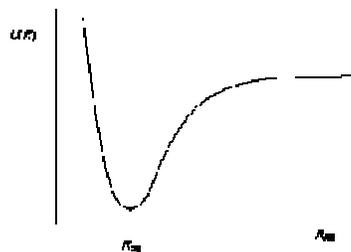


TOM-CLOA

A resolução da equação de Schrödinger para sistemas moleculares em que, para além das coordenadas posicionais de todos os electrões, temos de considerar as posições (móveis) de todos os núcleos, é impossível analiticamente e inviável numericamente para a quase totalidade das moléculas. Assim sendo torna-se necessário introduzir aproximações das quais começamos por destacar a de Born-Oppenheimer (1927) que nos permitirá desacoplar os movimentos nucleares e electrónicos separando o estudo da estrutura electrónica da molécula das vibrações nucleares. Dentro desta aproximação, justificada pela grande diferença de massas entre electrões e núcleos, considera-se que as velocidades relativas destes dois tipos de partículas são tão díspares que se pode considerar que os núcleos estão fixos ou, quanto muito, quando se movem os electrões conseguem instantaneamente adaptar a sua distribuição ao campo de potencial por estes criado. Dentro desta aproximação o operador Hamiltoniano (equivalente quântico da energia total) deixa de depender diferencialmente das coordenadas dos núcleos pelo que é possível obter uma função de onda electrónica que apenas parametricamente depende da geometria nuclear.

Na prática esta aproximação reduz o problema molecular a uma situação semelhante à dos átomos em que os electrões se movem num campo de potencial estático criado pelos núcleos. Obviamente que, neste caso, o campo não é esférico.

A energia computada com base na função de onda electrónica define o potencial em que o movimento nuclear se processa tendo para uma molécula diatómica a forma de uma curva de Morse. A solução, para o movimento nuclear em torno da distância de equilíbrio (zona harmónica), tem a forma $E=(n + \frac{1}{2}) h \nu$.

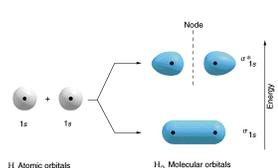


A equação de Schrödinger, simplificada com a aproximação de Born-Oppenheimer, é, mesmo assim, de resolução analítica impossível e torna-se necessário utilizar métodos numéricos que exigem o conhecimento prévio da forma matemática da solução. A abordagem tradicional envolve a expansão da solução exacta numa combinação linear de orbitais atómicas (CLOA) que, não sendo uma série infinita, introduz sempre um erro cujo objectivo é minimizar através duma

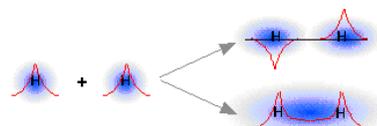
escolha criteriosa das orbitais atômicas a utilizar na construção da função de onda molecular.

O critério mínimo (que utilizaremos nesta disciplina) é o de incluir todas as orbitais de valência dos átomos que fazem parte da molécula. A metodologia a utilizar será qualitativa envolvendo a construção e interpretação de diagramas de orbitais moleculares.

Moléculas diatômicas do 1º período

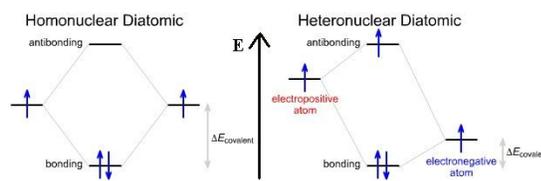


Neste caso as únicas orbitais de valência são as orbitais $1s$ de cada um dos átomos pelo que as únicas combinações



possíveis são a sobreposição construtiva (a que chamaremos ligante) e a destrutiva (a que chamaremos anti-ligante) das duas funções de onda.

O correspondente diagrama de orbitais moleculares está representado na figura ao lado. Salienta-se que, embora não seja perceptível no esquema ao lado, a orbital antiligante é sempre mais anti-ligante do que a ligante é ligante.



