

# Estrutura Molecular

## o conceito fundamental da química

José Glauco Tostes

**A seção “Conceitos científicos em destaque” apresenta artigos que focalizam conceitos químicos ou de interesse direto dos químicos, visando a maior compreensão destes conceitos ou ainda sua compreensão mais crítica.**

**Como o próprio título enfatiza, este artigo apresenta uma abordagem sobre um conceito central em nossas aulas de química: a estrutura molecular. São apresentados os limites da mecânica clássica para a interpretação do conceito de estrutura molecular, o desenvolvimento desse conceito pela mecânica quântica e as controvérsias quanto à utilização desse modelo de modo puramente quântico.**

► estrutura molecular, mecânica quântica, interação molecular ◀

### 1880: Estrutura molecular

A ciência química, ao menos nos cem últimos anos, desenvolveu-se em torno de um grande e fundamental conceito unificador: a estrutura molecular. O químico vem, nesse mesmo período, identificando química com estrutura molecular. O químico é como que um profissional das moléculas, e quando ‘pensa’ nelas ele tem como objeto um arranjo tridimensional muito bem definido dos átomos que constituem cada molécula em particular no espaço. Exemplo: o arranjo planar e angular de dois hidrogênios e um oxigênio na água e o arranjo tetraédrico dos quatro hidrogênios em torno do carbono no metano etc.

Não é difícil entendermos o porquê desse caráter fundamental do conceito de estrutura molecular para o químico. Tomemos inicialmente os átomos. Eles são em um número um pouco superior a cem (ver a tabela periódica). Apenas pouco mais de cem. E o número de moléculas conhecidas hoje? Cerca de dez milhões. Não seria possível uma mesma ciência, um mesmo tratamento científico desses dez milhões de unidades sem um conceito ou modelo unificador de suas

estruturas e propriedades físicas. Esse conceito reside justamente em descrever cada molécula como um arranjo tridimensional específico a partir de cerca de apenas cem tipos de ‘blocos básicos’: os átomos.

Evidentemente os químicos precisavam, antes de tudo, entender bem a estrutura e as propriedades de cada um desses cerca de cem tipos de tijolos atômicos. Depois, precisaram responder a uma questão fundamental — e é dela que trata o presente texto — sobre cada arquitetura molecular: por que uma dada molécula (como a

da água) tem exatamente uma geometria específica e não qualquer outro arranjo espacial de seus átomos constituintes? A partir dessa resposta, os químicos concluíram que nesse arranjo ou geometria privilegiada de cada molécula, os átomos constituintes permanecem praticamente sem deformações em relação a sua estrutura original quando ainda não ligados.

Apesar de todos os avanços da química teórica, é exatamente isso que permite ao químico, essencialmente, manter o modelo tradicional da estrutura molecular como arranjo tridimensional dos átomos constituintes. É importante acrescentar que essa mesma geometria privilegiada permanece praticamente inalterável mesmo quando, em fase condensada (fases líquida ou sólida), as moléculas se aproximam e interagem entre si de modo mais apreciável. Ou seja, o mesmo modelo de estrutura molecular é válido nos três estados da matéria. Essa notável ‘resistência’ da estrutura molecular quando em fase condensada não será abordada no presente texto.

### Mecânicas

As respostas às questões acima envolvem o que podemos denominar ‘teoria padrão’ dos 300 últimos anos da história das ciências naturais: a descrição dos fenômenos em termos de modelos mecânicos, a começar pela mecânica clássica ou newtoniana.

Como acontece com todas as mecânicas, a mecânica clássica começa com uma equação fundamental e geral: a ‘equação do movimento’, cuja forma mais adequada é  $E = T + V$  (energia total do sistema, que vamos admitir constante, é igual à soma das energias cinética e potencial das partículas do sistema). Para um dado sistema de  $n$  partículas que interagem entre si sob um dado

**Não seria possível um mesmo tratamento científico dos dez milhões de moléculas atualmente conhecidas sem um conceito ou modelo unificador de suas estruturas e propriedades físicas**

potencial (por exemplo: potencial gravitacional, potencial eletrostático de Coulomb etc.), podemos prever no tempo todas as outras configurações subseqüentes, se fornecermos uma configuração ou arranjo espacial dessas partículas com as velocidades iniciais de cada uma delas. Essa é a solução da equação do movimento: a descrição espaço-temporal das partículas do sistema.

Infelizmente, essa mecânica mostrou-se incapaz de responder sequer à questão central acima formulada por volta de 1880: por que uma molécula tem uma dada geometria privilegiada e não qualquer outra?

