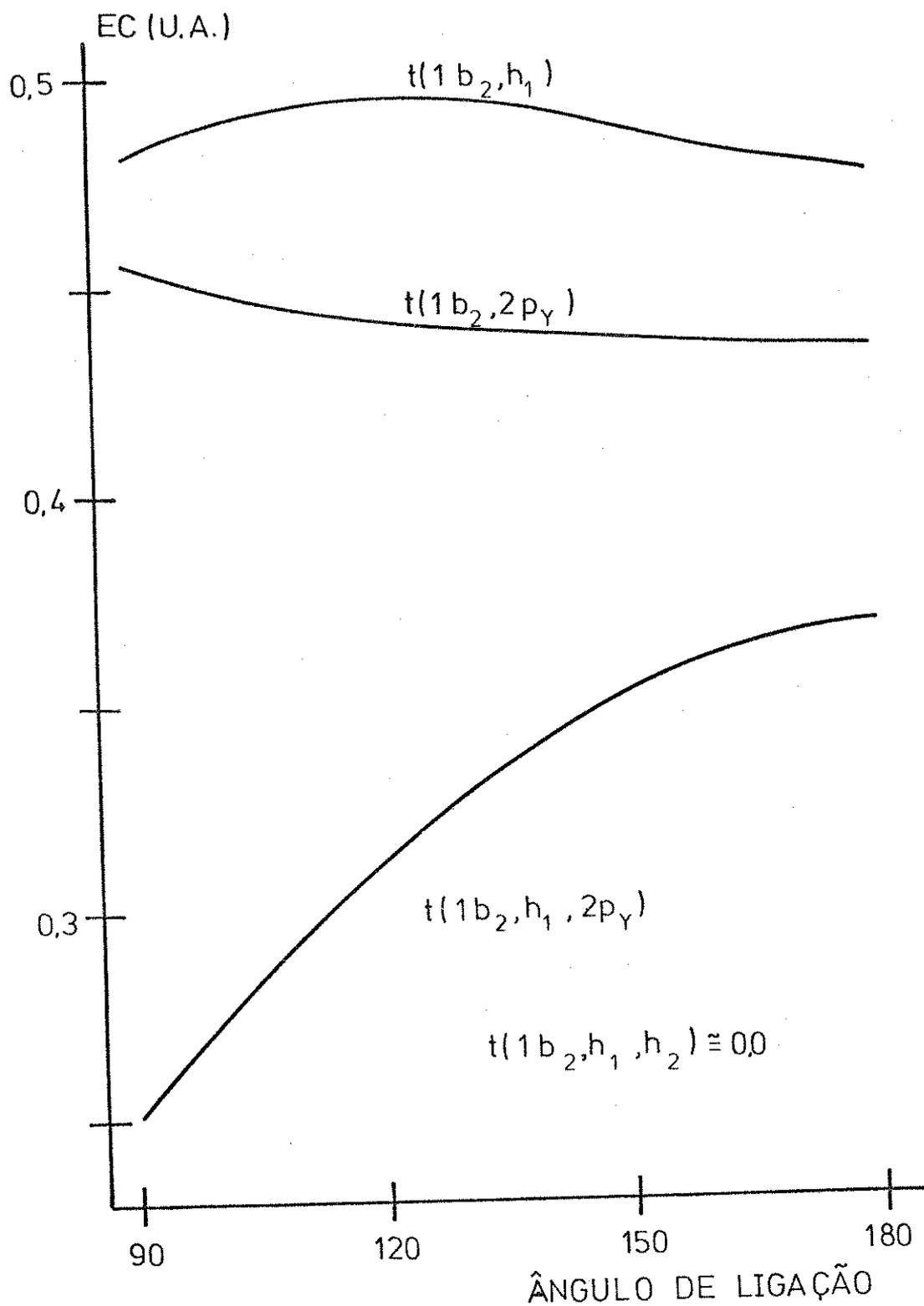


Fig. 3.14 - Partição da energia cinética do orbital molecular  $1b_2$  da molécula de  $BH_2$ .

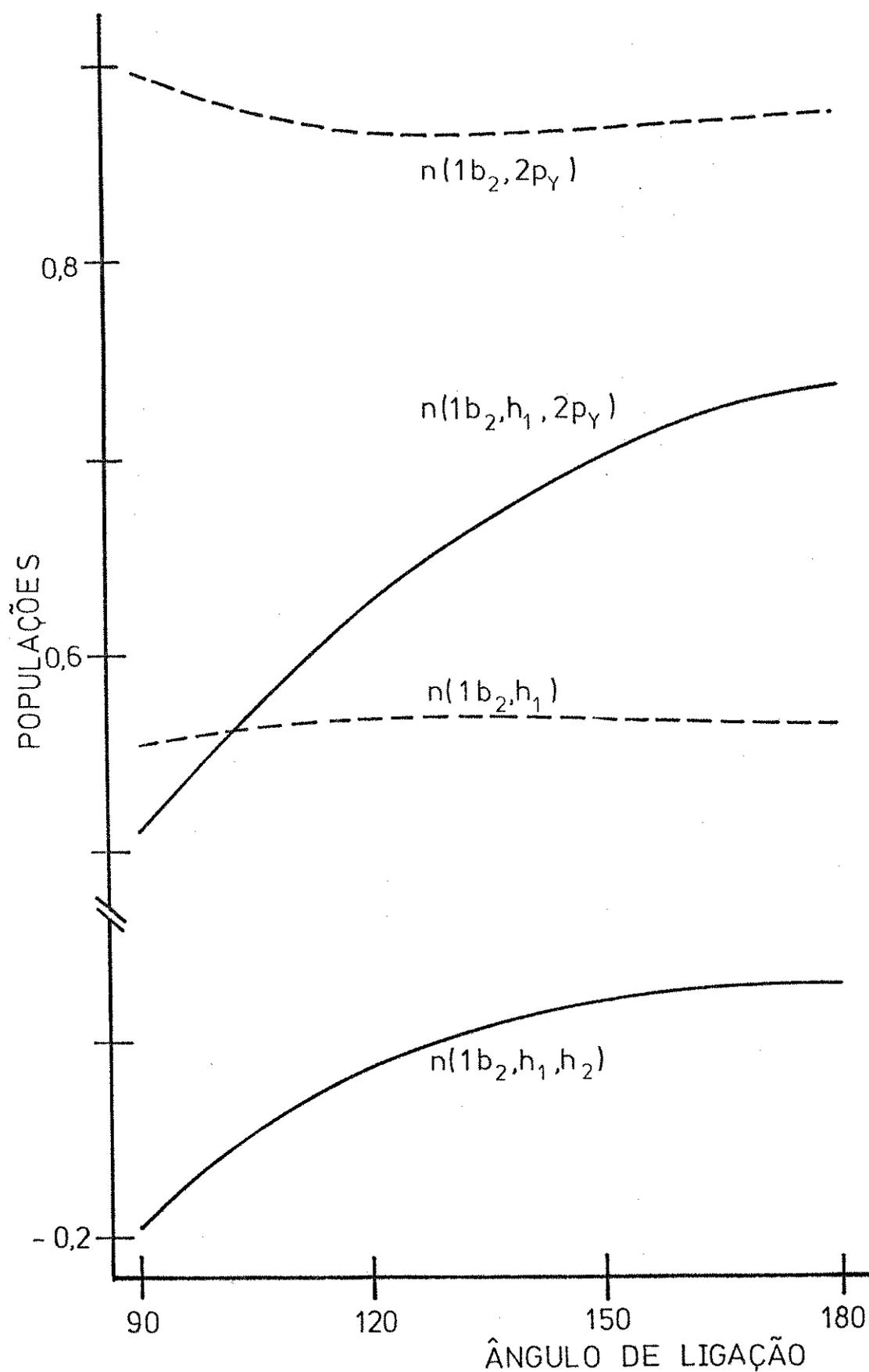


Fig. 3.15 - Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken do orbital  $1b_2$  da molécula de  $BH_2$ .

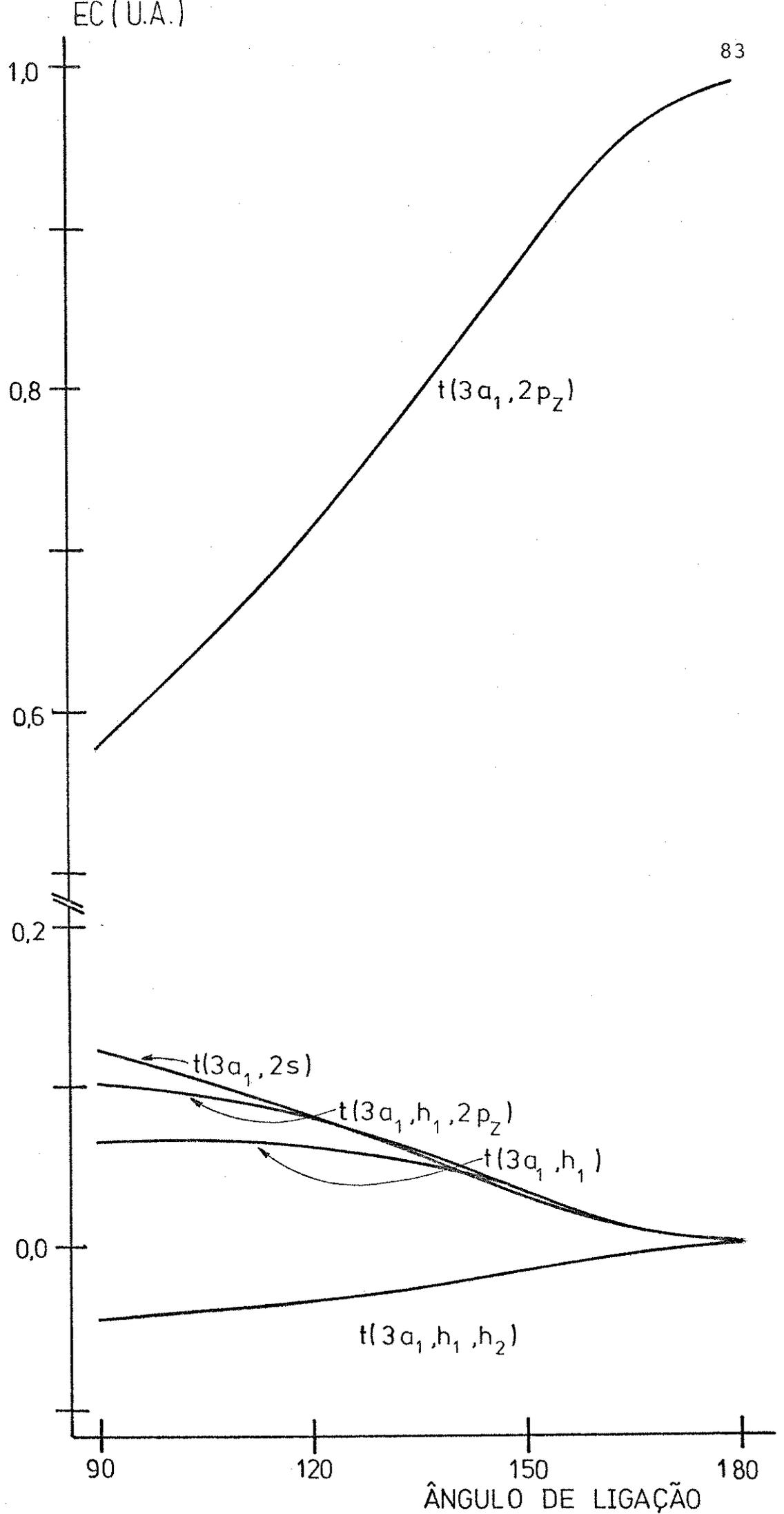


Fig. 3.16 - Partição da energia cinética do orbital molecular  $3a_1$  da molécula de  $BH_2$ .

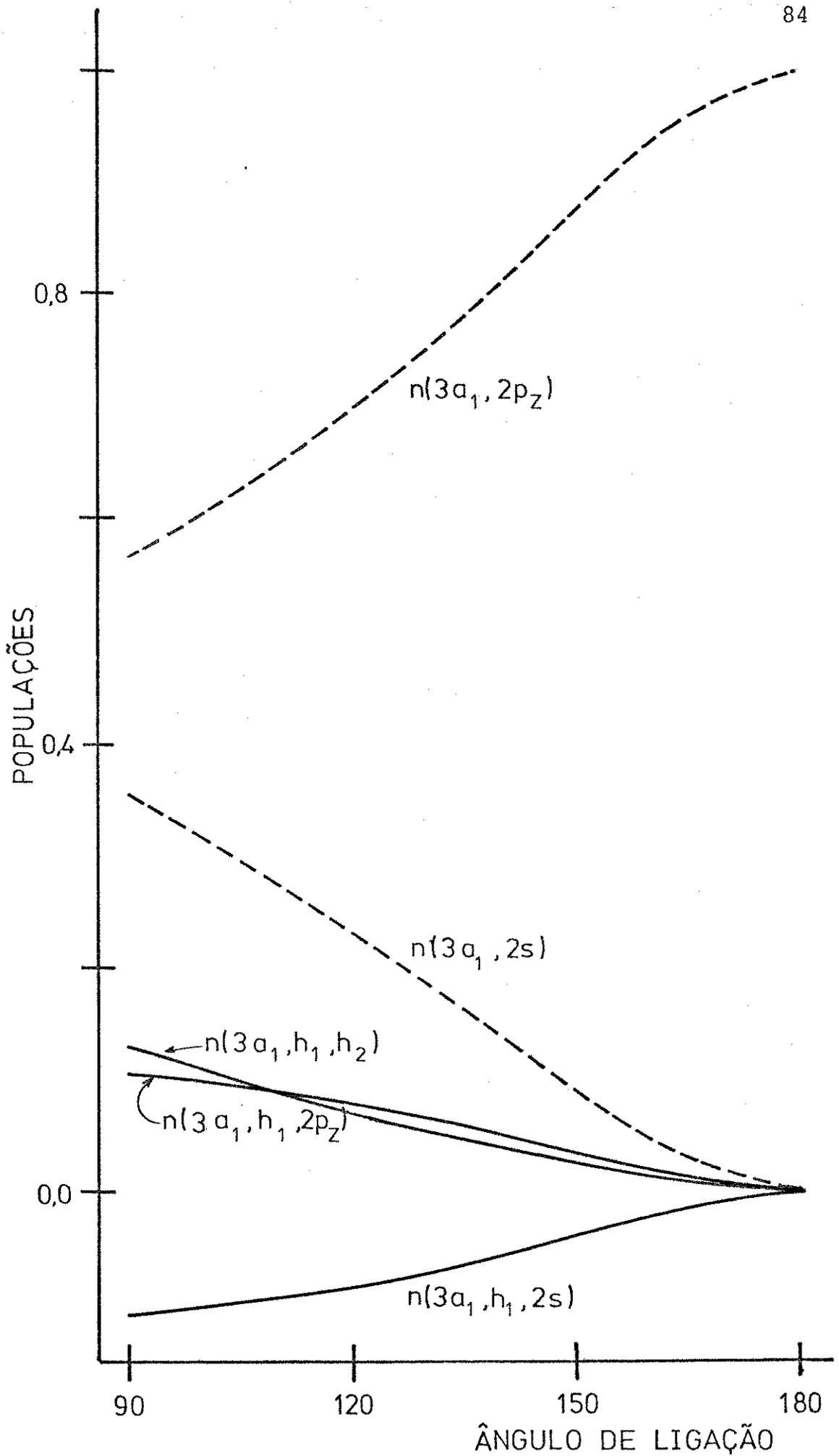


Fig.3.17 - Subpopulações grosseiras (----) e subpopulações de recobrimento (—) de Mulliken do orbital  $3a_1$  da molécula de  $BH_2$ .

cípio do máximo recobrimento através da máxima energia cinética de recobrimento, caso do  $BH_2$ , e outro, mostrando que a transferência de elétrons entre os orbitais atômicos são os fatores mais importantes. Pelo que foi mostrado pudemos verificar que os orbitais  $1b_2$  parecem ser os mais sensíveis a essa mudança de comportamento, havendo casos em que a competição entre estas duas situações tornam-se significativas como no caso da molécula de  $CH_2$  (fig.3.18). Basicamente, o que observamos nos diagramas de todas as moléculas estudadas é que aquelas que possuem o átomo central com número atômico maior do que seis apresentam o mesmo comportamento exibido pela molécula de  $H_2O$  e aquelas que possuem o átomo central com número atômico menor do que seis apresentam o mesmo comportamento do  $BH_2$ .