Definições:

HOMO – Orbital ocupada de maior energia.

LUMO – Orbital vazia de menor energia.

Energia de Ionização da molécula – Aproximadamente igual a $-E_{\text{homo}}$.

Afinidade Electrónica – Aproximadamente igual ao simétrico da orbital vazia ou semi-preenchida de menor energia.

Carácter magnético – A molécula é *diamagnética* se todos os electrões estiverem emparelhados e *paramagnética* se houver electrões desemparelhados.

Ordem de ligação – $(n^\circ \text{ de electrões ligantes} - n^\circ \text{ de electrões anti-ligantes})/2$.

(quanto maior for a ordem de ligação mais forte esta é e por conseguinte maior é a energia de dissociação).

Moléculas diatômicas do 2º período

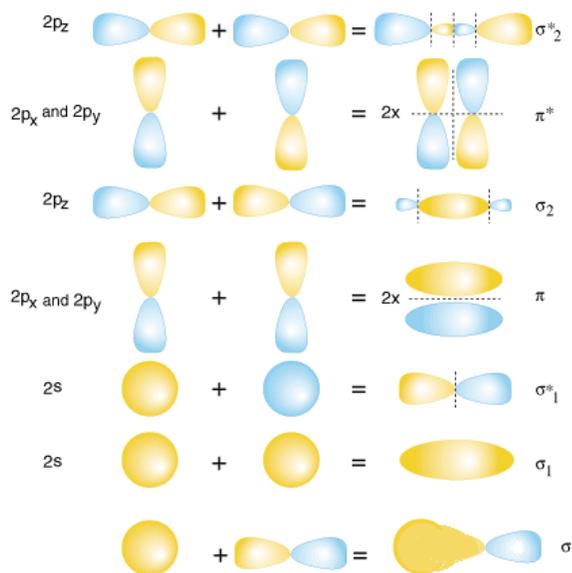
No segundo período o n° e tipo de orbitais de valência começa a aumentar, existindo 4 orbitais por átomo, tornando as combinações lineares bastante mais complicadas. Felizmente existem critérios que nos permitem simplificar o n° e tipo de CLOA's admissíveis tornando exequível a construção de diagramas simplificados de MO's.

Critério da semelhança de energias: quanto mais semelhantes forem as energias das orbitais maior é a interacção entre elas.

Critério da sobreposição orbital: quanto maior for a sobreposição espacial das orbitais mais forte é a ligação química estabelecida.

Critério de simetria: duas orbitais só se misturam se tiverem a mesma simetria (têm de pertencer à mesma representação irredutível do grupo de simetria pontual da molécula).

Analisemos então as várias possibilidades de sobreposição entre as orbitais de dois átomos do 2º período: considerando como z o eixo da molécula então as misturas $s + s$ e $p_z + p_z$ obedecem aos 3 critérios e dão origem a orbitais que quando rodadas de 360° ao longo do eixo da molécula não mudam de sinal (têm por isso simetria *sigma*). As misturas $p_x + p_x$ e $p_y + p_y$ também



satisfazem todos os critérios mas, quando rodadas de 360° mudam uma vez de sinal (têm por isso simetria *pi*). Por fim verifica-se que, nos casos em que a diferença de energia entre as $2s$ e as $2p$ não seja muito grande estas também se podem misturar

dando origem a uma orbital molecular de simetria *sigma*. As orbitais *sigma* que resultam de coalescência frontal dão origem a ligações mais fortes que as orbitais *pi* que coalescem lateralmente.

Experimentalmente verifica-se que para moléculas diatómicas em que a soma dos números atômicos seja igual ou superior a 14 a diferença de energias entre as orbitais $2s$ e $2p$ é suficientemente grande para se poder desprezar a mistura entre elas. A figura ao lado mostra o diagrama de MO para as moléculas homonucleares do 2º período. Para as hetero-nucleares os diagramas são semelhantes mas a força das interações é menor devido ao facto de as energias orbitais não serem iguais.

