

## A Evolução da Teoria dos Orbitais Moleculares: De Fundamento Revolucionário à Revisão Conceitual

### *The Evolution of Molecular Orbital Theory: From Revolutionary Foundation to Conceptual Reappraisal*

Rogério Custodio\*<sup>a</sup> 

<sup>a</sup> Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química, Campinas-SP, CEP  
13083-970, Brasil

\*E-mail: [rogerct@unicamp.br](mailto:rogerct@unicamp.br)

**Submissão:** 24 de Junho de 2025

**Aceite:** 6 de Dezembro de 2025

**Publicado online:** 11 de Dezembro de 2025

The Molecular Orbital Theory (MO theory), introduced by Robert S. Mulliken in 1928, laid the foundation for modern quantum chemistry by proposing that electrons in molecules occupy orbitals delocalized across the entire structure. This article revisits the conceptual basis of the traditional Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO-MO) approach, highlighting its historical relevance alongside intrinsic limitations, such as basis set dependence, imposed orthogonality, and the non-observable nature of canonical orbitals. While LCAO-based orbitals remain powerful interpretative tools, their physical interpretation requires caution and critical examination. The article concludes by reinforcing the importance of ongoing conceptual refinement, even in long-established quantum chemical frameworks.

**Keywords:** Molecular orbital theory; basis sets; delocalized orbitals; floating basis functions.

### 1. Introdução

Nas primeiras décadas do século XX, a equação de Schrödinger foi reconhecida como o ponto de partida fundamental para descrever sistemas atômicos e moleculares.<sup>1</sup> No entanto, a complexidade associada à sua solução exata em sistemas multieletônicos levou ao desenvolvimento de métodos aproximados e fortemente dependentes de estratégias numéricas. A maior parte dos esforços iniciais concentrava-se em resolver essa equação diferencial diretamente por aproximações variacionais ou por métodos iterativos, com foco em átomos ou moléculas muito simples.

Foi nesse contexto que Robert S. Mulliken, em 1928, publicou o artigo intitulado: “*The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I.*”<sup>2</sup> Nesta publicação, Mulliken introduziu os fundamentos do que viria a ser conhecido como a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), atribuindo números quânticos a elétrons em moléculas diatômicas e propondo a descrição das ligações químicas por meio da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO-MO, do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbitals*). Embora ideias preliminares sobre orbitais moleculares já tivessem sido consideradas por Friedrich Hund,<sup>3</sup> os avanços teóricos de Mulliken foram determinantes para estabelecer uma base matemática rigorosa. Trabalhos posteriores, como o de John Lennard-Jones<sup>4</sup> contribuíram significativamente para a formalização do método, especialmente no tratamento de moléculas diatômicas e na aplicação de simetrias e critérios energéticos.

A adoção da LCAO-MO como fundamento de diversos métodos *ab initio* e semiempíricos permitiu a construção de modelos interpretativos para a ligação química, estados excitados, espectroscopia e reatividade.<sup>5,6</sup> Um exemplo clássico é o teorema de Koopmans, que relaciona diretamente as energias dos orbitais moleculares ocupados às energias de ionização vertical observadas experimentalmente.<sup>7,8</sup> Essa relação aproximada tornou-se uma ferramenta valiosa para interpretar espectros de fotoionização e compreender a distribuição eletrônica em moléculas neutras e seus cátions correspondentes. O método Hartree–Fock e seus derivados também se consolidaram como ferramentas centrais na análise espectroscópica, permitindo a interpretação de transições entre orbitais e a atribuição de bandas nos espectros eletrônicos. Embora inicialmente formulada para moléculas, a estratégia da combinação linear de orbitais também foi ampliada para sistemas atômicos e sólidos cristalinos, integrando-se a métodos de bandas e modelos periódicos.<sup>9</sup>

Entre os primeiros avanços baseados nessa estrutura está o modelo de Hückel, desenvolvido na década de 1930 para descrever sistemas  $\pi$ -conjugados de forma simplificada, utilizando uma matriz empírica de interações entre orbitais atômicos do tipo  $p$ .<sup>10</sup> Embora o trabalho de

Hückel tenha recebido inicialmente pouca atenção, sua abordagem foi redescoberta e valorizada décadas depois, tornando-se um modelo fundamental na análise teórica da estrutura e reatividade de compostos orgânicos insaturados, especialmente hidrocarbonetos aromáticos.