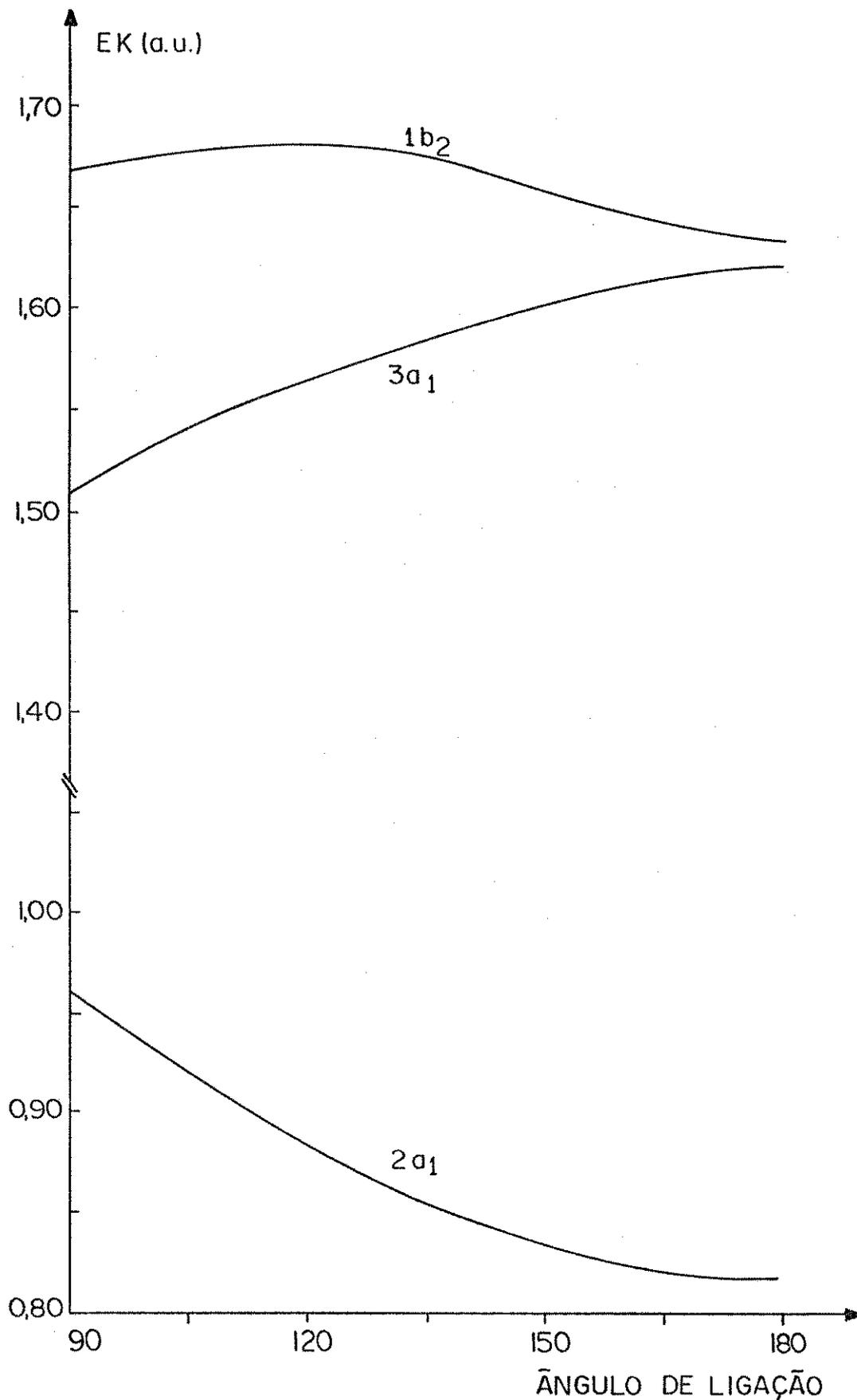


Fig. 3.18 - Diagrama de correlação de energia cinética da molécula  $\text{CH}_2$ .

### 3.3 Sobre uma possível maneira de se prever qualitativamente o comportamento das energias cinéticas dos orbitais moleculares

Como vimos, para as moléculas de  $H_2O$  e  $BH_2$ , o comportamento das energias cinéticas dos orbitais moleculares variam de um grupo de moléculas para outro, sendo o átomo de carbono uma espécie de estado intermediário entre as duas tendências da energia cinética: a da predominância dos orbitais atômicos sobre as energias de ligação e vice-versa.

Sabendo que as repulsões nucleares interferem muito pouco nos orbitais moleculares de moléculas do tipo  $AH_2$  <sup>(39)</sup> mostraremos, em função de algumas poucas informações que obtivemos, como podemos construir qualitativamente os diagramas de energia cinética para estas moléculas sem utilizar qualquer tipo de cálculo. Para fazermos isto, vamos construir os diagramas para as duas classes de moléculas mencionadas acima, independentemente. Iniciaremos pelas moléculas que possuem A com número atômico maior do que seis (moléculas da 1a. classe) e, posteriormente, as moléculas com A apresentando número atômico menor do que seis (moléculas da 2a. classe). As moléculas constituídas pelo átomo de C ( $Z_a = 6$ ) apesar de apresentarem uma competição entre as duas tendências comentadas acima, podem ser consideradas como pertencendo ao grupo de moléculas da 2a. classe, tomando-se o cuidado de acrescentar o caráter competitivo sobre os orbitais  $1b_2$ , isto é, mostrar um máximo que não esteja nem a  $90^\circ$ , nem a  $180^\circ$ .

### 3.3.1 Diagrama para Moléculas de Primeira Classe

Voltando a Tabela 1.2 nos deparamos com os orbitais atômicos que constituem cada um dos orbitais moleculares. Podemos nos perguntar: como poderíamos dispôr em ordem de energia cinética os níveis de energia da molécula curvada ( $\theta=90^\circ$ ) e da molécula linear ( $\theta=180^\circ$ )? Precisamos construir algumas regras, e em função das observações por nós realizadas poderemos considerar a primeira delas da seguinte maneira:

Regra 1: "o orbital molecular que apresentar maior caráter de 2s e menor caráter de 2p deverá possuir menor energia cinética, e vice-versa".

Mas, se utilizarmos apenas esta regra, não poderemos diferenciar a ordem existente entre a energia de  $1b_2$  e  $1b_1$  de  $\sigma_u$  e  $\Pi_u$ , pois ambos orbitais moleculares são constituídos de orbitais atômicos 2p e por isso deveremos formular uma outra regra:

Regra 2: "quanto maior o caráter de 1s, menor energia cinética do orbital molecular, e vice-versa".

Vamos, então, mostrar como estabelecer a ordem de energia cinética dos orbitais moleculares. Na molécula curvada, os orbitais moleculares  $2a_1$  e  $1b_1$  deverão representar os termos extremos de energia cinética (considerando apenas os orbitais  $2a_1, 1b_2, 3a_1$  e  $1b_1$ ),  $2a_1$  deverá corresponder ao termo

com menor energia cinética, pois é o orbital molecular que apresenta maior caráter de orbital atômico  $2s$  (regra 1) e  $1b_1$  que é constituído apenas pelo orbital atômico  $2p_x$  deverá a apresentar a maior energia cinética (regras 1 e 2). Entre os orbitais  $1b_2$  e  $3a_1$ , este último deverá apresentar menor energia cinética, pois apresenta uma participação considerável de  $2s$  (regra 1), o que não ocorre em  $1b_2$ .

A Tabela 3.2 mostra a ordem de energia cinética desses orbitais moleculares para as moléculas curvadas. O que faz com que  $1b_2$  apresente menor energia cinética que  $1b_1$ , é a maior participação dos orbitais  $1s$  dos hidrogênios em  $1b_2$  (regra 2).

A molécula linear, através da regra 1, mostra que o orbital molecular  $\sigma$  apresenta a menor energia cinética por apresentar grande caráter de  $2s$  e o orbital molecular  $\Pi_u$  a máxima energia cinética por ser constituído apenas por orbitais  $2p$  puros. Entre estes dois orbitais está o  $\sigma_u$  que possui menor energia cinética que  $\Pi_u$ , por apresentar em sua constituição orbitais atômicos  $1s$  dos hidrogênios (regra 2). A ordem estabelecida das energias orbitais pode também ser observada na Tabela 3.2.

Precisamos agora correlacionar os elementos da molécula curvada com a linear. Isto será feito em função das propriedades de simetria dos orbitais moleculares e os máximos e mínimos dos orbitais serão definidos em função das re

Tabela 3.2 Ordem das energias cinéticas dos orbitais moleculares de uma molécula  $AH_2$  curvada e linear ( $Z_A > 6$ )

	molécula curvada ( $90^\circ$ )	molécula linear ( $180^\circ$ )
energia cinética aumentando	$2a_1$	$\sigma_g$
	$3a_1$	$\sigma_u$
	$1b_2$	$\pi_u$
	$1b_1$	

Tabela 3.3 Ordem das energias cinéticas dos orbitais moleculares (de uma molécula)  $AH_2$  curvada e linear ( $Z_A < 6$ )

	molécula curvada ( $90^\circ$ )	molécula linear ( $180^\circ$ )
energia cinética aumentando	$2a_1$	$\sigma_g$
	$3a_1$	$\pi_u$
	$1b_2$	$\sigma_u$

gras especificadas acima.

O orbital  $2a_1 - \sigma_g$  deverá, através da regra 1 apresentar um mínimo a  $180^\circ$ , uma vez que a participação de  $2p$  é mínima e  $2s$  é máxima neste ângulo. Pela mesma razão, (regra 1),  $3a_1 - \Pi_u$ , apresenta um mínimo a  $90^\circ$ ;  $1b_1$  aparentemente não apresenta nenhuma mudança na densidade eletrônica, e, por isso, somos levados a imaginar que neste diagrama a energia cinética eletrônica deverá permanecer constante. Entretanto, sabemos que as repulsões nucleares estão incluídas nas energias cinéticas dos orbitais moleculares, e isto talvez seja suficiente para causar pequenas variações na energia cinética de  $1b_1 - \Pi_u$ . Só não sabemos como a partição da repulsão nuclear se dá em  $1b_1 - \Pi_u$ , mas através da observação da série de diagramas que contém este orbital preenchido, podemos dizer que a energia da repulsão nuclear do orbital  $1b_1 - \Pi_u$  aumenta a medida que o ângulo de ligação diminui, e por isso devemos esperar um ligeiro aumento na sua energia cinética até  $90^\circ$ . O orbital  $1b_2 - \sigma_u$  obedece a regra 2 e deverá manter um máximo a  $90^\circ$ , pois, neste ângulo, os orbitais  $1s$  misturar-se-ão, de uma maneira menos eficiente com  $2p_y$  e isto resultará em uma maior energia cinética em relação aos outros ângulos. Para esclarecer o sentido de "menor eficiência na mistura de orbitais atômicos" vamos considerar que a eficiência da mistura entre  $1s$  e  $2p_y$  é tanto maior, quanto maior o recobrimento entre esses orbitais atômicos. Em função de todas estas considerações, obtaremos o diagrama da fig. 3.19.

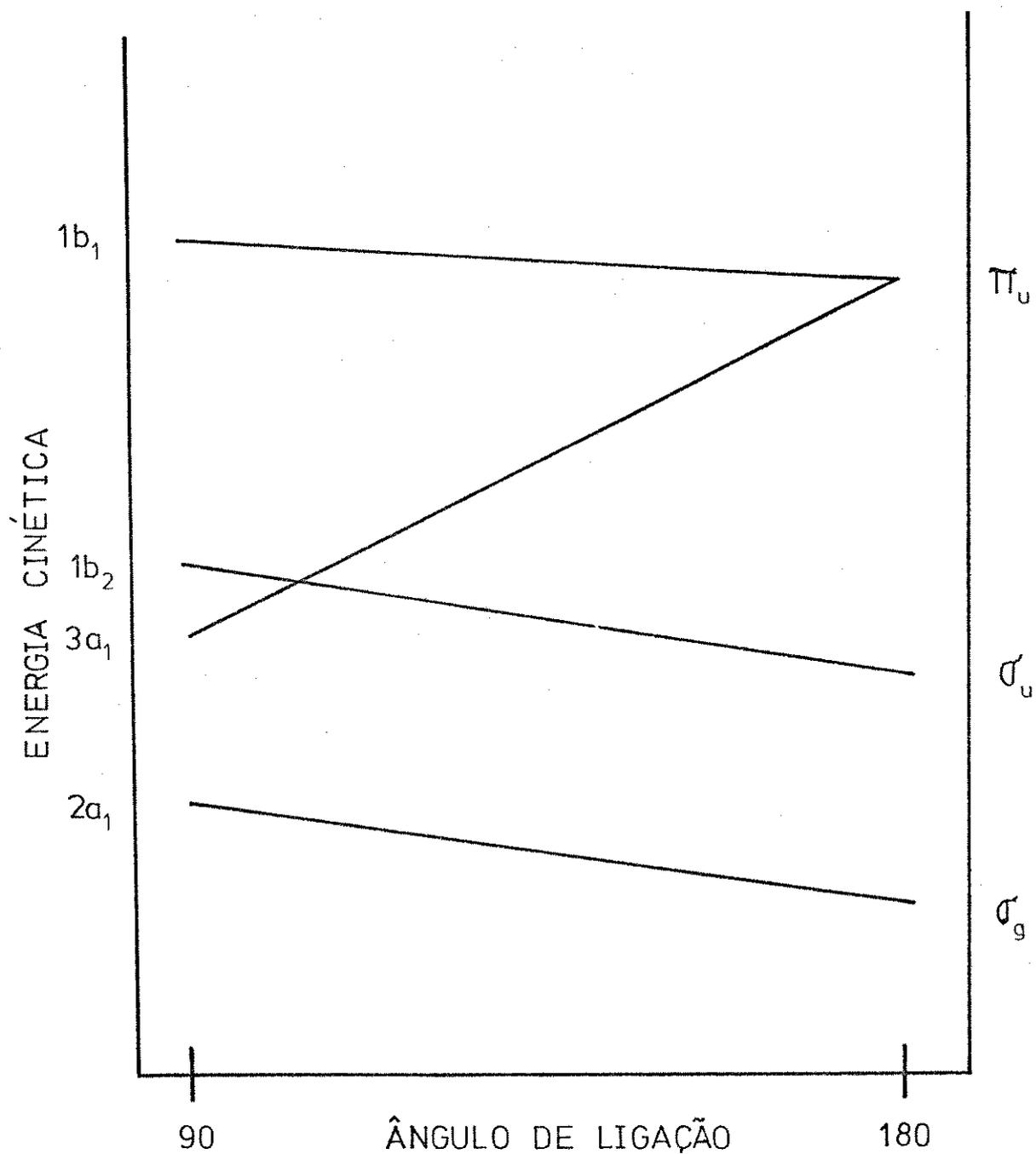


Fig. 3.19 - Diagrama de correlação qualitativo de energia cinética para moléculas de primeira classe ( $Z_A > 6$ ).

### 3.3.2 Diagrama para Moléculas de Segunda Classe

Regra 1: A regra 1 feita na página anterior continuará a ter validade aqui também; entretanto, a segunda deverá sofrer uma alteração. Retornando à fig. 3.1, veremos que a energia cinética de  $1s$  do átomo de hidrogênio, que é 0,72 u.a., é próxima ou ligeiramente superior a de  $2p$  dos átomos com número atômico menor do que seis (2a. classe).

Regra 2: "a medida que o caráter de  $1s$  aumenta, aumenta a energia cinética do orbital molecular".

Na molécula curvada a ordem das energias cinéticas dos orbitais moleculares ( $2a_1, 1b_2$  e  $3a_1$ ) permanece como no caso das moléculas da 1a. classe, isto é:

$$2a_1 < 3a_1 < 1b_2$$

Já a molécula linear mostrará uma inversão na ordem de  $\sigma_u$  e  $\pi_u$ . Nesta classe de moléculas a presença dos orbitais  $1s$  dos hidrogênios aumentam a energia cinética de  $\sigma_u$ , fazendo com que esta seja maior que a do orbital  $\pi_u$  que é constituído apenas por orbitais atômicos  $2p$  (regra 2). A ordem das energias cinéticas dos orbitais moleculares da molécula linear e curvada pode ser apreciado na Tabela 3.3.

A correlação entre esses orbitais será feita da mesma maneira que para as moléculas da primeira classe e os máximos de energia cinética estabelecidos de acordo com

as duas regras enunciadas.