Do ponto de vista de uma descrição mecânica em termos de energia, isso equivale a perguntar sobre a estabilidade molecular: por que há uma geometria molecular particularmente estável, ou seja, com uma energia total notavelmente baixa em relação a todos os outros arranjos espaciais possíveis? Foi preciso uma nova mecânica — somente disponível em 1926 — para responder a essas e a outras questões acerca das propriedades físicas do mundo atômico-molecular. É a mecânica quântica.

Essa nova mecânica também parte de uma equação fundamental do 'movimento' que tem semelhança ao menos formal com a equação-mãe da mecânica newtoniana:  $E\Psi = T\Psi + V\Psi$ . É a equação de Schrödinger. A solução que objetivamos ao resolver essa equação agora consiste em obter a 'função de onda'  $\Psi$  do sistema (por exemplo, um átomo ou uma molécula). Essa função não mais fornece a evolução espaço-temporal das partículas do sistema, e aliás nem tem relação direta, ela mesma, com nenhum dado experimental. No entanto, é o principal instrumento para calcularmos (e daí testarmos em laboratório) valores de qualquer variável fisicamente significativa desse mesmo sistema. Por isso,  $\Psi$  é também denominada 'descrição completa do sistema'.

## 1930: Estrutura molecular e mecânica quântica

Por volta de 1927, essa nova mecânica começou a ser aplicada com sucesso para descrever as estruturas de átomos e moléculas. No caso de átomos, tem-se a estrutura de camadas eletrônicas, com cada elétron

aproximadamente descrito por uma função de onda própria, ou seja, um 'orbital atômico'. A função completa  $\Psi$  para o sistema de  $n$  elétrons é então obtida (em termos bastante simplificados) pelo produto dos  $n$  orbitais atômicos. Temos então as famosas 'configurações eletrônicas' de cada átomo na tabela

periódica (átomo de hidrogênio,  $1s$ ; átomo de hélio,  $1s^2$ ; átomo de lítio,  $1s^2 2s$  etc., onde  $1s$ ,  $2s$  etc. são funções que descrevem espacialmente os orbitais, que diferem entre si em tamanho e forma).

Já no caso de moléculas, a solução da equação de Schrödinger correspondente era tão complexa e demorada que foi necessária uma aproximação na própria equação para que resultados exeqüíveis pudessem ser alcançados.

Essa aproximação, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, de 1927, baseou-se na enorme disparidade mássica entre elétrons e núcleos: estes últimos possuem massas no mínimo duas mil vezes maiores que a de cada elétron (essa disparidade vale para o hidrogênio; já para o lítio, por exemplo, a relação entre a massa dos elétrons e do núcleo é ainda maior: 1:14 000). Com isso, pode-se desdobrar o problema em duas partes, um correspondendo ao movimento eletrônico, outro ao movimento nuclear:

1. Primeiro, descreve-se o movimento quântico das 'velozes' partículas eletrônicas em torno dos núcleos relativamente bem mais 'pesados' e quase 'imóveis', tratados nesse caso

como partículas clássicas (isto é, podendo ser bem localizados e imobilizados ao mesmo tempo). Para cada arranjo nuclear  $R$  fixado ( $R$  é a distância internuclear em uma molécula diatômica, tomada aqui como referência), temos um padrão de probabilidade eletrônica. Esse padrão é convenientemente reinterpretado pelo químico no seu cotidiano como uma nuvem eletrostática de carga ('nuvem eletrônica').

2. Depois, descreve-se o movimento quântico dos núcleos no próprio campo (médio) de energia potencial fornecido pela 'nuvem eletrônica'. Tomando-se uma molécula diatômica, essa função de energia potencial nuclear  $U$  depende da distância internuclear  $R$ , isto é,  $U = U(R)$ . Esse campo de potencial eletrônico tem uma forma matemática tal que ele apresenta um mínimo agudo de energia (ou 'fundo de poço') em torno de uma dada geometria nuclear: a geometria ou configuração de equilíbrio, que é justamente a geometria privilegiada exibida pela molécula na natureza. Numa molécula diatômica, essa geometria de equilíbrio é dada pela distância internuclear  $R_{\text{equil}}$  entre os dois núcleos da molécula, que é mensurável experimentalmente. Pois bem, o campo  $U(R)$  permite a separação (aproximada) adicional do movimento dos núcleos em dois submovimentos: a) movimento rígido de rota-

**O modelo fundamental de estrutura molecular, tal como descrito pela Mecânica Quântica, prevê corretamente a geometria de equilíbrio experimental, bem como a forma e a estrutura experimental da nuvem eletrônica**

ção de todos os núcleos na geometria de equilíbrio  $R_{\text{equil}}$  — e b) movimento sincronizado ('coletivo') de pequenas vibrações (ou de pequenas amplitudes) de todos os núcleos em torno de suas

respectivas posições na geometria de equilíbrio  $R_{\text{equil}}$ . Finalmente, concluímos que a forma da 'nuvem eletrônica' privilegiada será aquela associada à distância de equilíbrio  $R_{\text{equil}}$ .