Anos depois, Clemens C. J. Roothaan reformulou o método de Hartree-Fock em termos da combinação linear de orbitais atômicos, estruturando o que passou a ser conhecido como método Hartree-Fock-Roothaan.<sup>7</sup> Essa revisão viabilizou aplicações computacionais mais amplas por meio de técnicas algébricas, que se tornaram a base dos códigos de química quântica modernos.

É importante lembrar que Roothaan realizou sua tese de doutorado sob influência de Mulliken, com quem teve contato direto na Universidade de Chicago. Mulliken não apenas estimulou a abordagem orbital na descrição molecular, como também encorajou Roothaan a integrar os princípios do formalismo LCAO-MO aos métodos variacionais que vinham sendo aplicados à física atômica.<sup>11</sup> Essa convergência metodológica foi decisiva para a estruturação da química quântica computacional como campo científico. O formalismo LCAO-MO tornou-se, assim, um pilar da química quântica moderna, integrando-se também à aplicação da Teoria do Funcional da Densidade em que os orbitais de Kohn-Sham desempenham papel análogo na representação da densidade eletrônica.<sup>12-15</sup> É importante destacar que esses orbitais não correspondem a um modelo de partículas independentes. Suas energias, exceto a do orbital mais externo, não possuem interpretação física direta, devendo ser utilizadas apenas como ferramentas auxiliares para reproduzir a densidade eletrônica.

Nos primórdios da formulação da TOM, os orbitais atômicos utilizados como ponto de partida eram, idealmente, as soluções analíticas da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. No entanto, sua complexidade matemática tornava inviável a aplicação direta em sistemas moleculares com mais de dois átomos. Para contornar essas limitações, os métodos computacionais passaram a empregar funções matemáticas escolhidas por sua conveniência algébrica e eficiência numérica, como as funções tipo Slater (STOs, do inglês *Slater Type Orbitals*)<sup>16</sup> e, principalmente, as funções gaussianas (GTOs, do inglês *Gaussian Type Orbitals*),<sup>17-20</sup> que simplificam o tratamento das integrais necessárias para a realização dos cálculos. Essas funções passaram a ser denominadas funções de base, por analogia com as bases vetoriais utilizadas em espaços lineares.

Os orbitais moleculares obtidos por métodos computacionais são frequentemente chamados de orbitais canônicos. Embora sejam amplamente utilizados na interpretação de estruturas eletrônicas e visualizados como distribuições reais em livros-texto e programas gráficos, não correspondem a entidades físicas diretamente observáveis. Sua forma depende da escolha das funções de base e dos procedimentos matemáticos adotados no cálculo.<sup>21</sup> Eles devem ser interpretados como construções

matemáticas úteis para descrever e prever o comportamento eletrônico, mas não como representações objetivas da realidade física.<sup>22</sup>

O objetivo deste artigo é revisar alguns dos fundamentos da representação orbital, discutindo as origens históricas, bem como as limitações conceituais e matemáticas da abordagem tradicional baseada na combinação linear de orbitais atômicos. Ao revisitarmos a trajetória da TOM no contexto de um século de mecânica quântica, buscamos não apenas reconhecer sua importância histórica, mas também propor uma reflexão crítica e construtiva sobre sua evolução teórica.

## 2. A Teoria do Orbital Molecular

A formulação da mecânica quântica, a partir da equação de Schrödinger, estabeleceu a função de onda como a entidade central na descrição de sistemas eletrônicos. Essa função contém todas as informações acessíveis sobre o sistema. Dependendo da natureza do processo estudado, pode-se considerar uma função de onda dinâmica ou estacionária.<sup>23,24</sup> Em muitos casos, o interesse está restrito ao comportamento em condições de equilíbrio, para as quais se utilizam funções de onda estacionárias. Para um sistema com  $N$  elétrons, a função de onda total depende de  $3N$  coordenadas espaciais.