$2a_1 - \sigma_g$  terá um mínimo a  $180^\circ$  por ser determinado pela regra 1, isto é, por apresentar maior caráter de  $2s$  nesse ângulo;  $3a_1 - \pi_u$  terá mínimo a  $90^\circ$  pela predominância também da regra 1 e  $1b_2 - \sigma_u$  terá mínimo a  $90^\circ$  pela regra 2, sendo aqui necessário reafirmar que o maior caráter de  $1s$  citado na regra 2 é medido através do maior recobrimento entre esses orbitais.

Em função de tais considerações obtemos o diagrama da fig. 3.20

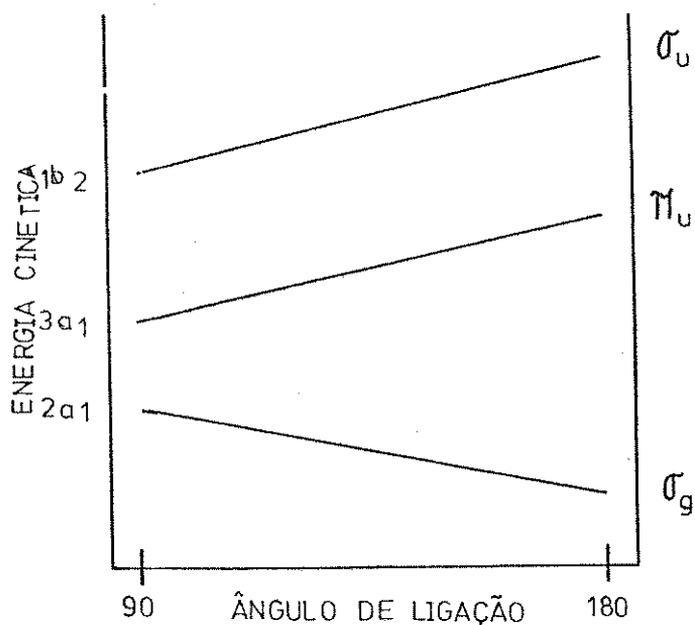


Fig. 3.20 - Diagrama de correlação qualitativa de energia cinética para moléculas de segunda classe ( $Z_A < 6$ ).

Como podemos ver através de algumas considerações teóricas, podemos construir qualitativamente os diagramas de energia cinética. Na realidade, a finalidade de tal estudo é mostrar que existem possibilidades de se construir os diagramas de energia cinética de uma maneira tão simples quanto o são os diagramas originais de Walsh, e também, tentar mostrar a lógica da ordem das energias cinéticas, através de considerações qualitativas.

### 3.4 Sobre a utilização dos diagramas de energia cinética

Agora que temos uma visão bastante clara da natureza do diagrama de energia cinética e de como construí-lo qualitativamente podemos verificar como tais diagramas poderão nos ser útil. Quando Walsh construiu seus diagramas, ele considerou entre outras coisas, que a previsão da geometria molecular poderia ser realizada se observássemos para que ângulo tende o mínimo de energia do orbital molecular mais externo. Se o mínimo tender a  $180^\circ$  a molécula será linear e caso tenda a ângulos menores do que  $180^\circ$  a molécula será angular. Este é um tipo de critério que até o momento não nos preocupou, mas devemos agora nos perguntar: se desejarmos obter alguma informação dos novos diagramas de correlação, o que devemos tentar observar, o máximo ou o mínimo de energia cinética dos orbitais moleculares? Vamos verificar as informações que possuímos e tentar estabelecer um desses dois critérios.

Voltando a expressão (2.25) do teorema virial, visualizamos claramente que quanto menor a energia total do sistema, maior será sua energia cinética total. Mas, a energia cinética total atingirá um máximo se as energias cinéticas dos orbitais moleculares, tenderem a esse máximo, logo somos compelidos a aceitar que as energias cinéticas dos orbitais moleculares devem ser analisados em função de seus máximos e não dos seus mínimos.

Um argumento que reforça nossa decisão apoia-se

nas sugestões feitas por Ruedenberg<sup>(13-15)</sup>. Como já mencionamos no Capítulo 1, dois conceitos são utilizados para analisar a natureza das ligações químicas: a delocalização e a contração eletrônica. Comentamos que os efeitos de delocalização são utilizados no processo de formação da ligação química e também nos efeitos de polarização dos orbitais atômicos nas moléculas, entretanto, os efeitos de contração são mais efetivos e produzem um maior aumento na energia cinética compensando a diminuição proveniente dos efeitos de delocalização <sup>(15)</sup>. Sendo assim, a escolha de um máximo na energia cinética não seria nada mais, nada menos do que a aceitação de que os efeitos de contração se apresentam em maior magnitude.

Vamos aplicar este princípio a molécula mais simples por nós estudada, o  $\text{BeH}_2$  que possui 4 elétrons na camada de valência. Tanto experimentalmente, quanto teoricamente observa-se que esta molécula apresenta uma geometria linear no estado fundamental (Tabela 3.1). A fig. 3.21 mostra que a energia cinética total relativa para o  $\text{BeH}_2$  apresenta seu máximo a  $180^\circ$ . Sabemos que apenas os orbitais  $2a_1$  e  $1b_2$  estão preenchidos e como a energia cinética total é determinada pela somatória das energias cinéticas destes orbitais moleculares, podemos nos perguntar qual destes orbitais moleculares estão influenciando a energia cinética total a atingir o máximo a  $180^\circ$ ? A fig.3.22 apresenta entre outras coisas, o comportamento cinético relativo de  $1b_2$  e  $2a_1$  no  $\text{BeH}_2$ . Podemos ver claramente que a medida que o ângulo de ligação aumenta, a energia cinética de  $1b_2$  aumenta também. O orbital  $2a_1$  aumenta sua energia cinética a me

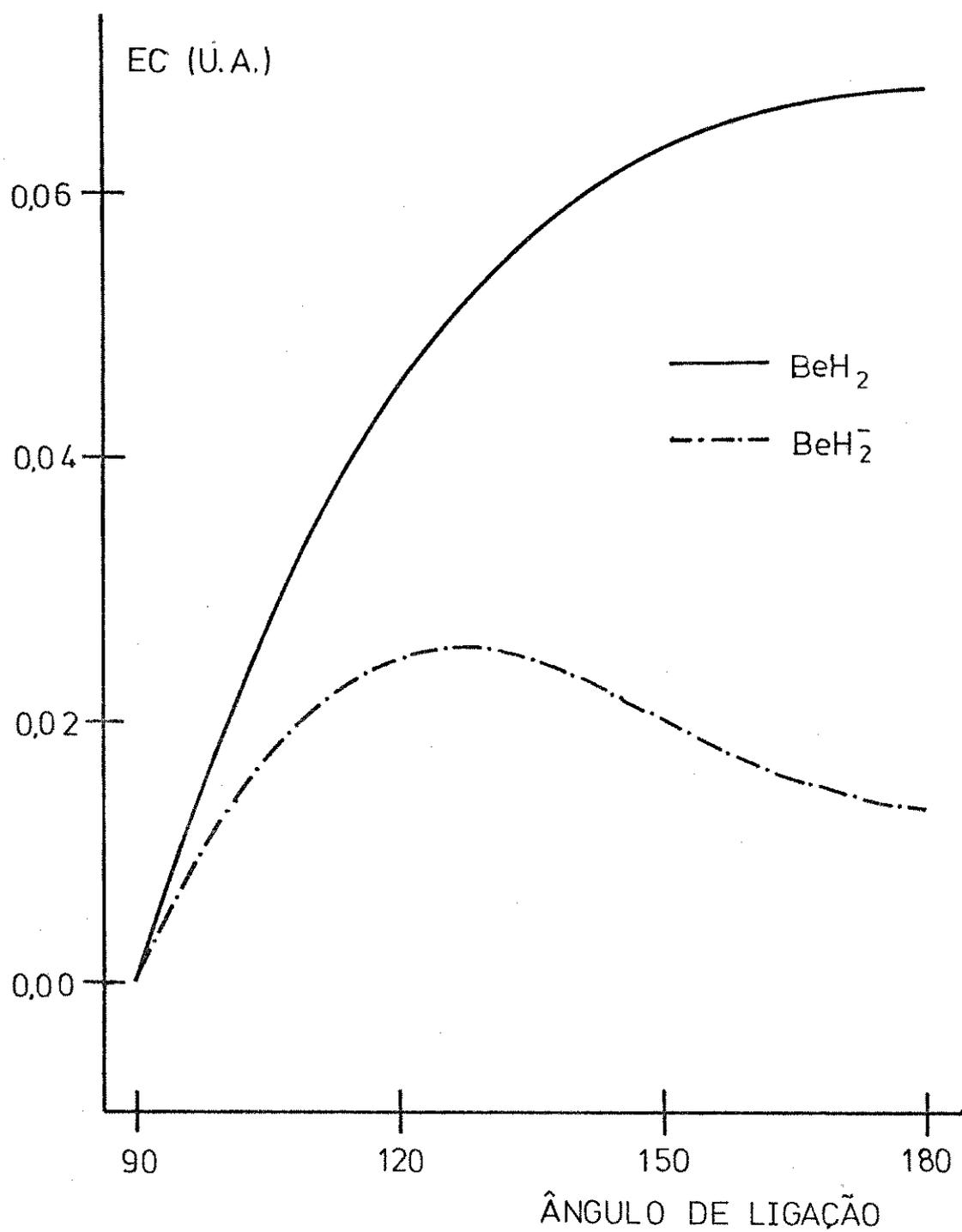


Fig. 3.21 - Diagrama de energias cinéticas totais relativas das moléculas  $\text{BeH}_2$  e  $\text{BeH}_2^-$ .

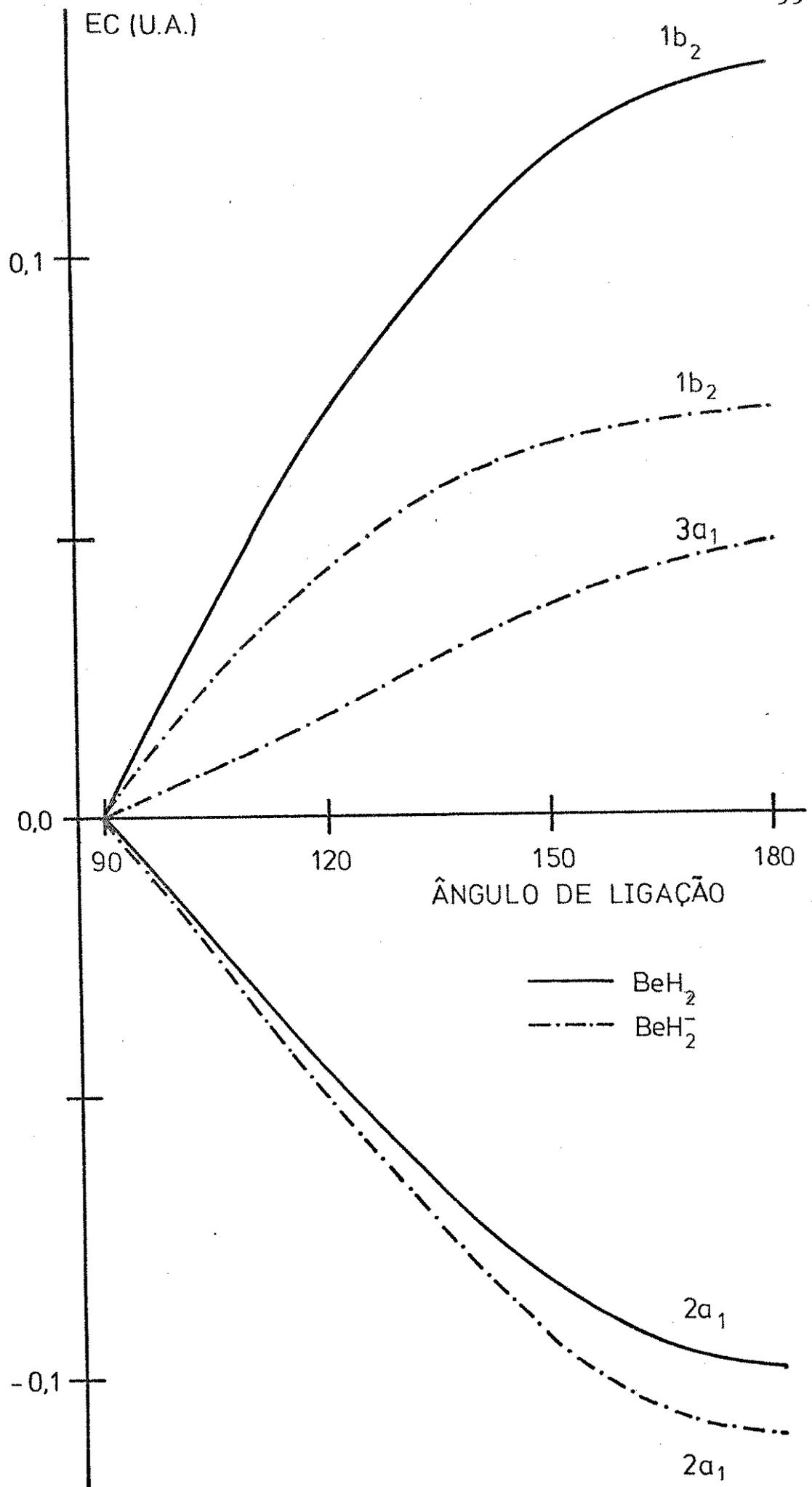


Fig. 3.22 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares das moléculas BeH<sub>2</sub> e BeH<sub>2</sub><sup>-</sup>.

didada que o ângulo de ligação diminui; portanto, o único responsável pelo máximo de energia cinética total a  $180^\circ$  é o orbital  $1b_2$ .

Adicionamos um elétron sobre  $\text{BeH}_2$  produzindo  $\text{BeH}_2^-$  que possui uma geometria angular ( $\theta_{\text{eq.}}^{\text{teo}} = 128,0^\circ$ ). A única diferença existente entre  $\text{BeH}_2$  e  $\text{BeH}_2^-$  é que a molécula carregada negativamente apresenta um elétron no orbital molecular  $3a_1$ .

Vamos, então, analisar tais moléculas simultaneamente e verificar se compreendemos as alterações ocorridas pelo aparecimento do elétron em  $3a_1$ . O novo elétron interage com aqueles que já existiam na molécula de  $\text{BeH}_2$  deslocando o máximo de energia cinética total para um ângulo de  $128^\circ$  (ver fig.3.21). O comportamento das energias cinéticas relativas dos orbitais  $2a_1$  de ambas as moléculas apresentadas (fig. 3.22) mostra que a presença do elétron em  $3a_1$  na molécula de  $\text{BeH}_2^-$  praticamente não afetou o comportamento destes. Em compensação, o orbital  $1b_2$  na molécula de  $\text{BeH}_2^-$  também mostrado na fig.3.22 apresenta uma diminuição na sua energia cinética relativa (sendo sua inclinação) menos acentuada de que a de  $1b_2$  e de  $\text{BeH}_2$ , o que mostra que as interações destes elétrons com o elétron em  $3a_1$  são consideráveis. Os valores absolutos das energias cinéticas dos orbitais  $1b_2$  em  $\text{BeH}_2$  e  $\text{BeH}_2^-$ , na Tabela 3.4, nos leva a imaginar que a presença do elétron em  $3a_1$  provavelmente gera um aumento na magnitude das repulsões eletrônicas e para que tais interações sejam minimizadas, os elétrons de  $1b_2$  procuram espalhar-se mais pela molécula, o que acarreta

Tabela 3.4 - Valores absolutos das energias cinéticas do orbital  $1b_2$  das moléculas  $BeH_2$  e  $BeH_2^-$ .

$\theta$	$BeH_2$	$BeH_2^-$
90	0,8040	0,7159
120	0,8726	0,7601
150	0,9198	0,7822
180	0,9375	0,7883

Tabela 3.5 - Valores absolutos das energias cinéticas do orbital  $3a_1$  das moléculas  $BH_2$  e  $BH_2^-$ .

$\theta$	$BH_2$	$BH_2^-$
90	0,8196	0,6822
120	0,8928	0,7275
150	0,9572	0,7682
180	0,9909	0,7934

Tabela 3.6 - Valores absolutos das energias cinéticas do orbital  $1b_2$  das moléculas  $BH_2^+$ ,  $BH_2$  e  $BH_2^-$ .

$\theta$	$BH_2^+$	$BH_2$	$BH_2^-$
90	1,3111	1,1887	1,0116
120	1,4284	1,2531	1,0488
150	1,5109	1,2817	1,0536
180	1,5416	1,2833	1,0427

ta uma diminuição da sua energia cinética. Mas, voltando a fig.3.22 constatamos então que na molécula de  $\text{BeH}_2$  o orbital  $1b_2$  é o responsável pela geometria molecular, como já comentamos anteriormente.