A partir das considerações energéticas que acabamos de tecer, temos que a energia total da molécula separa-se aproximadamente em três fragmentos, cada um correspondendo a um dos movimentos internos da molé-

cula conforme descritos anteriormente: a) o pedaço com quase 100 por cento da energia, a energia eletrônica  $E_{el}$ , calculada na geometria rígida  $R_{equil}$  do fundo do poço de potencial; b) a energia (quantizada) de vibração nuclear  $E_{vib}$  (cerca de 100 vezes menor que  $E_{el}$ ) e c) a energia (quantizada) do movimento rotacional nuclear  $E_{rot}$  (cerca de 100 vezes menor que  $E_{vib}$ ). Isto é, a energia total da molécula é  $E_{total} \cong E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$ . Essa é a fórmula fundamental de toda a abordagem quantomecânica da chamada 'espectroscopia molecular', que estuda a estrutura e propriedades moleculares por meio da interação entre radiação eletromagnética e moléculas.

Como foi apresentado, os núcleos 'enxergam' o movimento eletrônico médio como nós enxergamos as pás de um ventilador em movimento. Assim, podemos introduzir e utilizar aqui o

conceito de 'nuvem' ou densidade eletrônica de um modo mais fisicamente significativo. Essa densidade é obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico no campo dos 'núcleos fixos' (item a acima). Para cada valor fornecido de  $R$  obtemos uma densidade diferente. No entanto, como o movimento vibracional nuclear praticamente se restringe a pequeníssimos desvios em torno de suas respectivas posições de equilíbrio em  $R_{equil}$ , a densidade eletrônica fisicamente significativa é aquela obtida para essa mesma distância. Como a ordem de grandeza de  $R_{equil}$  em moléculas diatômicas é de um angstrom ( $10^{-8}$  cm), o desenho final da estrutura molecular (com dois núcleos idênticos), em termos de sua descrição quântica, é o de uma nuvem eletrônica na forma de um elipsóide de revolução de dimensões da ordem do angstrom, envolvendo os dois núcleos fixos localizados nos dois focos do elipsóide e separados pela distância ou geometria de equilíbrio  $R_{equil}$  (Fig. 1).

É esse portanto o modelo funda-

mental de estrutura molecular tal como descrito pela mecânica quântica. Ele prevê corretamente a geometria de equilíbrio experimental, bem como a forma e a estrutura experimental da nuvem eletrônica.

### 1980: Moléculas têm estrutura?

Assim, recuperamos através da mecânica quântica o conceito fundamental da química. Mas teremos recuperado o modelo de estrutura molecular de modo puramente quântico, sem nenhum artifício estranho a tal mecânica? Essa inter-rogação foi levantada pelo físico-químico inglês Woolley no final da década de 70. Woolley argumenta que, ao contrário do que se pensa atualmente, a resposta é 'não'. Dentro do tratamento matemático acima mencionado de separação de movi-

**O conceito de estrutura molecular não emergiria como uma propriedade intrínseca das moléculas individuais — ao contrário do que pensa a quase totalidade da comunidade química —, mas sim como resultante de interações intermoleculares**

mentos eletrônico e nuclear (aproximação de Born-Oppenheimer — BO), o próprio conceito físico de estrutura molecular é introduzido sutilmente (mas conscientemente, por Born e Oppenheimer). Assim, o conceito fundamental da química não surgiria ao final de um tratamento quântico pretensamente restrito apenas a golpes de uma técnica matemática aproximativa. O conceito básico de toda a química, tal como a conhecemos, só foi recuperado ao final do tratamento quântico de Born-Oppenheimer porque ele simplesmente foi introduzido *ad hoc* — como um conceito geométrico de núcleos fixos da mecânica clássica — no início daquele próprio tratamento matemático. Isso evidencia a enorme 'resistência' do conceito químico — ainda clássico, não quântico — de estrutura molecular dentro da nova mecânica. Em outras palavras, continua Woolley, se resolvermos a equação molecular completa de Schrödinger — sem separação alguma em seus movimentos internos —, a previsão é de que a tradicional estrutura molecular da Fig.