Outro elemento fundamental que deve compor a função de onda é o spin, uma propriedade quântica fundamental das partículas elementares, caracterizada por um número quântico associado ao operador de momento angular intrínseco. Esse grau de liberdade adicional manifesta-se macroscopicamente como um momento magnético, que, no caso do elétron, foi confirmado por experimentos como o de Stern-Gerlach.<sup>25</sup> O spin é responsável por distinguir duas grandes classes de partículas: fermions, que possuem spin fracionário, e bósons, com spin inteiro.<sup>1</sup>

Essa distinção tem implicações profundas no comportamento coletivo das partículas. O princípio da antissimetria estabelece que, ao se trocar as coordenadas de dois fermions idênticos, a função de onda total inverte o seu sinal. Para bósons, por outro lado, a função de onda permanece inalterada sob essa troca. Essa diferença leva à classificação das funções de onda como antissimétricas para fermions e simétricas para bósons.

Uma consequência direta desse comportamento é o princípio da exclusão de Pauli, que estabelece que dois fermions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico completo. Essa restrição é particularmente relevante em sistemas eletrônicos, pois os elétrons, sendo fermions, exigem que qualquer descrição quântica da estrutura eletrônica respeite essa simetria fundamental.

Uma das primeiras aproximações desenvolvidas para contornar a complexidade do problema de muitos elétrons foi proposta por Douglas R. Hartree, que sugeriu representar a função de onda total como o produto de

funções monoeletônicas. Matematicamente, se a função de onda total  $\Psi$  depende das coordenadas espaciais de todos os elétrons, ela pode ser escrita como:<sup>26-29</sup>

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) \quad (1)$$

sendo os números entre parênteses as coordenadas espaciais de cada elétron, e o índice  $i$  em  $\phi_i$  identifica o orbital ocupado pelo elétron correspondente. Como cada  $\phi_i$  depende apenas das coordenadas espaciais de um único elétron, essas funções são denominadas orbitais. Embora essa aproximação simplifique o tratamento do problema, ela não satisfaz a exigência de antissimetria imposta pelo princípio de exclusão de Pauli. Por exemplo, ao trocarmos as coordenadas de dois elétrons, como 1 e 2:

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) \rightarrow \Psi(2,1, \dots, N) = \phi_1(2) \phi_2(1) \dots \phi_N(N) \quad (2)$$

a função de onda resultante não troca de sinal, não podendo ser caracterizada como simétrica ou antissimétrica.

A exigência de antissimetria foi formalmente resolvida com a introdução do determinante de Slater,<sup>30</sup> uma construção matemática que garante automaticamente a mudança de sinal da função de onda total na troca de quaisquer dois férmons. Posteriormente, Vladimir Fock incorporou essa construção ao método de Hartree, dando origem ao formalismo conhecido como Hartree-Fock, que passou a constituir a base de muitos métodos *ab initio* modernos.<sup>26,31</sup> Para isso, é essencial que cada orbital inclua não apenas as coordenadas espaciais, mas também a variável de spin associada a cada elétron.

Embora a elaboração de uma função de onda eletrônica por meio dos métodos de Hartree ou Hartree-Fock seja relativamente viável para átomos, o mesmo não se aplica a sistemas moleculares. Foi justamente a tentativa de aproveitar orbitais atômicos para descrever moléculas que levou Robert S. Mulliken a propor a Teoria dos Orbitais Moleculares. Essa abordagem surgiu como uma alternativa à Teoria da Ligação de Valência,<sup>32</sup> propondo que os elétrons em uma molécula não pertencem a átomos individuais, mas ocupam orbitais estendidos por toda a estrutura molecular.<sup>22</sup> Tais orbitais são construídos como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO), o que permite uma descrição deslocalizada da densidade eletrônica. Matematicamente, um orbital molecular  $\phi$ , é representado como:

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (3)$$

em que  $\chi_{\mu}$  são as funções de base, também associadas a orbitais atômicos, e  $c_{i\mu}$  são coeficientes de combinação linear a serem determinados. Uma vez especificado o tipo e o número de funções de base, a determinação dos coeficientes é feita por meio da minimização da energia eletrônica total, segundo o princípio variacional. Esse procedimento leva à formulação de um sistema de equações,

conhecido como equação secular,<sup>22,33</sup> cuja solução fornece os coeficientes  $c_{i\mu}$  para cada orbital molecular. Impõe-se ainda que os orbitais resultantes sejam normalizados e ortogonais entre si, assegurando que representem estados eletrônicos distintos, com densidade total de probabilidade igual a 1. Essa condição é formalmente descrita no contexto do que se conhece como espaço de Hilbert, nos quais os orbitais moleculares são tratados como vetores em um espaço de funções. Assim como vetores em um espaço euclidiano, esses orbitais são linearmente independentes e formam uma base ortogonal e normalizada para a representação da função de onda eletrônica. É justamente dessa analogia que se origina o termo “função de base”, utilizado para descrever os elementos matemáticos que compõem a expansão dos orbitais moleculares.