Na molécula  $\text{BeH}_2^-$  a perturbação causada pelo elétron em  $3a_1$  sobre os elétrons em  $1b_2$  diminuem a energia cinética destes. Quando isto ocorre observa-se que os orbitais  $2a_1$  que praticamente não sofrem influência de  $3a_1$  começam a adquirir um papel de destaque na determinação da geometria molecular, forçando a molécula a atingir seu máximo de energia cinética total a  $90^\circ$  (veja fig.3.22). A predominância de  $2a_1$  se faz sentir até o ângulo de  $128,4^\circ$  quando, a partir de então, isto é, a ângulos menores as energias cinéticas de  $1b_2$  e  $3a_1$  diminuem mais acentuadamente do que  $2a_1$  consegue aumentar, estabelecendo-se assim uma competição que culmina com o máximo de energia cinética total e consequentemente estabilização da geometria molecular a  $128,4^\circ$ .

Para fixarmos melhor tais idéias, vamos estudar um outro grupo de moléculas, por exemplo:  $\text{BH}_2^Q$  ( $Q = 0, \pm 1$ ). A fig.3.23 mostra as curvas de energias cinéticas totais relativas e por intermédio do princípio de máxima energia cinética verifica-se que  $\text{BH}_2^+$  é uma molécula linear,  $\text{BH}_2$  é angular com um ângulo calculado de  $133^\circ$  ( $\theta_{\text{exper}} = 131,0^\circ$ ) e  $\text{BH}_2^-$  angular com ângulo teórico de  $108,1^\circ$  ( $\theta_{\text{exper}} = 102,0^\circ$ ). Sabemos que  $\text{BH}_2^+$  possui quatro elétrons na camada de valência distribuídos nos orbitais moleculares  $2a_1$  e  $1b_2$ ;  $\text{BH}_2$  e  $\text{BH}_2^-$ , além desses quatro apresentam um e dois elétrons no orbital

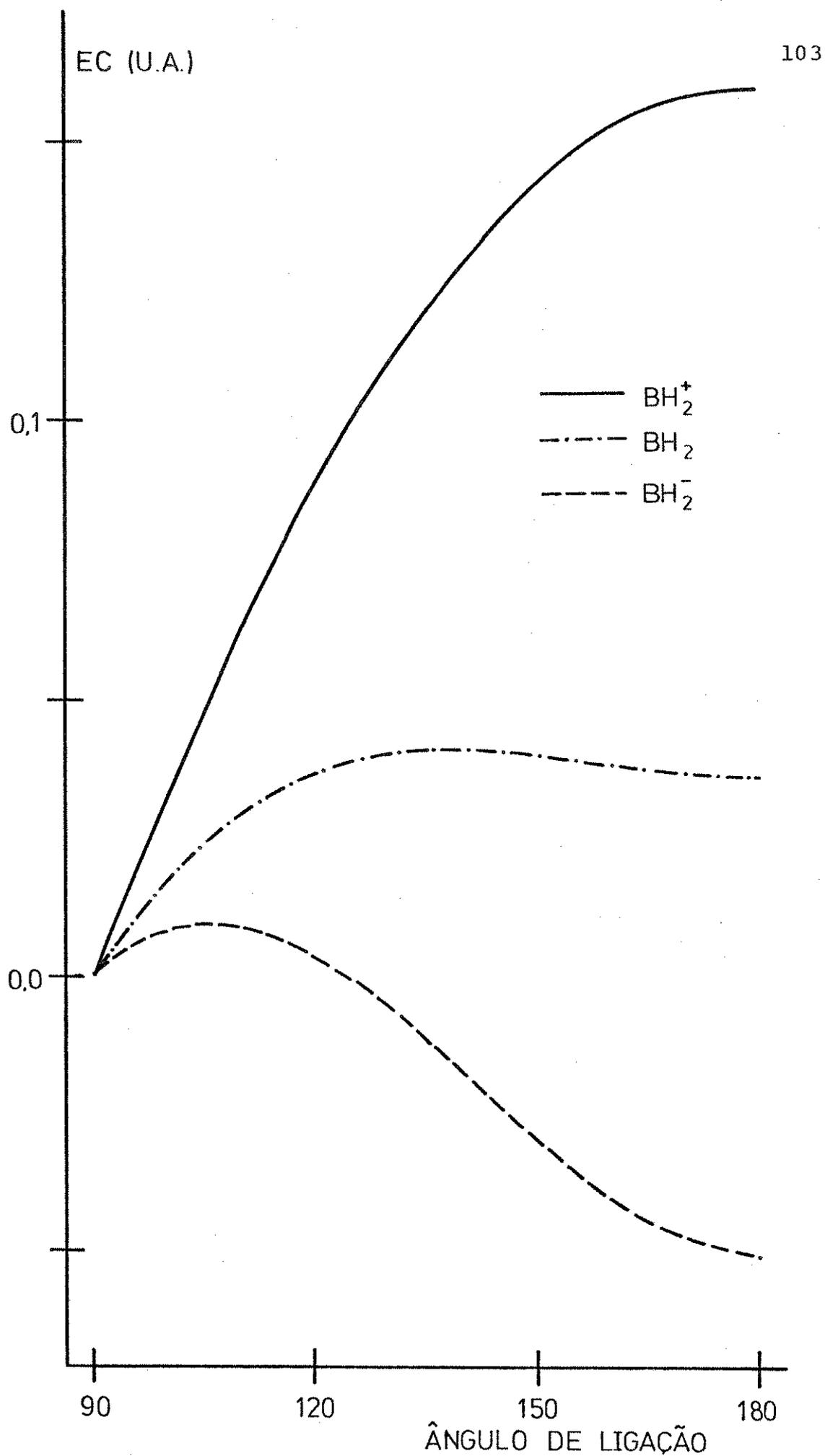


Fig. 3.23 - Diagrama de energias cinéticas totais relativas das moléculas  $\text{BeH}_2^+$  e  $\text{BeH}_2^-$ .

$3a_1$  respectivamente. A fig. 3.24 mostra através das energias cinéticas relativas que os orbitais  $2a_1$  são mais uma vez quase que insensíveis à presença dos elétrons em  $3a_1$ . As energias cinéticas relativas de  $1b_2$  na fig. 3.25 mostram-se ao contrário de  $2a_1$ , bastante sensíveis tanto na presença de um quanto na presença de dois elétrons em  $3a_1$ . O orbital  $3a_1$  ocupado por dois elétrons na molécula de  $BH_2^-$  apresenta menor energia cinética do que em  $BH_2$  que possui apenas um elétron (Tabela 3.5), mostrando assim que dentro de um mesmo orbital molecular os elétrons procuram ocupar o maior espaço possível, provavelmente para diminuir as interações eletrônicas existentes entre eles.

Com estes resultados podemos dizer que  $BH_2^+$  possui uma geometria linear porque o orbital  $1b_2$  aumenta sua energia cinética mais efetivamente a  $180^\circ$  do que  $2a_1$  consegue diminuir. A semelhança da curvatura da energia cinética relativa total de  $BH_2^+$  (fig. 3.23) com a energia cinética relativa do orbital  $1b_2$  desta mesma molécula (fig. 3.25) mostra nitidamente a predominância de  $1b_2$ . Quando esta molécula recebe mais um elétron, transformando-se em  $BH_2$ , este ocupa o orbital  $3a_1$  perturbando consideravelmente os elétrons em  $1b_2$  diminuindo sua energia cinética (ver Tabela 3.6). Ocorrendo isto, a energia cinética de  $2a_1$  começa a se pronunciar curvando a molécula até o ângulo de  $133^\circ$ , quando então a participação de  $1b_2$  e  $3a_1$  (ambas apresentando máximos a  $180^\circ$  começam a tentar linearizar a molécula, estabelecendo-se um equilíbrio geométrico nesse ângulo. Adicionando-se ainda mais um elétron sobre  $BH_2$  obteremos  $BH_2^-$  que também ocupará o orbital  $3a_1$ , perturbando ainda mais o orbital  $1b_2$ .

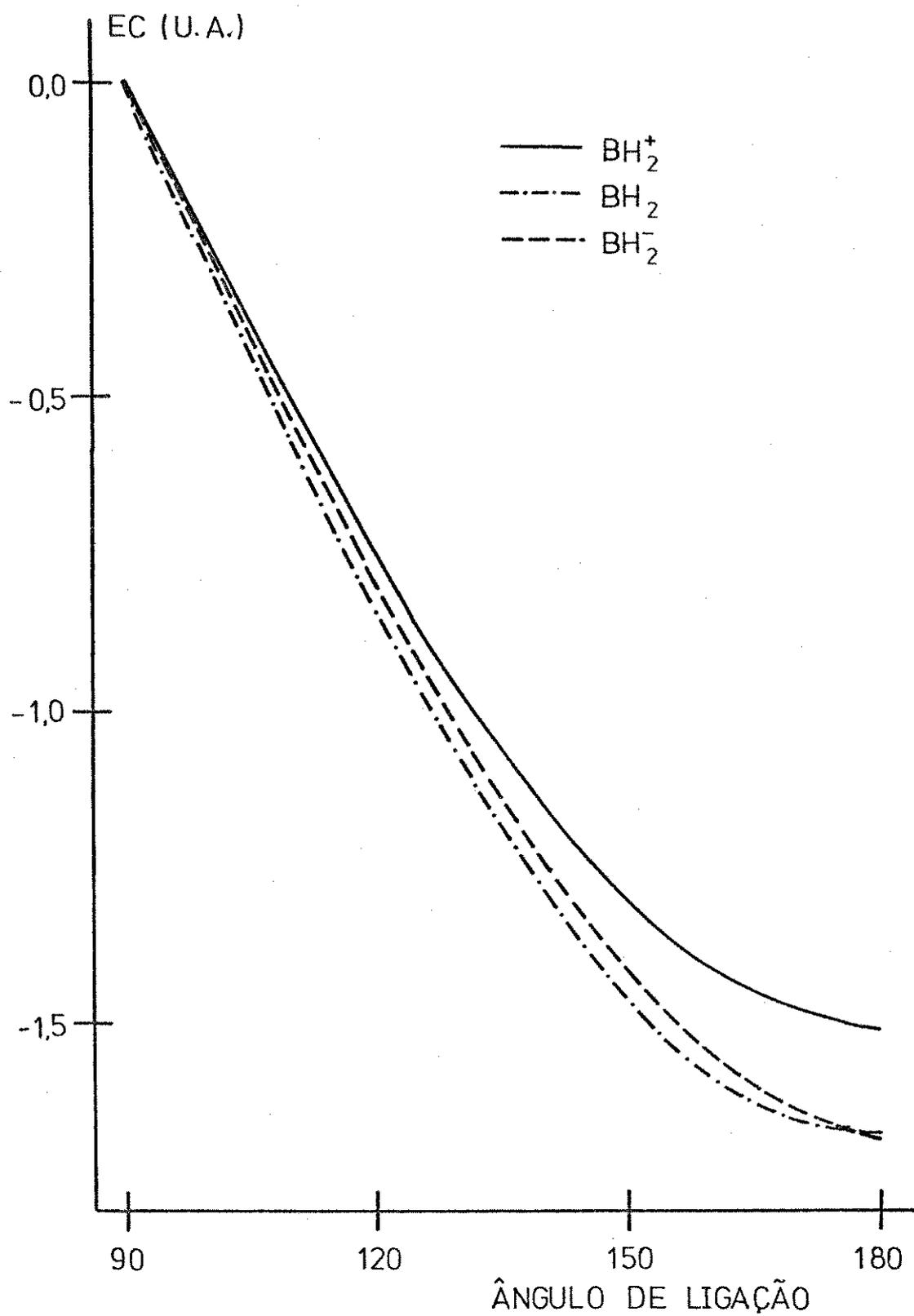


Fig. 3.24 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares  $2a_1$  das moléculas  $BH_2^+$ ,  $BH_2$  e  $BH_2^-$ .

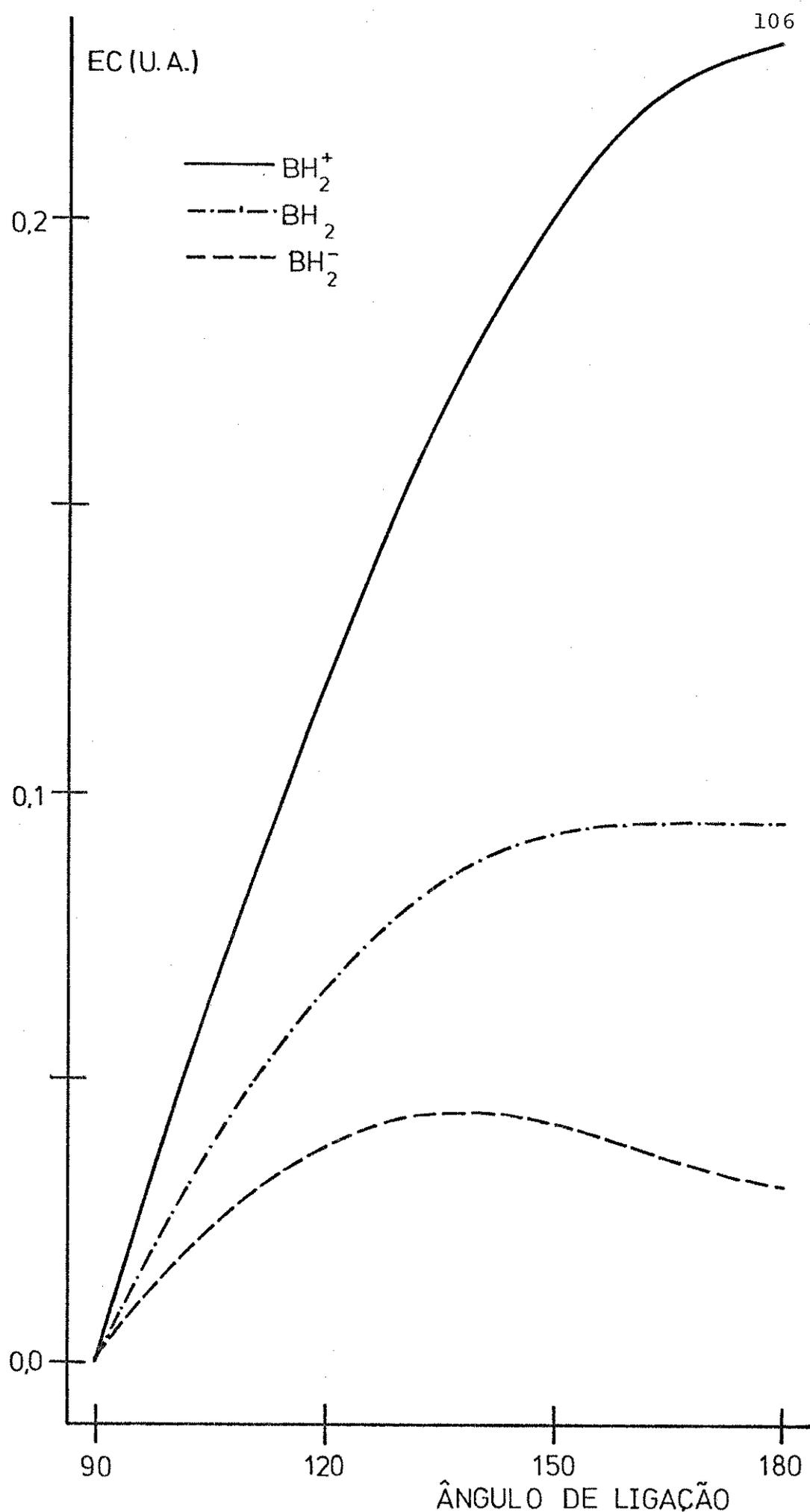


Fig.3.25 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares  $1b_1$  das moléculas  $BH_2^+$ ,  $BH_2$  e  $BH_2^-$ .