1 estaria totalmente ausente da função de onda molecular exata. Mas se a estrutura molecular é uma propriedade que vem sendo medida em laboratório (difração de raios X etc.), como explicar de modo também puramente quântico tal resultado experimental?

Para responder a essa pergunta, Woolley dá, ao mesmo tempo, uma explicação para o sucesso da aproximação semiclassical de BO quanto as suas previsões estruturais, experimentalmente confirmadas. Para Woolley, a criatividade desses dois pioneiros da mecânica quântica foi terem construído um modelo não rigorosamente quântico de molécula isolada capaz de simular certas propriedades que em termos rigorosamente quânticos resultariam de interações entre um número imenso de moléculas, vale dizer, propriedades de meio ou de muitos corpos (*many body*). Assim, por exemplo, o metano ( $CH_4$ ) não 'teria' uma estrutura tetraédrica como normalmente nos é ensinado; tal estrutura tetraédrica somente emergiria mediante uma concentração ou aglomeração suficientemente grande de moléculas de metano, aglomeração essa que já seria alcançável em fase gasosa, desde que a pressão não seja excessivamente baixa. Com isso, responde-se também à pergunta final do último parágrafo: em termos rigorosamente quânticos, o conceito de estrutura molecular *não* emergiria, ainda segundo Woolley, como uma propriedade intrínseca das moléculas individuais — ao contrário do que pensa a quase totalidade da comunidade química —, mas sim como resultante de interações intermoleculares ou de interações entre moléculas e campos externos, o que seria extremamente difícil de se

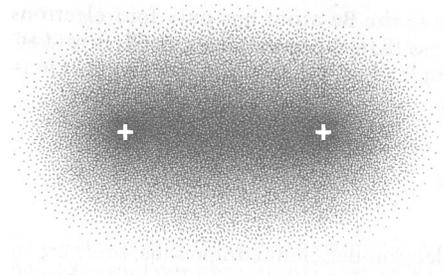


Figura 1: Densidade eletrônica típica de molécula diatômica homonuclear.

calcular *ab initio* ainda hoje.

Woolley aponta enfim para o futuro: com o avanço de técnicas de medidas moleculares estaríamos chegando a trabalhar no *limite da molécula isolada*, isto é, a trabalhar com estados quânticos moleculares estáveis no tempo (estados estacionários) e em fase gasosa em condições de extrema rarefação que praticamente eliminem interações intermoleculares. Nesse limite, se

acompanhássemos Woolley, teríamos atingido uma espécie de limite molecular de uma *mecânica sem química*, ou melhor, sem estrutura molecular.

Uma série de trabalhos no início dos anos 80 mostrou que tal posição tão radical de Woolley na verdade não se sustentava. Pelo menos em moléculas diatômicas — no limite da ‘molécula isolada’ —, podemos recuperar de modo *rigorosamente quântico*

o conceito fundamental tradicional de estrutura como aparece na Fig. 1. Em sistemas poliatômicos, porém, ao menos parte das reservas de Woolley devem ser levadas em conta, uma discussão que vai além dos objetivos do presente trabalho.

---

**José Glauco Ribeiro Tostes**, químico industrial pela UFRJ e doutor em química pela Unicamp, é chefe do laboratório de ciências químicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) de Campos, RJ.

## Para saber mais

Para introdução elementar ao conceito de estrutura molecular veja:

RUSSELL, J.B. *Química Geral*, 2. Ed. São Paulo: Makron Books, 1994. Principalmente capítulos 8 e 19.

Para considerações gerais relativamente simplificadas sobre o conceito de estrutura molecular e, em particular, sobre a questão levantada por Woolley, leia:

WEININGER, S. The molecular structure

conundrum: can classical chemistry be reduced to quantum chemistry, *J. Chemical Education*, v. 61, p. 939, 1984.

Para uma análise quanto-mecânica profunda do conceito de estrutura molecular (tendo em vista a análise crítica das posições de Woolley), leia:

CLAVERIE, P., DINER, S. The concept of molecular structure in quantum theory: Interpretation problems, *Israel J. Chem.*, v. 19, p. 54, 1980.

Para a recuperação rigorosamente quântica do conceito de estrutura molecular em moléculas diatômicas, leia: TOSTES, J.G.R. Molecular shape effects and quantum theory. *Theor. Chim. Acta (Ber.)*, v. 59, p. 229, 1981.

A descrição de qual modelo ensinar é feita pelo professor Chassot no artigo: CHASSOT, A.I. Sobre prováveis modelos de átomos, *Química Nova na Escola*, n. 3 maio, 1996, p. 3.