O termo “equação secular” também possui especulações sobre origens históricas curiosas: uma das antigas interpretações sugere que tais equações seriam tão difíceis de resolver que demandariam “séculos”; outra, mais técnica, remete à semelhança formal com equações utilizadas na descrição de perturbações de movimentos planetários de longo prazo.

Didaticamente, a TOM é frequentemente introduzida em disciplinas de graduação por meio de modelos simplificados de moléculas diatômicas, nos quais orbitais atômicos se combinam dois a dois. Essa combinação dá origem a três tipos principais de orbitais moleculares: ligantes, antiligantes e não-ligantes. Orbitais ligantes surgem da sobreposição ou interferência construtiva, que resulta em aumento da densidade eletrônica entre os núcleos, promovendo estabilização da molécula. Orbitais antiligantes, por sua vez, decorrem da interferência destrutiva entre os orbitais atômicos, criando nós eletrônicos na região entre os núcleos e elevando a energia do sistema. Já os orbitais não-ligantes ocorrem quando um orbital atômico não encontra outro de simetria compatível para uma superposição eficaz, de modo que permanece energeticamente próximo ao seu estado isolado, sem contribuição significativa para a ligação química.

O grau de estabilização ou desestabilização associado a cada tipo de orbital depende essencialmente do recobrimento entre os orbitais atômicos: quanto maior a sobreposição entre os orbitais, maior será o caráter ligante ou antiligante e vice-versa. No entanto, esse critério, embora útil, não é suficiente para prever com precisão a ordem energética dos orbitais moleculares. Efeitos secundários, como interações de repulsão entre orbitais com simetria similar, o papel da interação *s-p* e o afastamento energético entre orbitais atômicos de diferentes elementos, podem alterar significativamente essa ordem, como evidenciado pelas inversões observadas nas séries homonucleares do segundo período da tabela periódica. Esses aspectos foram discutidos inicialmente por Mulliken<sup>34</sup> e sistematizados mais adiante por A. D. Walsh<sup>35-37</sup> na análise de diagramas energéticos e tendências periódicas em moléculas diatômicas e pequenas poliatômicas.

Essa descrição baseada em interferência é uma analogia útil e tem forte apelo pedagógico, pois permite visualizar os efeitos qualitativos da superposição de funções de onda. Contudo, nos cálculos reais, todas as combinações possíveis são consideradas simultaneamente, e a importância relativa de cada função de base é determinada automaticamente por critérios variacionais.

O modelo de combinação de orbitais dois-a-dois é útil como introdução, mas representa uma simplificação exagerada da realidade computacional. Em métodos modernos de estrutura eletrônica, todos os orbitais ou funções de base da molécula contribuem para a construção de cada orbital molecular. As interações relevantes não são pré-definidas, mas determinadas automaticamente durante o processo de busca de mínima energia, com base nos valores dos coeficientes obtidos. Muitas vezes, apenas alguns coeficientes têm magnitudes significativas, o que permite, a posteriori, interpretar interações dominantes como localizadas entre pares de átomos ou orbitais.