Nos outros casos,  $BH_2^+$  e  $BH_2$ ,  $1b_2$  forçava as moléculas a adquirirem uma geometria linear; entretanto, em  $BH_2^-$  a força das interações com dois elétrons em  $3a_1$  é tão grande que este começa a propiciar a geometria angular (fig. 3.25). O orbital  $3a_1$ , por receber mais um elétron, também sente um aumento nas repulsões eletrônicas e pelo mecanismo de expansão eletrônica perde alguma energia cinética (Tabela 3.5), mas continua mantendo seu máximo a  $180^\circ$ . A consequência do comportamento e das tendências destes três orbitais leva novamente o orbital  $2a_1$  a determinar em grande parte a geometria de  $BH_2^-$ , não por ter alterado o seu comportamento, mas sim, por se aproveitar do enfraquecimento de  $3a_1$  e da ligeira tendência de  $1b_2$  para curvar a molécula. Associando-se então, a maximização de  $2a_1$  a  $90^\circ$ , a ligeira maximização de  $1b_2$  o ângulo menor do que  $180^\circ$  e o enfraquecimento da energia cinética de  $3a_1$  a  $180^\circ$ , podemos entender porque  $BH_2^-$  apresenta ângulo de ligação menor do que  $BH_2$ .

Para as outras moléculas estudadas notamos que a medida que o número atômico do elemento central das moléculas  $AH_2$  aumenta, isto é,  $Z_A > 5$ , o comportamento dos orbitais  $1b_2$  começa a mudar. Ao invés de apresentar máxima energia cinética a  $180^\circ$  favorecendo a linearização molecular, passa a favorecer (fig. 3.2) as moléculas a adquirirem uma geometria angular. Nota-se também, que pela nuvem eletrônica apresentar-se mais contraída, devido a maior eletronegatividade do átomo central, os orbitais  $2a_1$  começam a sentir a presença dos elétrons em  $3a_1$  e procuram, assim como ocorreu com  $1b_2$ , espalhar-se mais sobre a molécula, diminuindo sua energia cinética.

Um caso onde estes efeitos podem muito bem ser observados é o das moléculas:  $\text{CH}_2^+$  (5 elétrons na camada de valência) e  $\text{CH}_2$  (6 elétrons na camada de valência); a primeira apresentando um ângulo de equilíbrio de  $131,6^\circ$  e a outra,  $98,2^\circ$ . Para compreendermos como os orbitais moleculares levaram as energias totais desses dois sistemas a adquirirem esse comportamento (fig.3.26) vamos avaliar o comportamento das energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares. Podemos ver pela fig.3.27 que tanto os orbitais  $2a_1$  como  $1b_2$  privilegiam a geometria angular, sendo a tendência de  $2a_1$  nas duas moléculas a de fechar o ângulo de ligação até  $90^\circ$ , enquanto que os orbitais  $1b_2$  apresentam a tendência de fechar o ângulo de ligação até  $120^\circ$ - $135^\circ$ . O comportamento dos orbitais  $3a_1$  mostrado na fig.3.28 mostra que estes apresentam seus máximos a  $180^\circ$ , forçando as moléculas a adquirirem a geometria linear.

Através destas informações, vemos que os grandes responsáveis pela geometria angular de  $\text{CH}_2^+$  são os orbitais  $2a_1$  e  $1b_2$ , que conseguem curvar esta molécula até o ângulo de  $131,6^\circ$  quando então, os orbitais  $3a_1$  e mesmo o  $1b_2$  começam a forçar a molécula a aumentar o seu ângulo de ligação. De  $180^\circ$  até  $131,6^\circ$ , os orbitais  $2a_1$  e  $1b_2$  predominam sobre a energia cinética total, levando a mesma a aumentar sua magnitude gradativamente até o ângulo de  $131,6^\circ$ . Para ângulos menores do que  $131,6^\circ$  a diminuição da energia cinética de  $3a_1$  e mesmo de  $1b_2$  predominam sobre a energia cinética total fazendo com que esta comece a diminuir.

Quando acrescentamos mais um elétron em  $\text{CH}_2^+$  es

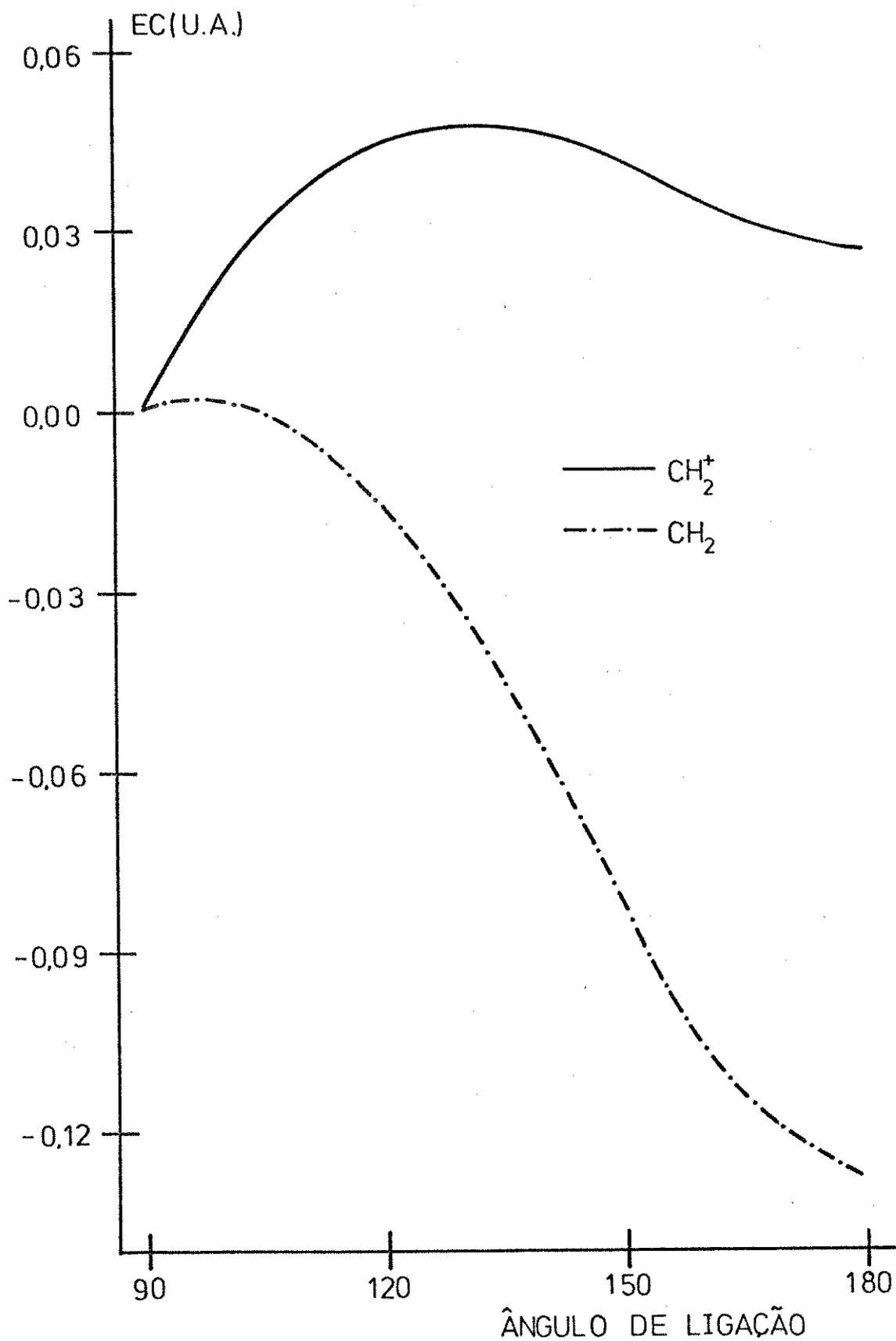


Fig. 3.26 - Diagrama de energias cinéticas totais relativas das moléculas CH<sub>2</sub><sup>+</sup> e CH<sub>2</sub>.

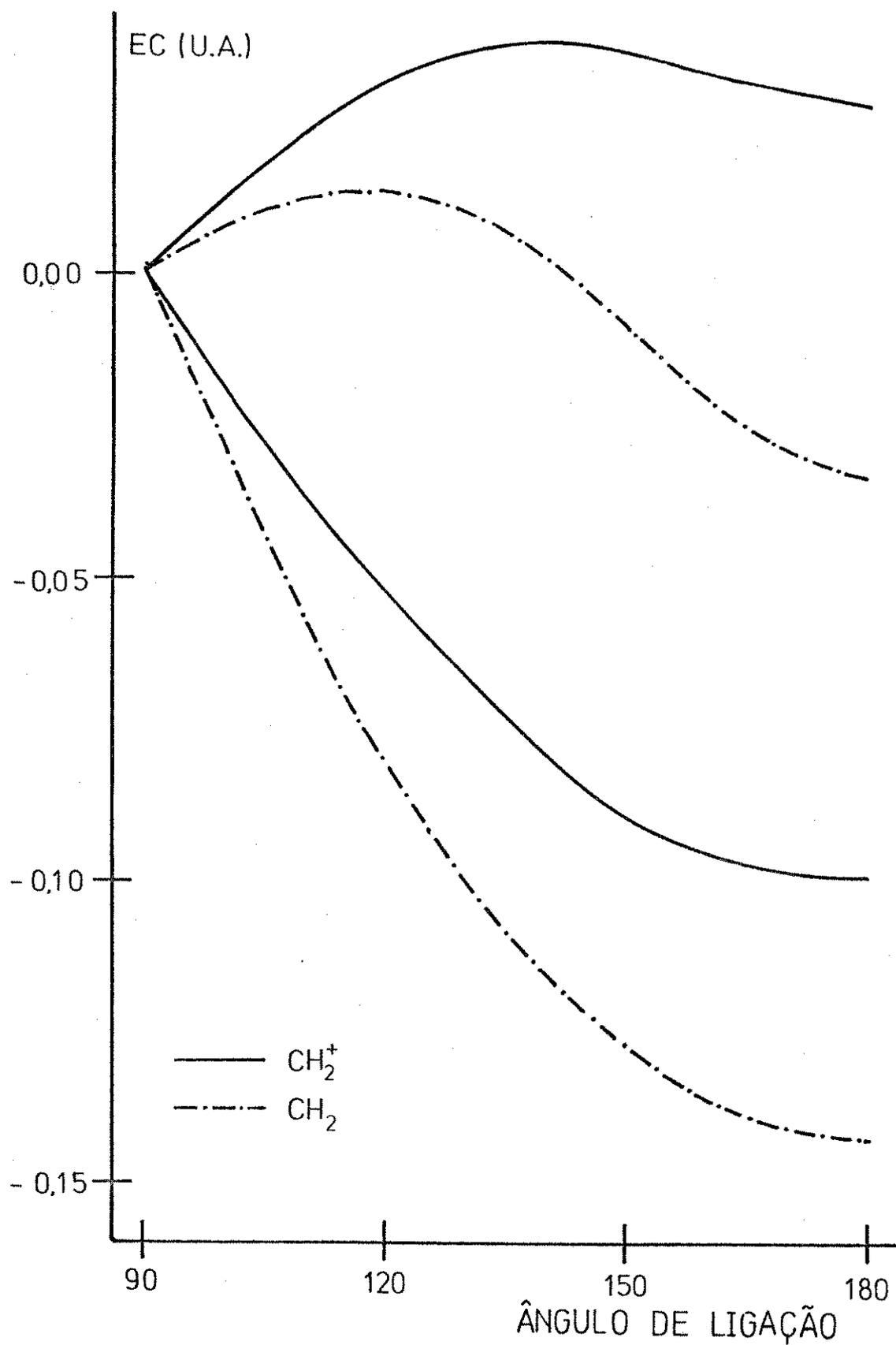


Fig. 3.27 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares  $2a_1$  e  $1b_2$  das moléculas  $CH_2^+$  e  $CH_2$ .

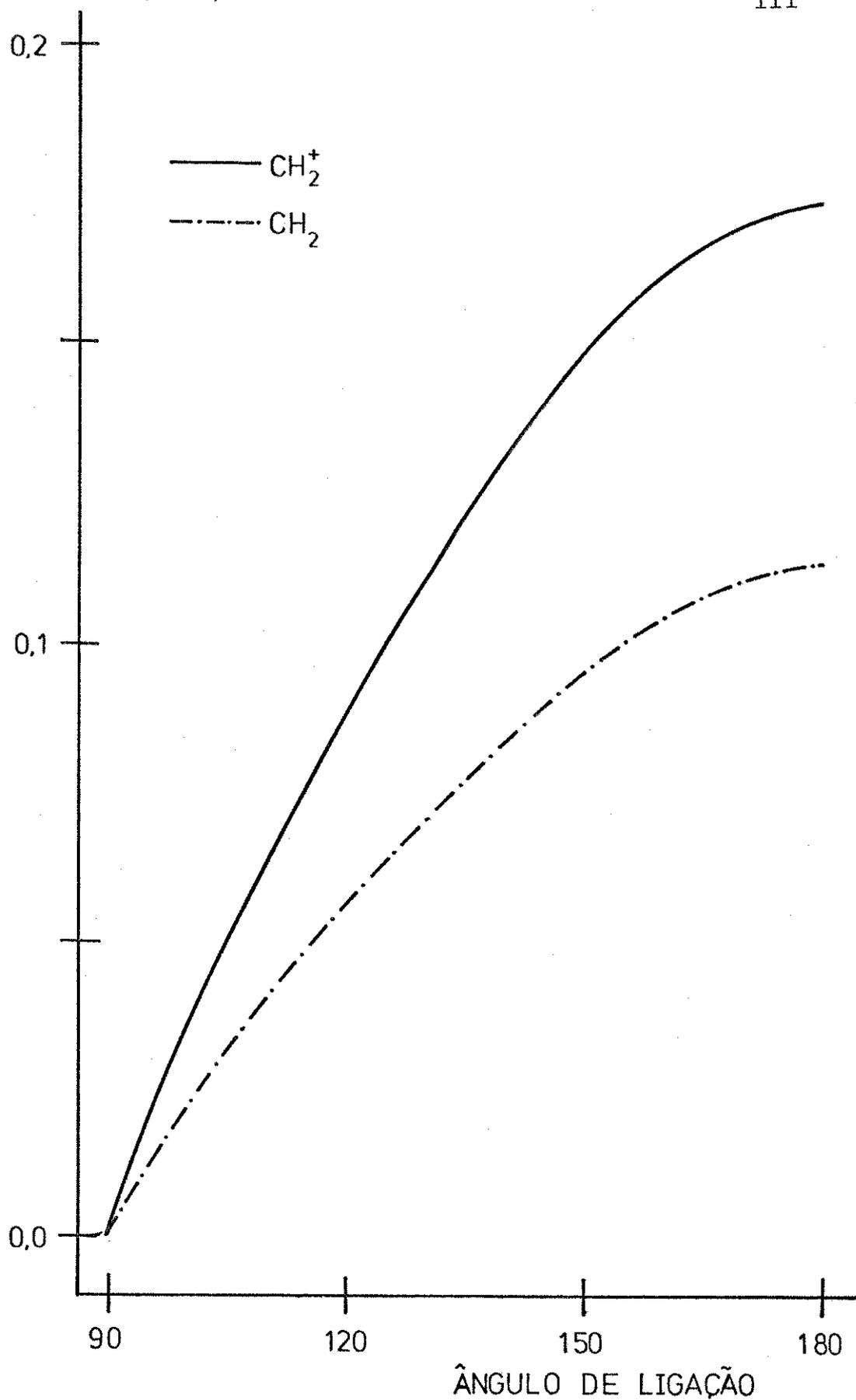


Fig. 3.28 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares  $3a_1$  das moléculas  $\text{CH}_2^+$  e  $\text{CH}_2$ .

te aumenta o número de interações eletrônicas levando todos os orbitais moleculares a diminuírem as respectivas energias cinéticas. Como podemos ver na fig.3.27 os orbitais  $2a_1$  que antes eram quase que inertes aos elétrons em  $3a_1$ , procuram agora evitar estes espalhando também seus elétrons pela molécula e conseqüentemente, diminuindo sua energia cinética. Observa-se também que o máximo de  $1b_2$  destaca-se para ângulos de ligação menores. Em função desta alteração de comportamento dos orbitais moleculares, vemos que o ângulo de ligação de  $CH_2$  diminui por que: o orbital  $3a_1$  diminui consideravelmente sua tendência ao máximo de energia cinética a  $180^\circ$ ;  $2a_1$  apresenta um aumento na tendência de diminuir o ângulo de ligação por aumentar consideravelmente sua tendência ao máximo a  $90^\circ$  e  $1b_2$  por deslocar seu máximo de energia cinética para ângulos menores do que em  $CH_2^+$ .

