

# A Teoria da Ressonância Natural aplicada a Química Inorgânica: Estudo de Óxidos de Nitrogênio

Carlos E. V. de Moura\* (IC), Juan O. M. Herrera(PQ)

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química

E-mail: carlosevmoura@ufrj.br

Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A – sala 632 - CEP 21941-909 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro – RJ  
Palavras Chave: Química Inorgânica, Modelagem Molecular, Teoria da Ressonância Natural, Óxidos de Nitrogênio

## Introdução

A teoria da ressonância foi uma idéia proposta por Linus Pauling para se descrever sistemas químicos onde não se é possível selecionar uma única estrutura de Lewis como a que o melhor representa. Este conceito intuitivo foi amplamente difundido, especialmente para a química do carbono.

Com o surgimento da mecânica quântica, no início do século XX, a estrutura eletrônica passou a ser estudada sob a nova perspectiva de partículas com características ondulatórias. Entretanto, a correlação entre conceitos quânticos e clássicos passou a ser uma importante questão do estudo da química.

A Teoria da Ressonância Natural (NRT) nos permite determinar, variacionalmente, estruturas de ressonância e seus respectivos pesos na formação da deslocalização eletrônica de uma molécula.<sup>1</sup> Para isto, é realizada a expansão do operador de densidade reduzida de um elétron ( $\Gamma$ ) como um híbrido de ressonância de operadores de densidade:

$$\hat{\Gamma} = N \int \Psi(1,2,\dots,N) \Psi^*(1,2,\dots,N) d2\dots dN \approx \sum_{\alpha} w_{\alpha} \hat{\Gamma}_{\alpha}$$

A partir da escolha de uma função de onda do tipo orbital de ligação natural (NBO), derivada de funções de onda de qualquer nível quântico de teoria, como uma estrutura natural de Lewis idealizada, são construídas as demais estruturas de ressonância natural possíveis.

O objetivo deste trabalho é o estudo teórico de compostos inorgânicos simples, óxidos de nitrogênio ( $N_2O$ ,  $N_2O_2$ ,  $N_2O_2^{2-}$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ ), através da teoria de ressonância natural aplicada a estrutura eletrônica obtida por diferentes níveis de teoria quântica.

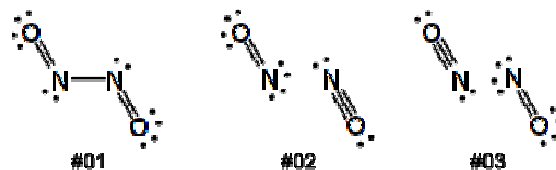
## Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados utilizando-se o software ORCA, para os cálculos de otimização de geometria, realizados a níveis de *ab initio* em RHF, MP2, CCSD(T) e a nível de teoria do funcional da densidade (DFT), onde foram selecionados funcionais do tipo B3LYP, PBE, PBE0, TPSS e TPSSh. O conjunto de funções de base utilizado foi Def2-TZVP. Através do pacote NBO 5.9 foram obtidos os orbitais do tipo NBO e do cálculo das estruturas NRT.

Um caso interessante estudado é o do composto  $N_2O_2$ , pois o mesmo, em sua forma neutra, não apresenta dados experimentais favoráveis a sua

existência, ao contrário do que ocorre com a espécie aniônica,  $N_2O_2^{2-}$ . (Figura 1 e Tabela 1).

**Figura 1.** Três estruturas de Ressonância de maiores pesos obtidas para o composto  $N_2O_2$ .



**Tabela 1.** Dados obtidos pelo método NRT aplicado ao composto  $N_2O_2$ .

Método	Funcional	Peso das Estruturas de Ressonância (%)		
		#01	#02	#03
DFT	B3LYP	77,59	10,54	10,54
	PBE	39,87	18,09	18,07
	PBE0	79,95	9,23	9,23
	TPSS	38,11	18,19	18,18
	TPSSh	45,68	17,11	17,08
RHF	RHF	89,86	3,86	3,86
	MP2	81,86	8,56	8,56
CCSD(T)	CCSD(T)	21,89	24,00	24,00

Pode-se observar que, para este caso, a estrutura #01 é a de maior participação para os métodos derivados de RHF. Para o método CCSD(T), a predominância é das estruturas #02 e #03, quimicamente idênticas. Isto é um indicativo da contribuição negativa da deslocalização na formação do composto neutro, que não é observada no caso do composto aniônico.

## Conclusões

A Teoria da Ressonância Natural se mostra uma ferramenta interessante ao se tentar associar conceitos da ressonância de Pauling aos modelos quânticos, mesmo para compostos inorgânicos.

Quanto ao estudo dos óxidos de nitrogênio, deve-se notar a forte influência do tipo de função de onda utilizada. Ainda assim, as estruturas obtidas e seus pesos nos permitem uma boa interpretação qualitativa intuitiva da deslocalização eletrônica e de sua participação na estabilidade molecular.

## Agradecimentos

À FAPERJ e ao CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup>Glendening, E.D.; Weinhold, F. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 2, 593-646.