É essencial, portanto, que o ensino da TOM evolua de modelos reduzidos para uma visão mais abrangente, incorporando os fundamentos matemáticos da construção orbital e suas implicações conceituais. O modelo de Hückel,<sup>10,38</sup> aplicado a sistemas  $\pi$  conjugados, representa uma extensão didática útil da TOM para moléculas maiores, permitindo o tratamento qualitativo de ligações e níveis de energia com base em simetrias e conectividade. Vale a pena comentar que para sistemas aromáticos, a descrição clássica da ligação química baseia-se nas estruturas de ressonância propostas por Kekulé e Dewar, que refletem uma visão mais localizada da densidade eletrônica. Essa perspectiva também está incorporada nos métodos modernos de Ligação de Valência, os quais fornecem uma interpretação complementar e, em muitos aspectos, mais compatível com a intuição química para descrever aromaticidade e reatividade.<sup>39</sup> Porém, abordagens mais quantitativas da TOM em sistemas mais complexos, conjugados ou não, exigem o uso de recursos computacionais, pois envolvem a resolução de equações eletrônicas que não admitem solução analítica direta.<sup>22</sup> Ao compreender essa transição, o estudante pode reconhecer que os orbitais moleculares canônicos não correspondem a entidades físicas observáveis individualmente, mas sim a soluções matemáticas úteis, compatíveis com a densidade eletrônica total e com os princípios da mecânica quântica.

### 3. Limitações da Representação Orbital

Uma das principais limitações conceituais da Teoria dos Orbitais Moleculares está na dependência do conjunto de funções de base adotado: diferentes funções de base podem gerar orbitais com formas, localizações e simetrias bastante distintas, mesmo quando levam a densidades eletrônicas praticamente equivalentes.<sup>21</sup> Para ilustrar, não há qualquer exigência formal de que as funções de base estejam

centradas nos núcleos atômicos. Essas funções podem ser posicionadas em qualquer ponto do espaço molecular e possuir qualquer forma funcional, desde que permita a convergência da energia do sistema e satisfaça os postulados da mecânica quântica.<sup>23,24</sup> Funções de base com centros posicionados livremente e otimizados variacionalmente são conhecidas como funções flutuantes (*floating basis functions*).<sup>40</sup> Embora teoricamente atrativas por sua maior flexibilidade variacional, são raramente utilizadas na prática. O motivo principal está no seu alto custo computacional, pois a energia do sistema deve ser minimizada não apenas em relação aos coeficientes de expansão, mas também em relação à posição de cada centro de cada função de base. Essas funções de base adaptadas não são transferíveis: uma função ajustada para uma molécula específica não pode ser reutilizada em outra com geometria diferente, ao contrário das funções centradas nos núcleos atômicos, que, embora menos flexíveis, são reaproveitáveis em diversos contextos químicos. Por outro lado, funções de base flutuantes apresentam uma vantagem conceitual significativa: elas permitem que o sistema satisfaça as condições exigidas pelo teorema de Hellmann-Feynman.<sup>41,42</sup> De acordo com esse teorema, as forças que atuam sobre os núcleos podem ser determinadas diretamente a partir da distribuição da densidade eletrônica e das posições nucleares, sem necessidade de derivar os orbitais em relação às coordenadas atômicas. Em termos práticos, isso significa que as forças podem ser calculadas somente com base nas interações eletrostáticas núcleo-núcleo e elétron-núcleo, as únicas contribuições explicitamente necessárias.<sup>42</sup> As interações elétron-elétron, que representam a parte mais desafiadora dos cálculos de estrutura eletrônica, não precisam ser tratadas diretamente na obtenção das forças, pois seu efeito já está incorporado na densidade eletrônica variacionalmente otimizada. Essa propriedade confere às funções flutuantes uma fidelidade conceitual superior, ainda que seu uso seja limitado por questões de custo computacional e pela baixa transferibilidade entre diferentes sistemas moleculares.<sup>40</sup>

Um aspecto adicional a ser considerado na TOM diz respeito à deslocalização da densidade eletrônica associada aos orbitais. A concepção clássica de ligação química, inspirada nos modelos de Lewis, assume que os pares de elétrons estão localizados entre dois núcleos (ligações químicas) ou em um único núcleo (pares isolados). Essa visão contrasta com a descrição fornecida pela TOM, na qual os orbitais moleculares canônicos geralmente se estendem por toda a molécula, refletindo a natureza global da solução variacional. Essa característica, embora útil para descrever propriedades globais e fenômenos espectroscópicos, impõe limitações importantes na interpretação química de moléculas poliatômicas, pois a análise direta ligação a ligação torna-se inviável. Por essa razão, técnicas de localização orbital são frequentemente empregadas para gerar representações mais compatíveis com a intuição química, ainda que baseadas no mesmo estado eletrônico dos orbitais deslocalizados.