Este tipo de análise mostra-nos então, como podemos utilizar e compreender através das energias cinéticas dos orbitais moleculares, como se comportam os elétrons em uma molécula quando esta sofre a adição ou perda de um elétron. Se estivermos interessados em saber apenas qual ou quais orbitais moleculares são responsáveis pela geometria de uma determinada molécula poderemos verificar como se comportam as energias cinéticas dos orbitais moleculares nos diagramas de energia cinética qualitativos aplicando o princípio da máxima energia cinética. Entretanto, se necessitarmos de resultados mais seguros poderemos construir diagramas de energia cinética relativa. Por exemplo: para a molécula de  $H_2O$  o diagrama da fig.3.2 mostra que o máximo da energia cinética total a  $92^\circ$  (ângulo obtido teoricamente) depen

de, segundo a regra de máxima energia cinética, da colaboração dos orbitais  $2a_1$ ,  $1b_2$  e  $1b_1$  e que a ângulos menores do que  $92^\circ$ , o orbital  $3a_1$  começa a atuar mais efetivamente, diminuindo a energia cinética. Se reconstruirmos tal diagrama com energias cinéticas relativas, obteremos a fig. 3.29 que mostra que a tendência ao máximo de energia cinética a  $92^\circ$  é bastante dependente da contribuição de  $1b_2$ , sendo também significativa a colaboração de  $1b_1$ .  $2a_1$  altera muito pouco a energia cinética total, mas ajuda a fechar um pouco mais o ângulo de ligação. Desta forma, podemos escrever que em ordem decrescente de colaboração para curvar a molécula de  $H_2O$  estão os orbitais:  $1b_2$ ,  $1b_1$  e  $2a_1$ . Sendo  $3a_1$  o orbital que procura aumentar o ângulo de ligação, conseguindo neste caso, manter um equilíbrio geométrico a  $92^\circ$ .

Resumidamente, podemos dizer que os diagramas de energia cinética, mostram-nos através do princípio da máxima energia cinética orbital, que é consequência direta do teorema virial, quais orbitais moleculares são responsáveis pela maximização da energia cinética total, fato que não pode ser considerado até o momento para quase todos os métodos existentes que se aplicam a finalidade de determinar quantitativamente as "energias dos orbitais moleculares". Mostramos também que a utilização de medidas relativas de energia cinética, possibilitam avaliar em que extensão certos orbitais moleculares conseguem interferir na determinação da geometria molecular em certas ocasiões e em outras não.

Pudemos considerar ainda que os orbitais  $1b_2$  e  $2a_1$

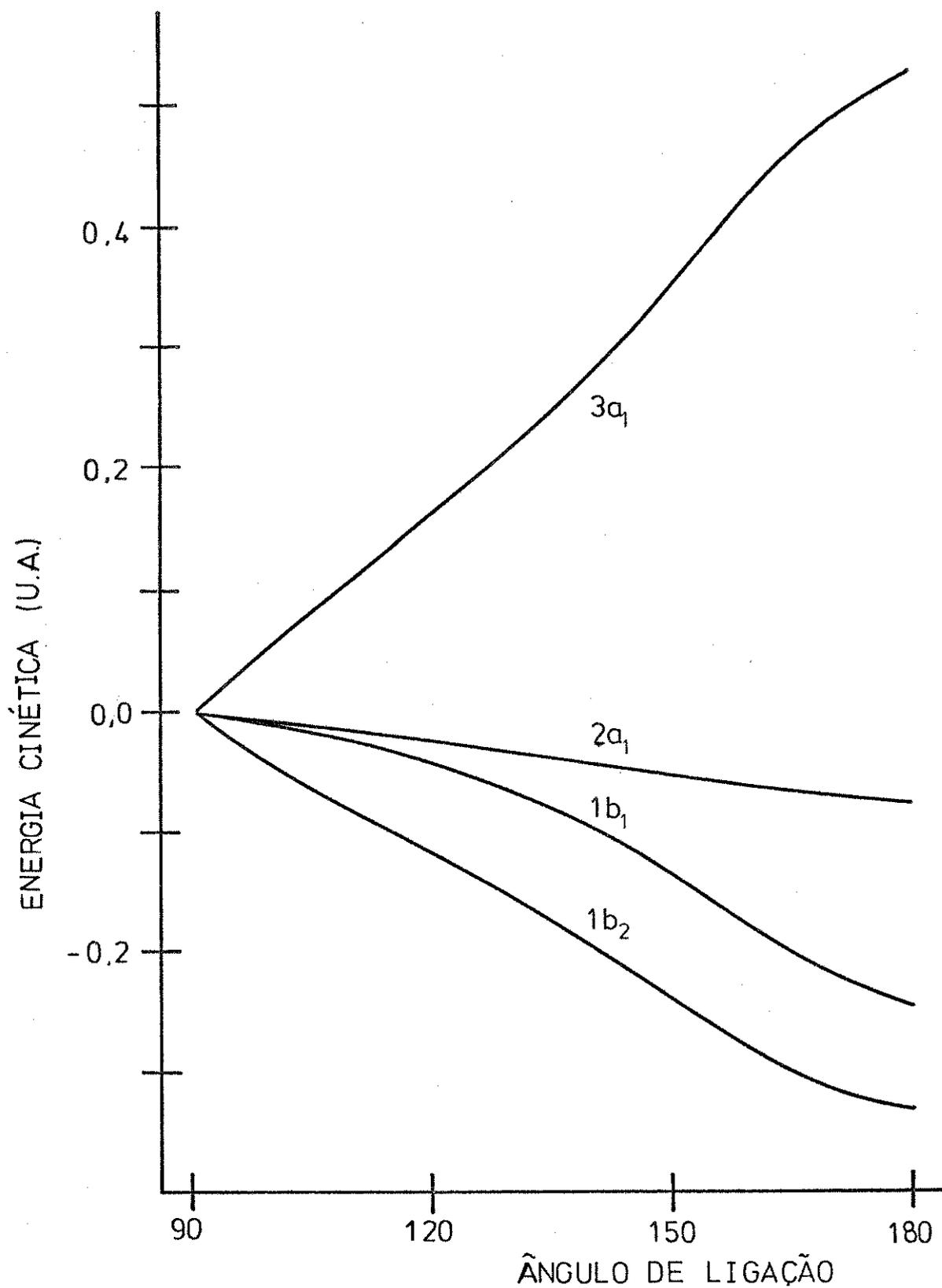


Fig. 3.29 - Diagrama de energias cinéticas relativas dos orbitais moleculares da molécula de H<sub>2</sub>O.

possuem características de orbitais ligantes e que os orbitais  $3a_1$  e  $1b_1$  apresentam as características de orbitais não-ligantes (segundo a população de recobrimento de Mulliken os orbitais  $3a_1$  apresentam alguma característica ligante, portanto a consideração de que este orbital é não-ligante deve ser considerada como aproximação. Se isto fôr feito, podemos visualizar um elo entre a teoria dos orbitais moleculares e a teoria da repulsão do par eletrônico (VSEPR) que considera que os orbitais não-ligantes são os responsáveis pela geometria das moléculas. Observamos até agora que a presença de elétrons em  $3a_1$  altera consideravelmente o comportamento dos elétrons "ligantes", alterando a geometria molecular de linear para angular. Pudemos ver que os orbitais moleculares apresentavam então, uma diminuição na sua energia cinética e comentamos que isto seria consequência da tentativa dos elétrons diminuírem as interações eletrônicas espalhando-se mais pela molécula, fato que está condizente com o modelo VSEPR, que considera que a alteração da geometria molecular pelo aparecimento de elétrons não-ligantes se deve unicamente às interações entre estes e os elétrons ligantes.

### 3.5 Comparação das energias cinéticas dos orbitais moleculares com outras energias

Uma questão que surge naturalmente ao trabalharmos com uma entidade como a energia cinética dos orbitais moleculares é a de como esta grandeza se relaciona com outras medidas energéticas, como a energia canônica dos orbitais moleculares. Ruedenberg, em um de seus trabalhos <sup>(58)</sup>, procurou demonstrar a existência de uma relação aproximada entre as energias cinéticas e as energias dos orbitais moleculares e obteve a expressão:

$$\sum_i c_i \cdot t_i = -\frac{3}{2} \sum_i c_i \cdot \epsilon_i \quad (3.1)$$

onde:

$c_i$  corresponde ao número de ocupação do orbital molecular  $i$  ;

$t_i$  e  $\epsilon_i$  são as energias cinéticas e canônicas dos orbitais moleculares. Esta é uma igualdade simples e interessante, mas não nos permite chegar a uma relação direta entre  $t_i$  e  $\epsilon_i$

Construímos então, diagramas de correlação para todas as moléculas da Tab. 3.1 utilizando  $\epsilon_i(n, R, \theta)$  e observamos que estes eram muito semelhantes entre si. A fig. 3.30 mostra o diagrama de correlação para a molécula de  $H_2O$ .

A constância no comportamento qualitativo de  $\epsilon_i$  mostra-nos que sua natureza é bastante diferente de  $t_i$  que muda suas características em função do número atômico do átomo.

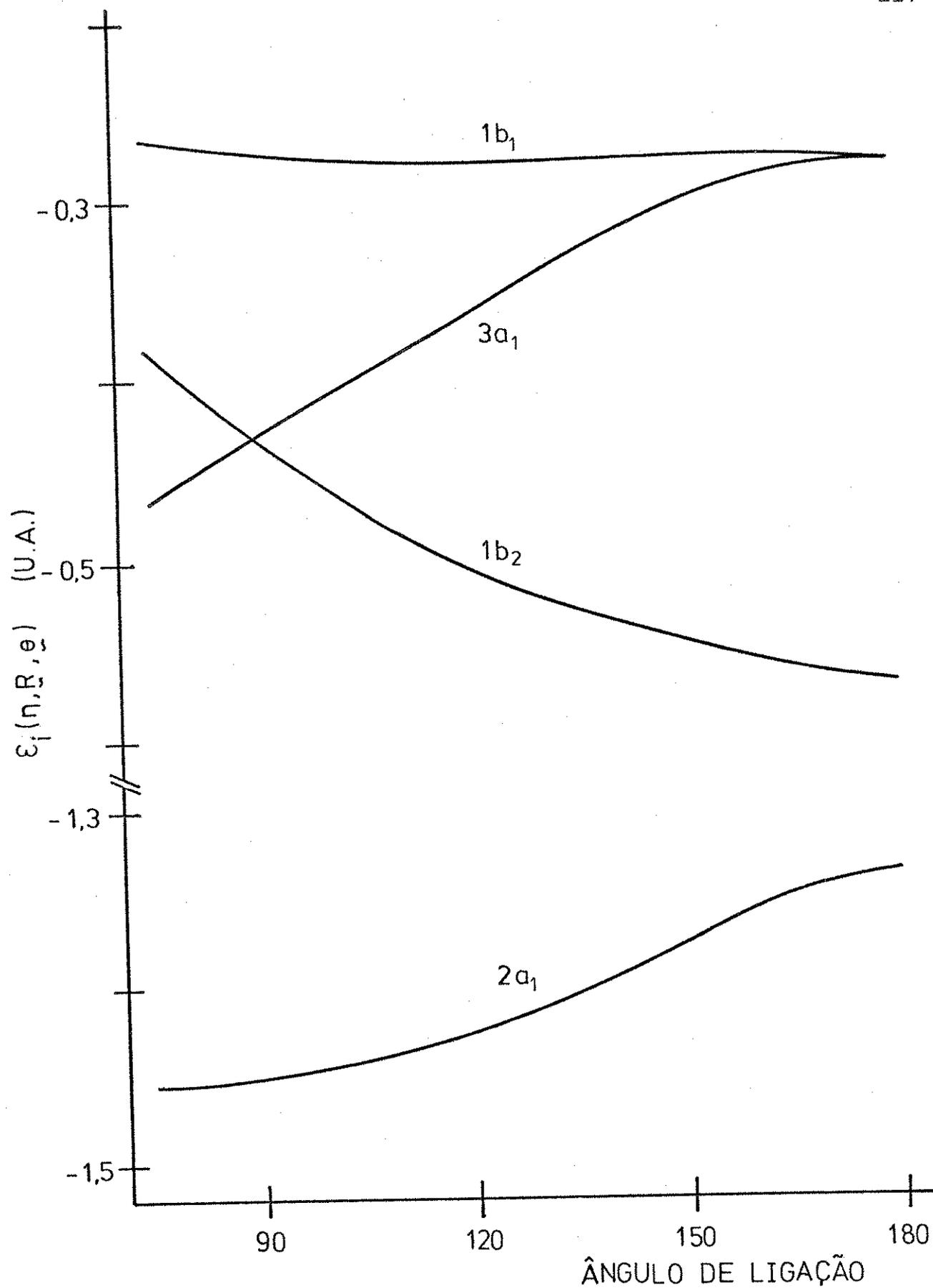


Fig. 3.30 - Diagrama de correlação das energias canônicas dos orbitais moleculares da molécula de H<sub>2</sub>O.

tomo central.

O comportamento da energia cinética, pelo que vimos até agora, parece bastante simples de se visualizar, ela aumenta quando a densidade eletrônica aumenta e vice-versa. Mas, devemos nos perguntar quais são as consequências de se concentrar ou expandir a nuvem eletrônica? Isto significa aumentar o módulo das repulsões eletrônicas e das atrações nucleares em caso de contração, ou o inverso em caso de expansão; e como as energias  $\epsilon_i$  dependem também das energias potenciais de atração e repulsão, podemos compreender que a natureza competitiva entre as energias cinéticas e potenciais, levarão  $\epsilon_i$  a assumir comportamentos que não necessariamente se assemelham aos observados por  $t_i$ . Por exemplo, a energia cinética do orbital  $2a_1$  da molécula de  $H_2O$  apresenta um máximo a  $90^\circ$  (fig. 3.2) pois ocorre neste ângulo uma maior concentração da nuvem eletrônica sobre o orbital atômico  $2s$  (segundo as subpopulações grosseiras da fig. 3.6). Entretanto, a energia canônica deste orbital molecular apresenta um mínimo de energia exatamente nesse ângulo. Pelo que foi considerado acima, devemos esperar que a contração da nuvem eletrônica sobre  $2s$  produza um aumento no módulo das energias potenciais de atração e de repulsão eletrônica. A energia  $\epsilon_i$  de  $2a_1$  apresenta um valor negativo e como as energias de atração nuclear são as únicas que possuem valores negativos, elas devem ter diminuído mais acentuadamente do que a energia cinética e as repulsões eletrônicas aumentaram; logo a competição entre estas três entidades recebeu maior colaboração das atrações nucleares que diminuiu a energia canônica do orbital molecular  $2a_1$ . E foi exatamente isto o

que ocorreu, como podemos observar na fig.3.31 . Portanto, não devemos ter grandes esperanças ao tentar procurar relacionar estas duas energias, pois a competição da energia cinética com as potenciais varia de orbital molecular para orbital molecular, o que faz com que o comportamento das energias canônicas sejam, em certos casos, diferentes das energias cinéticas  $t_i$ .

Um outro tipo de energia que poderia ser comparada com as energias cinéticas são as energias medianas, que até o momento sã foram aplicadas para o estudo da molécula de  $H_2O$  e  $F_2O$ .

A fig.3.32 mostra o diagrama de partição mediana e o diagrama do negativo da energia cinética para a molécula de  $H_2O$ . Podemos observar que o diagrama de energia mediana, apesar de ter sido construído através do método CNDO/2, apresenta muito boa concordância qualitativa com o obtido por método ab-initio (29), principalmente no que diz respeito a ordem dos níveis de energia e também a curvatura dos orbitais moleculares, com ligeira exceção do orbital  $3a_1$  que apresentava no diagrama original, um aumento contínuo de energia a medida que o ângulo de ligação diminuía. De uma maneira geral, os mínimos das energias medianas coincidem com os máximos de nosso diagrama de energia cinética, mostrando que os orbitais  $2a_1$ ,  $1b_2$  e  $1b_1$  são aqui também, as prováveis responsáveis pela geometria angular da molécula de  $H_2O$ . Mas, vamos verificar como se comportam tais energias em outra moléculas, o  $BH_2$ , por exemplo.