Como discutido anteriormente, a arbitrariedade na escolha das funções de base estende-se também à não unicidade dos orbitais canônicos: diferentes conjuntos ortonormais de orbitais ocupados, relacionados por transformações unitárias, produzem a mesma densidade eletrônica e energia total do sistema.<sup>43,44</sup> Consequentemente, a forma, a simetria e a localização dos orbitais não são propriedades físicas observáveis, mas construções auxiliares, moldadas por critérios matemáticos e interpretativos. A ortonormalização dos orbitais moleculares, que decorre da estrutura vetorial do espaço de Hilbert, embora útil do ponto de vista computacional e conceitual, não é exigida pela natureza. É possível, em princípio, descrever um mesmo estado eletrônico com orbitais não-ortogonais, desde que o formalismo da função de onda seja mantido de forma consistente.

Essa liberdade formal permite que um mesmo estado eletrônico seja representado por diferentes conjuntos de orbitais, inclusive por orbitais localizados. Técnicas como as transformações de Boys,<sup>45</sup> Foster-Boys<sup>46,47</sup> ou Pipek-Mezey<sup>48</sup> são amplamente utilizadas para gerar orbitais visualmente semelhantes aos da Teoria da Ligação de Valência (TLV), sem alterar a densidade eletrônica total. Apesar da semelhança visual, é fundamental ressaltar que a fundamentação conceitual é distinta: enquanto a TOM deriva de um tratamento variacional completo do sistema eletrônico, a TLV parte de sobreposições intuitivas entre orbitais atômicos parcialmente preservados na molécula. Além disso, os métodos modernos de *Valence Bond* (VB) garantem que a antissimetria da função de onda também seja rigorosamente satisfeita, independentemente do estado de spin total, assegurando consistência formal com os princípios da mecânica quântica.<sup>49</sup>

Assim, embora a TOM possa ser adaptada para produzir orbitais compatíveis com a intuição química, ela não deve ser confundida com uma extensão da TLV. Sua estrutura matemática e sua origem variacional global conferem à TOM uma generalidade e rigor distintos, ainda que, por meio de manipulações matemáticas, represente configurações localizadas. É importante mencionar que embora este trabalho esteja centrado na evolução da TOM, deve-se reconhecer que a Teoria da Ligação de Valência também passou por avanços significativos, com formulações modernas como o *Generalized Valence Bond* (GVB)<sup>50-52</sup> e o *Spin-Coupled Valence Bond* (SCVB),<sup>49</sup> entre outras abordagens, que oferecem descrições rigorosas e quantitativas da estrutura eletrônica. Uma análise detalhada da evolução dos métodos de ligação de valência também mereceria um estudo dedicado.

## 4. Conclusões

A Teoria dos Orbitais Moleculares foi, sem dúvida, uma das construções teóricas mais influentes na consolidação da química quântica ao longo do último século. Ao propor

a descrição das estruturas eletrônicas em termos de orbitais estendidos por toda a molécula, a TOM permitiu integrar elegância formal, poder preditivo e aplicabilidade computacional, moldando a forma como compreendemos a estrutura eletrônica de átomos e moléculas.

Contudo, como demonstrado neste artigo, a construção tradicional da TOM por meio da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) envolve decisões metodológicas que introduzem arbitrariedades interpretativas. A dependência das funções de base, a ortogonalidade imposta e a não unicidade dos orbitais canônicos levantam questões fundamentais sobre a sua natureza. Embora tais orbitais sejam ferramentas valiosas, sua interpretação literal deve ser feita com cautela.

Ao revisitarmos um século de desenvolvimento da mecânica quântica aplicada à estrutura eletrônica, este artigo buscou destacar a importância de manter um equilíbrio entre o pragmatismo computacional e o rigor conceitual. Mesmo as teorias mais estabelecidas podem, e devem, ser continuamente reavaliadas, em busca de maior fidelidade física, clareza matemática e aderência à realidade química.

## Agradecimentos

O autor agradece o apoio financeiro da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Centro de Engenharia e Ciências Computacionais, Processo 2013/08293-7 e Processo 2017/11485-6) e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Código de Financiamento 001).

## Referências Bibliográficas

1. Custodio, R.; Cem anos da revolução da mecânica quântica e seu impacto na Química. 2025. [\[Link\]](#)
2. Mulliken, R.; The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I. *Physical Review* **1928**, 32, 186. [\[Crossref\]](#)
3. Hund, F.; Zur Deutung der Molekelspektren. I. *Zeitschrift für Physik* **1927**, 40, 742. [\[Crossref\]](#)
4. Lennard-Jones, J. E.; The electronic structure of some diatomic molecules. *Transactions of the Faraday Society* **1929**, 25, 668. [\[Crossref\]](#)
5. Pople, J. A.; Nobel Lecture: Quantum chemical models. *Reviews of Modern Physics* **1999**, 71, 1267. [\[Crossref\]](#) <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1267>.
6. Schaefer, H. F.; Methylen: A Paradigm for Computational Quantum Chemistry. *Science* **1986**, 231, 1100. [\[Crossref\]](#)
7. Roothaan, C. C. J.; New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics* **1951**, 23, 69. [\[Crossref\]](#)
8. Koopmans, T.; Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, 1, 104. [\[Crossref\]](#)

9. Hoffmann, R.; How Chemistry and Physics Meet in the Solid State. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1987**, 26, 846. [\[Crossref\]](#)
10. Hückel, E.; Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. *Zeitschrift für Physik* **1931**, 70, 204. [\[Crossref\]](#)
11. Gavroglu, K.; Simões, A.; *Neither Physics nor Chemistry: A History of Quantum Chemistry* MIT Press: Cambridge, MA, 2011.
12. Parr, R. G.; Local Density Functional Theory of Atoms and Molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1979**, 76, 2522. [\[Crossref\]](#)
13. Parr, R. G.; Ghosh, S. K.; Thomas-Fermi theory for atomic systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1986**, 83, 3577. [\[Crossref\]](#)
14. Kohn, W.; D. Becke, A.; G. Parr, R.; Density Functional Theory of Electronic Structure. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 12974. [\[Crossref\]](#)
15. Morgan, N. H.; Custodio, R.; Teoria do Funcional de Densidade. *Química Nova* **1995**, 18, 44. [\[Crossref\]](#)
16. Slater, J. C.; Atomic Shielding Constants. *Physical Review* **1930**, 36, 57. [\[Crossref\]](#)
17. Boys, S. F.; Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1950**, 200, 542. [\[Crossref\]](#)
18. Boys, S. F.; Electronic wave functions II. A calculation for the ground state of the beryllium atom. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1950**, 201, 125. [\[Crossref\]](#)
19. O-ohata, K.; Taketa, H.; Huzinaga, S.; Gaussian Expansions of Atomic Orbitals. *Journal of the Physical Society of Japan* **1966**, 21, 2306. [\[Crossref\]](#)
20. Taketa, H.; Huzinaga, S.; O-ohata, K.; Gaussian-Expansion Methods for Molecular Integrals. *Journal of the Physical Society of Japan* **1966**, 21, 2313. [\[Crossref\]](#)
21. Morgan, N. H.; Custodio, R.; Funções de base: o ajuste variacional. *Revista Chemkeys* **2018**, 1. [\[Crossref\]](#)
22. Custodio, R.; Morgan, N. H.; Método LCAO. *Revista Chemkeys* **2018**, 1. [\[Crossref\]](#)
23. Custodio, R.; Gomes, A. S.; Martins, L. R.; Postulados da mecânica quântica. *Revista Chemkeys* **2018**, 1. [\[Crossref\]](#)
24. Custodio, R.; Revisitando os postulados da mecânica quântica. *Revista Chemkeys* **2023**, 5, e023004. [\[Crossref\]](#)
25. McQuarrie, D. A.; Simon, J. D.; *Physical Chemistry: A Molecular Approach* University Science Books: Sausalito, 1997.
26. Custodio, R.; Uma Forma Simplificada de Deduzir as Equações de Hartree e Hartree-Fock. *Química Nova* **2015**, 38, 995. [\[Crossref\]](#)
27. Hartree, D. R.; The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proceedings of Cambridge Philosophical Society* **1928**, 24, 111. [\[Crossref\]](#)
28. Hartree, D. R.; The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Proceedings of Cambridge Philosophical Society* **1928**, 24, 89. [\[Crossref\]](#)