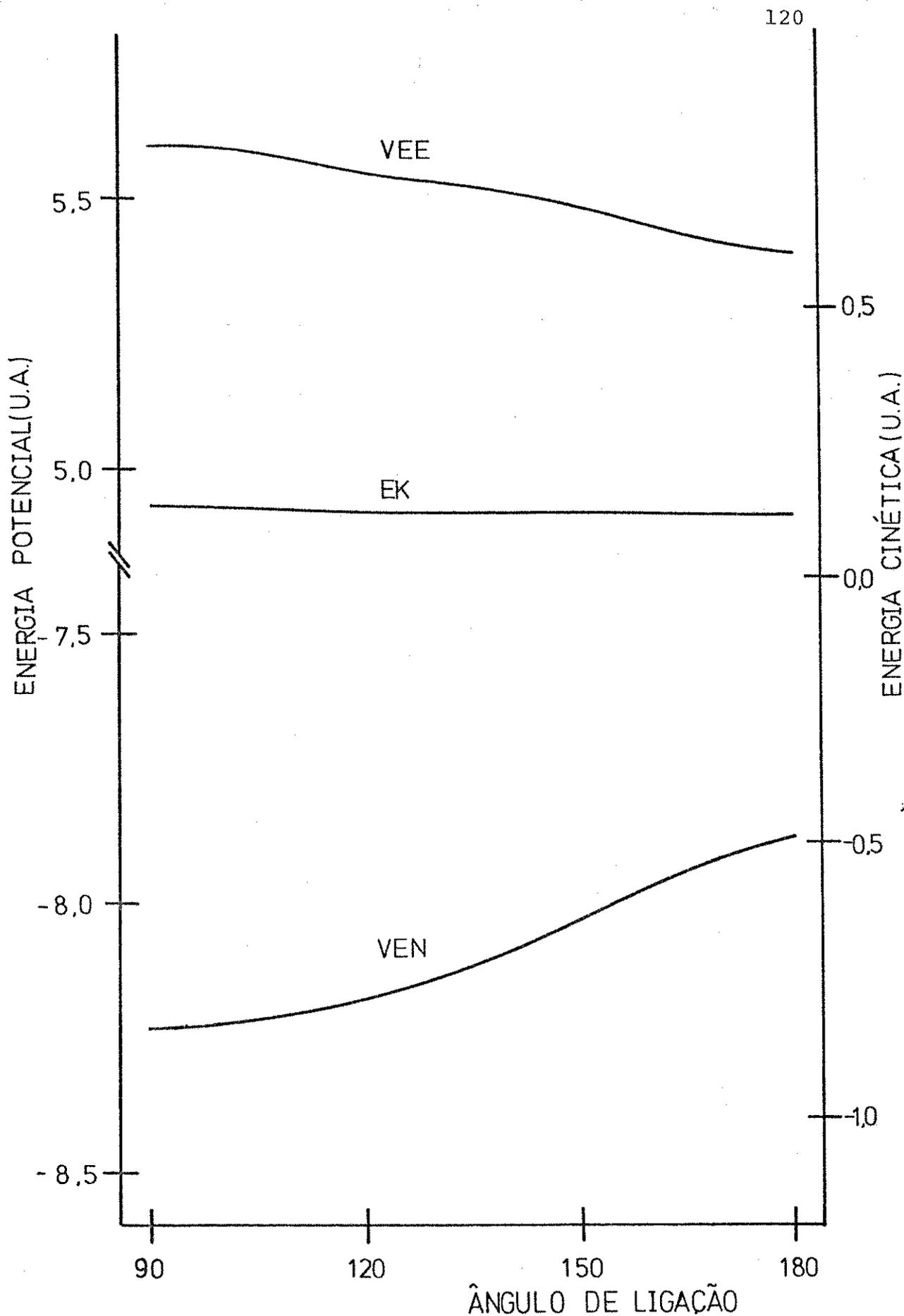
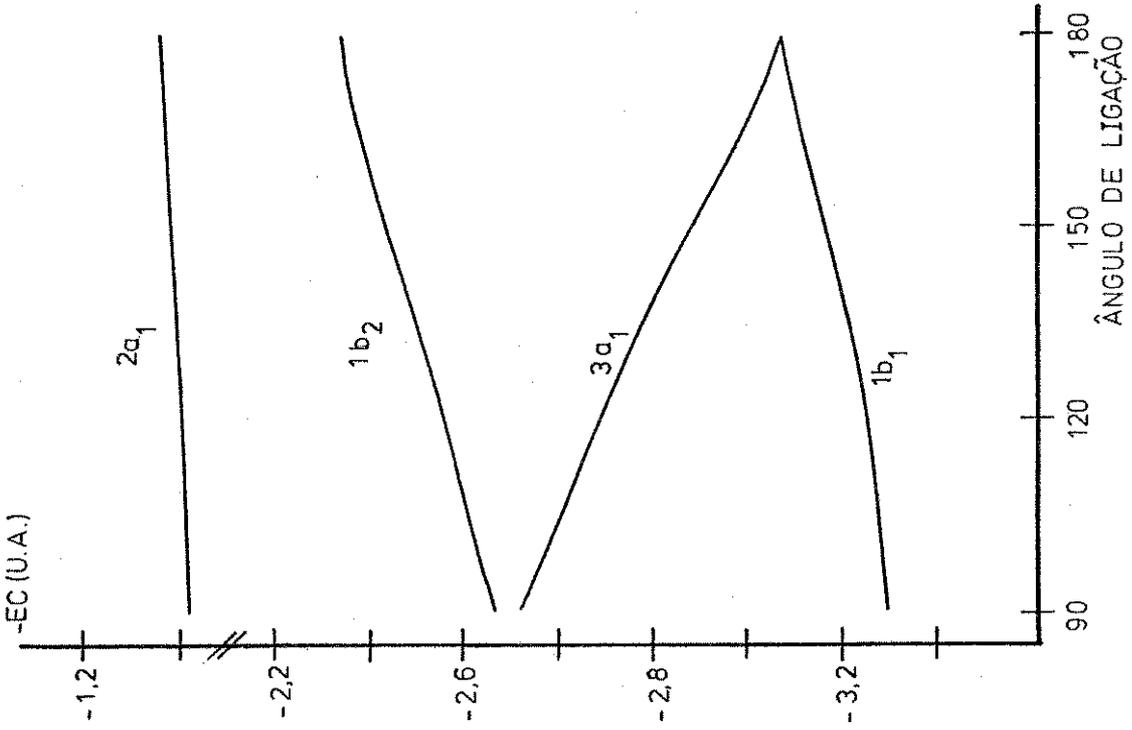
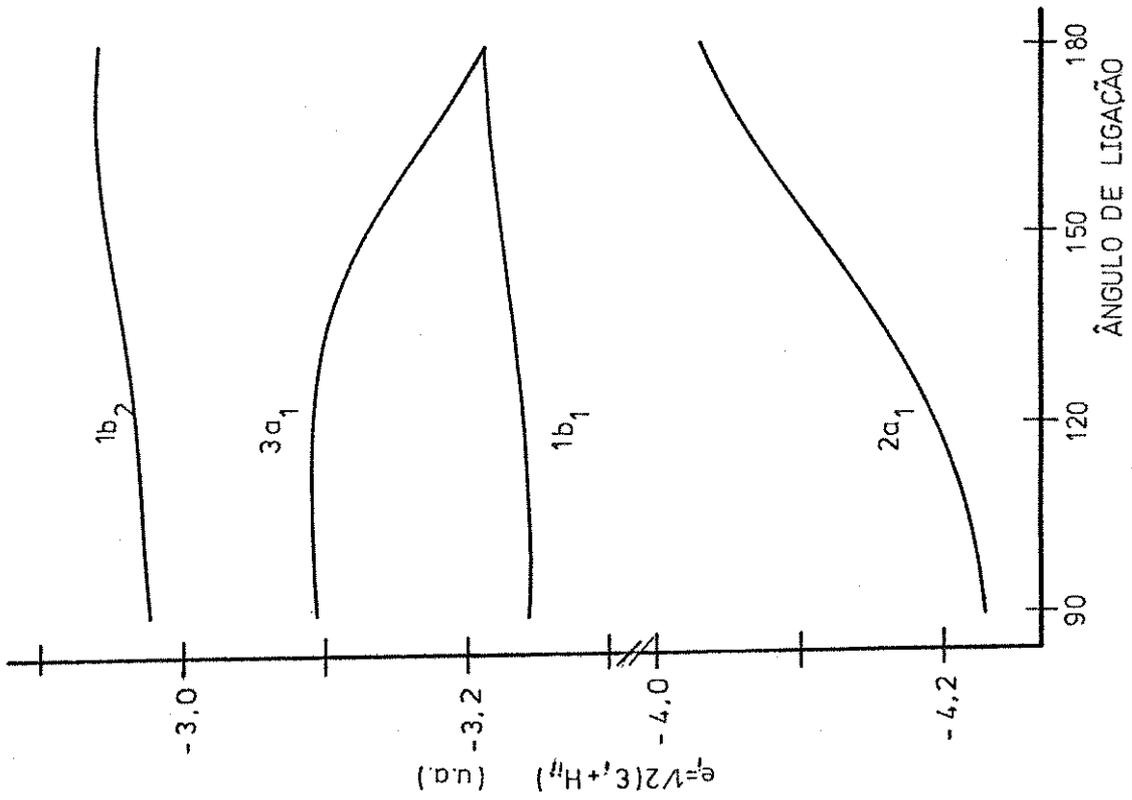


Fig. 3.31 - Comportamento das energias cinéticas (EK), de atração núcleo-elétron (VEN) e da repulsão elétron-elétron (VEE) do orbital molecular  $2a_1$  da molécula de  $H_2O$ .



**II**



**I**

Fig. 3.32 - Diagramas de correlação para molécula de H<sub>2</sub>O utilizando os métodos  
 I) partição mediana de energia, e  
 II) teorema virial.

A fig.3.33 apresenta os diagramas de energia mediana e o do negativo da energia cinética para  $BH_2$ . Notamos que a ordem dos níveis de energia no diagrama de energia mediana mudou assim como ocorreu com diagrama de energia cinética. Entretanto, observamos que o mínimo de energia mediana do orbital  $3a_1$ , não coincide mais com o máximo de energia cinética, o que nos faz abandonar a possibilidade de olhar ambos os diagramas como sendo governados por mesmos princípios. Uma coisa porém é indubitável: tanto os diagramas de energia cinética quanto o das energias medianas são extremamente sensíveis a natureza do átomo central, isto é, a carga nuclear  $Z_A$ , fato que não ocorre com  $\epsilon_i$ .

Se a semelhança com o diagrama de energia cinética desapareceu, a comparação deste com o diagrama de energias canônicas apresenta agora, qualitativamente as mesmas características. A relação:

$$\epsilon_i(n, \underline{R}, \underline{\theta}) - e_i(n, \underline{R}, \underline{\theta}) = \frac{1}{2} V_i(ee, n, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (3.3)$$

mostra que se as repulsões eletrônicas forem pequenas as energias canônicas deverão ser semelhantes às energias medianas e, caso contrário, a semelhança poderá desaparecer. Por intermédio das tabelas 3.7 e 3.8 podemos, então, compreender, através da magnitude de  $V_i(n, \underline{R}, \underline{\theta})$ , porque o diagrama de energia canônica é semelhante ao de partição mediana de energia para o  $BH_2$  e para a molécula de  $H_2O$ , não.

De uma maneira geral, podemos dizer que as três energias:  $t_i$ ,  $\epsilon_i$  e  $e_i$ , apresentam características pró-

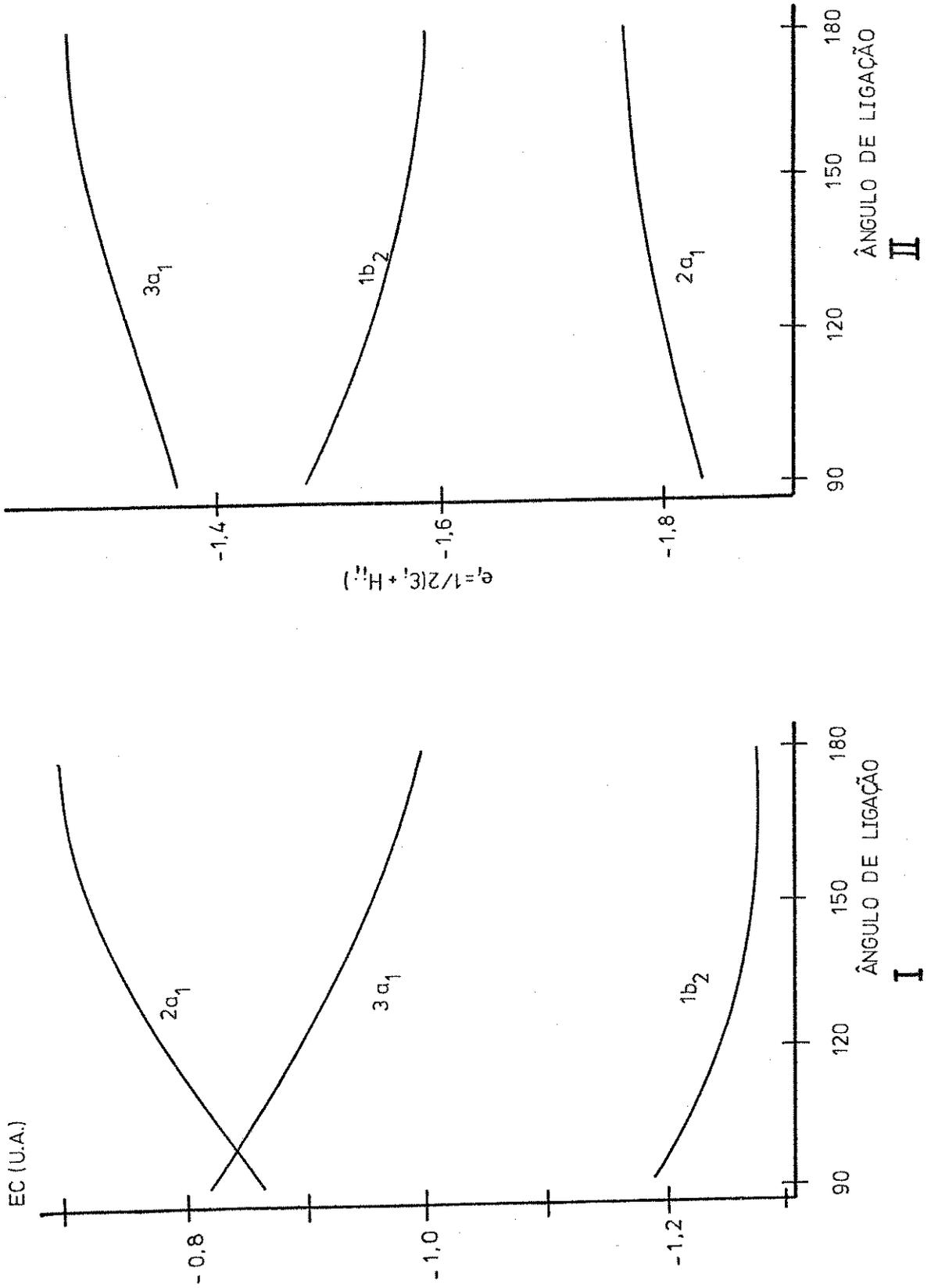


Fig. 3.33 - Diagramas de correlação para a molécula de BH<sub>2</sub> utilizando os métodos  
 I) teorema virial, e  
 II) partição mediana de energia

Tabela 3.7 Repulsões eletrônicas dos orbitais moleculares da molécula  $H_2O$  ( $V_i(ee, n, R, \theta)$ )

	$2a_1$	$1b_2$	$3a_1$	$1b_1$
90	5,5599	5,0907	5,3249	5,9342
120	5,5489	4,9236	5,4495	5,9177
150	5,4891	4,8014	5,6412	5,8909
180	5,3975	4,7384	5,8609	5,8609

Tabela 3.8 Repulsões eletrônicas dos orbitais moleculares da molécula  $BH_2$  ( $V_i(ee, n, R, \theta)$ )

	$2a_1$	$1b_2$	$3a_1$
90	1,8215	1,8189	1,8385
120	1,8028	1,7928	1,8425
150	1,7914	1,7797	1,8442
180	1,7848	1,7753	1,8444

prias e a tentativa de interpretá-las ou mesmo correlacioná-las não deve limitar-se apenas a comparações dos diagramas de correlação. Percebemos que este tipo de análise apresenta uma grande dose de especulação e acreditamos que talvez o aperfeiçoamento dos métodos de partição dos diversos tipos de energia existentes em cada orbital molecular poderá proporcionar alguma argumentação quantitativa razoável.

Dentre todos os modelos matemáticos, o que tem sido usado com mais frequência é o das energias canônicas dos orbitais moleculares. Dois são os fatores que podem explicar tal popularidade:

- 1) a semelhança dos diagramas obtidos com os formulados por Walsh, e
- 2) por intermédio do teorema de Koopmann é possível associar as energias canônicas com a energia de ionização dos orbitais moleculares (39).

As energias medianas, bem como as energias cinéticas, permanecem até o momento sem análogo experimental. Além do que não foram convenientemente analisadas por terem mostrado nos primeiros estudos, que seus diagramas de correlação não se assemelhavam aos de Walsh. Recentemente, Buenker e Peyerinhoff construíram um diagrama de correlação para a molécula de  $F_2O$  utilizando as energias medianas e observaram que todos os níveis de energia, sem exceção, apresentavam mínimo a ângulos muito pequenos, o que os levou a admitir que o sucesso da aplicação deste método na molécula de  $H_2O$  se de

ve ao fato das energias de repulsão nuclear não exerceram influência significativa na energia total com a mudança do ângulo de ligação. Este fato não pode, entretanto, ser estendido ao teorema virial uma vez que construímos o diagrama de energia cinética para  $F_2O$  (fig. 3.34) e observamos que as energias cinéticas dos orbitais moleculares comportam-se de uma maneira normal, isto é, aparecem orbitais com máximos e mínimos a  $180^\circ$  e a  $90^\circ$ . Mesmo o ângulo de ligação obtido para esta molécula ( $99,0^\circ$ ) encontra-se bem próximo do experimental ( $103,2^\circ$ )<sup>(48)</sup>, o que mostra que os diagramas de energia cinética podem se aplicados para sistemas com mais de um átomo pesado.

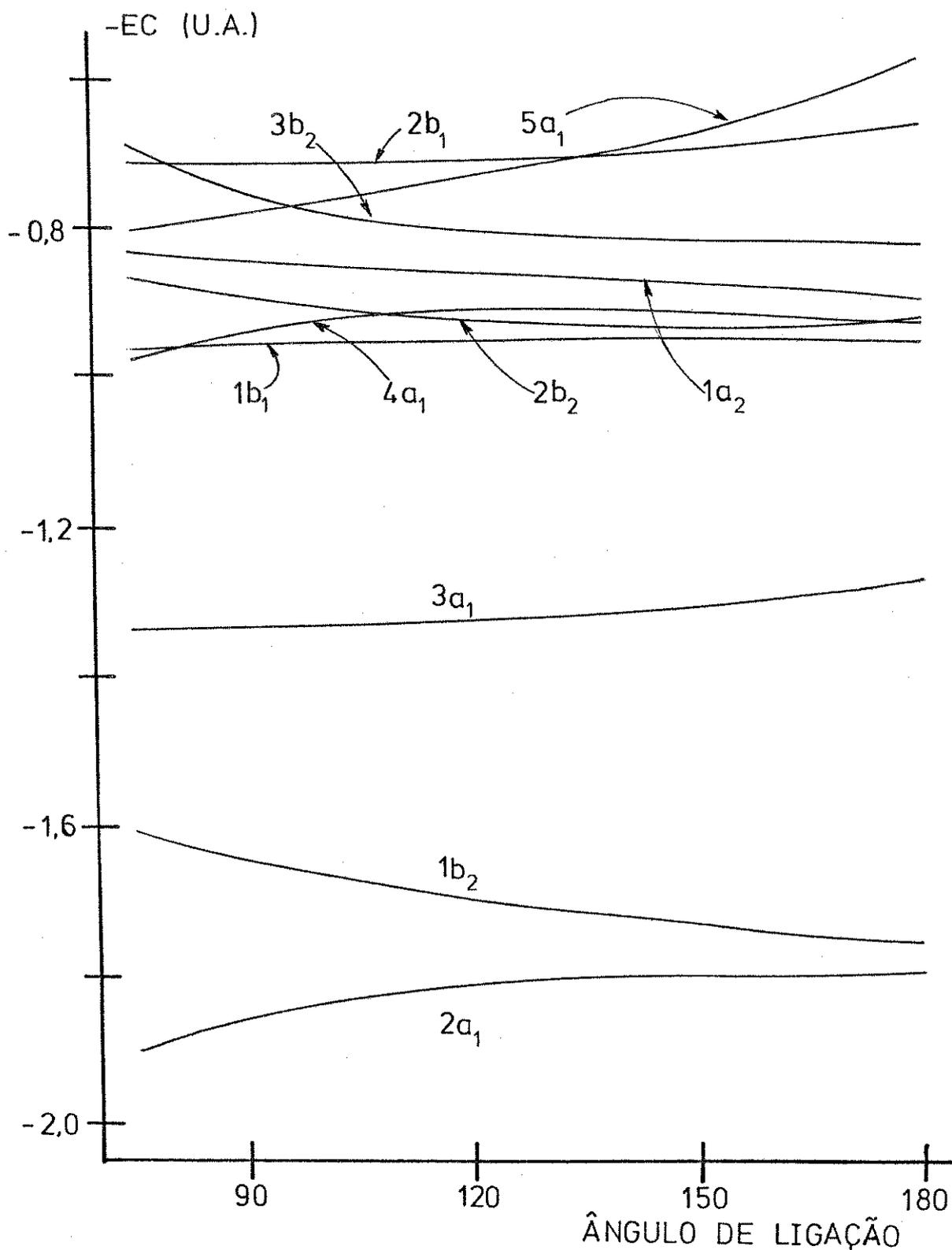


Fig. 3.34 - Diagrama de correlação do valor negativo das energias cinéticas dos orbitais moleculares para a molécula de  $F_2O$ .

*Procurar significa: ter uma meta.  
Mas achar significa: estar livre,  
abrir-se a tudo, não ter meta alguma.*

*H. Hesse (Sidarta)*



## 4. CONCLUSÃO

Procuramos analisar através do teorema virial, qual a viabilidade de se obter a geometria molecular através dos diagramas de correlação de energia cinética, além de tentar compreender a natureza das energias cinéticas dos orbitais moleculares utilizando-as para retirar maiores informações sobre os efeitos que produzem a geometria molecular.

Os resultados obtidos através de tais diagramas, para moléculas do tipo  $AH_2^Q$  ( $A =$  elementos da 2a. linha da tabela periódica e  $Q = 0, \pm 1$ ) apresentaram muito boa concordância com os obtidos experimentalmente. Os novos diagramas obtidos foram divididos em dois grupos: aqueles construídos para moléculas com átomo central,  $A$  possuindo número atômico menor do que seis e aqueles com o átomo central com número atômico maior do que seis. Através de método de partição da energia cinética dos orbitais moleculares, observamos que os orbitais  $2a_1$  e  $1b_2$ , apresentaram para o primeiro grupo de moléculas um comportamento que dependia e muito das componentes de energia cinética de recobrimento, enquanto que  $3a_1$  mantinha em destaque a colaboração mais acentuada do orbital atômico  $2p_z$ . Já as moléculas do segundo grupo, mostravam em todos os orbitais moleculares a predominância das energias cinéticas dos orbitais atômicos do átomo central. Por comparação, das energias cinéticas com as populações de Mulliken concluimos então, que o aumento da energia cinética dependia do aumento da densidade eletrônica. Entretanto, a ordem dos níveis de energia dependia também da magnitude das energias cinéticas dos orbitais atô

micos, de onde construímos qualitativamente os diagramas de energia cinética para as duas classes de moléculas.

Estabelecemos o critério de máxima energia cinética dos orbitais moleculares para verificar a viabilidade dos novos diagramas em explicar a geometria molecular conseguindo estabelecer quais orbitais moleculares são os responsáveis pela geometria molecular e também manter um paralelo com a teoria da repulsão do par eletrônico (VSEPR) mostrando quantitativamente como um elétron em um orbital molecular não-ligante atua sobre os orbitais ligantes, observando que os elétrons, para evitar as repulsões eletrônicas, procuram se espalhar mais sobre a molécula, perdendo energia cinética.

Comparamos as energias cinéticas com as energias canônicas e com as energias medianas dos orbitais moleculares e verificamos que apesar de algumas vezes tais diagramas mostrarem-se semelhantes a natureza de cada uma dessas energias, possuem características próprias e a dificuldade de compreender mais profundamente o comportamento das energias canônicas ou das energias medianas está no fato de que estas quantidades expressam fisicamente uma competição entre energia cinética e potencial, e esta competição aparentemente não obedece um comportamento lógico de onde possamos extrair um princípio geral.

Resumidamente, poderemos dizer que a aplicação do

teorema virial na construção dos diagramas de Walsh apresenta as seguintes vantagens:

1. mostra quais orbitais moleculares são responsáveis pela geometria das moléculas através do princípio de máxima energia cinética orbital;
2. inclui repulsões nucleares implicitamente nas energias cinéticas dos orbitais moleculares;
3. possibilita uma partição da energia total em termos das energias cinéticas dos orbitais moleculares;
4. os diagramas de energia cinética podem ser construídos qualitativamente através de regras muito simples;
5. A partição da energia cinética possibilita verificar muito facilmente se são os termos de energia cinética dos orbitais atômicos ou das ligações químicas, os responsáveis pelo máximo de energia cinética dos orbitais moleculares, permitindo comparação quase que direta com as populações de Mulliken;
6. determina a geometria correta para moléculas do tipo  $AH_2^0$  e nos casos testados com moléculas  $AB_2$ , mostrou resultados satisfatórios, mesmo utilizando-se funções de onda aproximadas.

É evidente que todos os métodos apresentam algumas limitações; no caso do teorema virial são:

1. não proporcionou, até o momento, um método simples para prever a geometria molecular. Estudos mais profundos serão necessários para estabelecer um critério para prever as geometrias;
2. não foi possível encontrar, até agora, uma relação entre as energias cinéticas dos orbitais moleculares com algum parâmetro que possa ser obtido experimentalmente.

## B I B L I O G R A F I A

- 1) MULLIKEN, R.S; Rev.Mod.Phys, 14, 204 (1942)
- 2) a. BERNHARD, R; Scientific Research, 19, 25 (1969)  
b. WALSH, A.D.; J. Chem.Soc., 2260 (1963) e artigos seguintes,
- 3) CASSIE, J; Nature (London), 131, 438 (1933)
- 4) PENNEY, W.G. and G.B.SUTHERLAND; Proc.Roy.Soc.Ser.A, 156, 654 (1936)
- 5) SIDGWICK, N.V. and H.M.POWELL; Proc.Roy.Soc.Ser.A, 176, 153 (1940)
- 6) KIMBALL, G.; J.Chem.Phys., 8, 188 (1940)
- 7) HEITLER, H. and F.LONDON; Z.Phys., 44, 455 (1927)
- 8) PAULING, L.; "The Nature of the Chemical Bond", New York: Cornell Univ. Press., 3rd.ed., 644 pp (1960)
- 9) MULLIKEN, R.S.; Pure Appl. Chem., 24, 203 (1970)
- 10) LEVINE, I.; "Quantum Chemistry", Allyn and Bacon, Inc. 2nd. (1974)
- 11) BERLIN, T.; J.Chem.Phys, 19, 208 (1951)
- 12) a. HELLMANN, H.; Z. Physik, 35, 180 (1933)  
b. PEIERLS, R.E.; "Quantum Theory of Solids", Clarendon Press, Oxford, 101 pp (1955)
- 13) FEINBERG, M.J., K.RUEDENBERG and E.L.MEHLER; "Advances in Quantum Chemistry", P.O.Löwdin,ed., Academic Press, 5, 27 pp (1970)
- 14) FEINBERG, M.J. and K.RUEDENBERG; J.Chem.Phys.,54, 1495 (1971)
- 15) CEULEMANS, A.; J.Chem.Phys., 75, 2276 (1981)
- 16) KUTZELNIGG, W.; Angew. Chem., 85, 551 (1973)
- 17) BADER, R.F.W. and H.J.T.PRESTON; Int. J. Q. Chem., 3, 327 (1969)
- 18) WILSON, C.W., Jr. and W.A.Goddard III; Chem.Phys. Letters, 5, 45 (1970)

- 19) WILSON, C.W., Jr. and W.A.GODDARD III; Theoret. Chim. Acta (Berl.), 26, 195 (1972)
- 20) GODDARD, W.A., III and C.W.WILSON JR.; Theoret. Chim. Acta (Berl.), 26, 211 (1972)
- 21) WULFMAN, C.E.; J.Chem.Phys., 31, 381 (1959)
- 22) WULFMAN, C.E., J.Chem.Phys., 33, 1567 (1960)
- 23) BINGEL, W.A.; "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology", P.O.Löwdin and B.Pullmann, Ed., Academic Press, New York, 191 pp (1964)
- 24) SATURNO, A.F.; Theor.Chim.Acta, 7, 273 (1967)
- 25) SCHMIDTKE, H.-H. and H.PREUSS; Z.Naturforsch.A, 16, 790 (1961)
- 26) SCHMIDTKE, H.-H.; Z.Naturforsch.A, 17, 121 (1962)
- 27) Schmidtke, H.-H.; Z.Naturforsch.A, 18, 496 (1963)
- 28) COULSON, C.A. and A.H.NEILSON; Discuss. Faraday Soc., 35, 71 (1963)
- 29) COULSON, C.A. and A.H.NEILSON; Discuss. Faraday Soc., 35, 217 (1963)
- 30) PETERS, D.; Trans Faraday Soc., 62, 1353 (1966)
- 31) PEYERIMHOFF, S.D., R.J.BUENKER, and L.C.ALLEN, J.Chem. Phys., 45, 734 (1966)
- 32) BUENKER, R.J., S.D.PEYERIMHOFF, L.C.ALLEN, and J.L. WHITTEN; J.Chem.Phys., 45, 2835 (1966)
- 33) BUENKER, R.J. and S.D.PEYERIMHOFF; J.Chem.Phys., 45, 3682 (1966)
- 34) PEYERIMHOFF, S.D. and R.J. BUENKER; J.Chem.Phys., 47, 1953 (1967)
- 35) LECLERC, J.C. and J.C. LORQUET; Theor.Chim.Acta, 6, 91 (1966)
- 36) ALLEN, L.C. and J.D.RUSSELL; J.Chem.Phys., 46, 1029 (1967)

- 37) DAVIDSON, E.R.; J.Chem.Phys., 57, 1999 (1972)
- 38) ELBERT, S.T., S.R.LANGHOFF, and E.R.DAVIDSON; J.Chem. Phys., 57, 2005 (1972)
- 39) BUENKER, R.J. and S.D.PEYERIMHOFF; Chem.Reviews, 74, 127 (1974)
- 40) COULSON, C.A. and B.M.DEB.; Int.J.Q.Chem., 5, 411 (1971)
- 41) NELANDER, B.; J.Chem.Phys., 51, 469 (1969)
- 42) PARR, R.G. and J.E.BROWN; J.Chem.Phys., 49, 4849 (1968)
- 43) TAKAHATA, Y. and R.G.PARR; J.Chem.Phys. Lett., 4, 109 (1969)
- 44) TAKAHATA, Y. and R.G.PARR; Bul.Chem.Soc. of Japan, 47, 1380 (1974)
- 45) ROOHTAAN, C.C.; J.Chem.Phys., 19, 1445 (1951)
- 46) LOWDIN, P.O.; J.Mol.Spect., 3, 46 (1959)
- 47) HIRSCHHAUSEN, H.van, D.F.ILTEN and E.ZEECK; Chem.Phys. Lett., 40, 80 (1976)
- 48) a. Table of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions; Chem.Soc.Spec.Publ. n<sup>o</sup> 18 (1965)  
b. DUNNING, T.H.; Jr.; R.M.PITZER, and S.AUNG; J.Chem. Phys., 57, 5044 (1972)
- 49) LEW, H. and I.HEIBER; J.Chem.Phys., 58, 1246 (1973)
- 50) SAKAI, H., S.YAMABA, T.YAMABA, and K.FUKUI; Chem.Phys. Lett., 25, 541 (1974)
- 51) DIXON, R.N.; Mol.Phys., 9, 357 (1965)
- 52) ZITTEL, P.F., G.B.ELLISON, S.V.O'NEIL, E.HERBST, W.C. LINEBERGER and W.P.REINHARDT; J.Am.Chem. Soc., 98, 107 (1966)
- 53) BEWS, J.R. and C.GLIDEWELL; Inorg.Chim.Acta, 39, 217 (1980)
- 54) CHU, S.Y., A.K.Q.SIV and E.F.HAYES; J.Am.Chem. Soc., 94, 2969 (1972)

- 55) HERZBERG, G. and K.W.C.JOHNS; J.Chem.Phys., 54, 2276  
(2271)
- 56) a. PEYERINHOFF, S.D., R.J.BUENKER, and L.C.ALLEN; J.  
Chem.Phys., 45, 734 (1966)
- b. JUNGEN, M.; Chem.Phys. Lett., 5, 241 (1970)
- 57) HERZBERG, G.and J.W.C.JOHNS; Proc.Roy.Soc.London,  
A298, 142 (1967)
- 58) RUEDENBERG, K.; J.Chem.Phys., 66, 375 (1977)