29. do Monte, S. A.; Ventura, E.; A Importância do Método de Hartree no Ensino de Química Quântica. *Química Nova* **2011**, 34, 527. [\[Crossref\]](#)
30. Slater, J. C.; The theory of complex spectra. *Physical Review* **1929**, 34, 1293. [\[Crossref\]](#)
31. Fock, V.; Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik* **1930**, 61, 126. [\[Crossref\]](#)
32. Shaik, S. S.; Hiberty, P. C.; *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory* Wiley-Interscience: Hoboken, Nova Jersey, 2007.
33. Custodio, R.; Politi, J. R. dos S.; Segala, M.; Haiduke, R. L. A.; Cyrillo, M.; Quatro alternativas para resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. *Química Nova* **2002**, 25, 159. [\[Crossref\]](#)
34. Mulliken, R. S.; Electronic structures of polyatomic molecules and valence. II. general considerations. *Physical Review* **1932**, 41, 49. [\[Crossref\]](#)
35. Walsh, A. D.; The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part I.  $\text{AH}_2$  molecules. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 2260. [\[Crossref\]](#)
36. Walsh, A. D.; The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part II. Non-hydride  $\text{AB}_2$  and  $\text{BAC}$  molecules. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 2266. [\[Crossref\]](#)
37. Walsh, A. D.; The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part III.  $\text{HAB}$  and  $\text{HAAH}$  molecules. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 2288. [\[Crossref\]](#)
38. Hückel, E.; Zur Quantentheorie der Doppelbindung. *Zeitschrift für Physik* **1930**, 60, 423. [\[Crossref\]](#)
39. Cooper, D. L.; Gerratt, J.; Raimondi, M.; The electronic structure of the benzene molecule. *Nature* **1986**, 323, 699. [\[Crossref\]](#)
40. Helgaker, T.; Almlöf, J.; Molecular wave functions and properties calculated using floating Gaussian orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, 89, 4889. [\[Crossref\]](#)
41. Hurley, A. C.; The electrostatic calculation of molecular energies - I. Methods of calculating molecular energies. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1954**, 226, 170. [\[Crossref\]](#)
42. Levine, I.; *Quantum Chemistry*, 6th. ed, Prentice Hall: New Jersey, 2008.
43. Davidson, E. R.; Feller, D.; Basis set selection for molecular calculations. *Chemical Reviews* **1986**, 86, 681. [\[Crossref\]](#)
44. Nagy, B.; Jensen, F.; Em *Reviews in Computational Chemistry*; Parril, A. L.; Lipkowitz, K. B., orgs.; John Wiley & Sons: Nova Jersey, 2017, cap. 3.
45. Boys, S. F.; Construction of some molecular orbitals to be approximately invariant for changes from one molecule to another. *Reviews of Modern Physics* **1960**, 32, 296. [\[Crossref\]](#)
46. Høyvik, I.-M.; Jansik, B.; Jørgensen, P.; Orbital localization using fourth central moment minimization. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, 137, 224114. [\[Crossref\]](#)
47. Foster, J. M.; Boys, S. F.; Canonical Configurational Interaction Procedure. *Reviews of Modern Physics* **1960**, 32, 300. [\[Crossref\]](#)
48. Pipek, J.; Mezey, P. G.; A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of

- atomic orbital wave functions. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 4916. [[Crossref](#)]
49. Nascimento, M. A. C.; The nature of the chemical bond. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008**, *19*, 245. [[Crossref](#)]
50. Goddard, W. A.; Harding, L. B.; The description of chemical bonding from ab initio calculations. *Annual Review of Physical Chemistry* **1978**, *29*, 363. [[Crossref](#)]
51. Goddard, W. A.; Dunning, T. H.; Hunt, W. J.; Hay, P. J.; Generalized valence bond description of bonding in low-lying states of molecules. *Accounts of Chemical Research* **1973**, *6*, 368. [[Crossref](#)]
52. Faglioni, F.; Goddard, W. A.; GVB-RP: A reliable MCSCF wave function for large systems. *International Journal of Quantum Chemistry* **1999**, *73*, 1. [[Crossref](#)]