

TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

ORBITAIS NAS MOLÉCULAS

A teoria dos orbitais moleculares (MO) constitui uma alternativa para se ter uma visão da ligação. De acordo com este enfoque, todos os elétrons de valência têm uma influência na estabilidade da molécula. (Elétrons dos níveis inferiores também podem contribuir para a ligação, mas para muitas moléculas simples o efeito é demasiado pequeno.) Além disso, a teoria MO considera que os orbitais atômicos, AOs, do nível de valência, deixam de existir quando a molécula se forma, sendo substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos que correspondem a novas distribuições da nuvem eletrônica (densidade de probabilidade). Esses novos níveis energéticos constituem uma propriedade da molécula como um todo e são chamados, conseqüentemente de *orbitais moleculares*.

O cálculo das propriedades dos orbitais moleculares é feito comumente assumindo que os AOs se combinam para formar MOs. As funções de onda dos orbitais atômicos são combinados matematicamente para produzir as funções de onda dos MOs resultantes. O processo é remanescente da mistura de orbitais atômicos puros para formar orbitais híbridos, exceto que, na formação de orbitais moleculares, orbitais atômicos de mais de um átomo são combinados ou misturados. No entanto, como no caso da hibridização, o número de orbitais novos formados é igual ao número de orbitais atômicos originários da combinação.

Da mesma maneira que nos orbitais atômicos, estamos interessados em dois aspectos moleculares:

- 1) as formas de suas distribuições espaciais da densidade de probabilidade;
- 2) suas energias relativas.

O diagrama usual de $\psi \times r$ para o orbital 1s de um átomo A (Figura 1a) deve, porém ser modificado para levar em conta a variação de r entre $-\infty$ e $+\infty$, resultando no diagrama mostrado na Figura 1b.

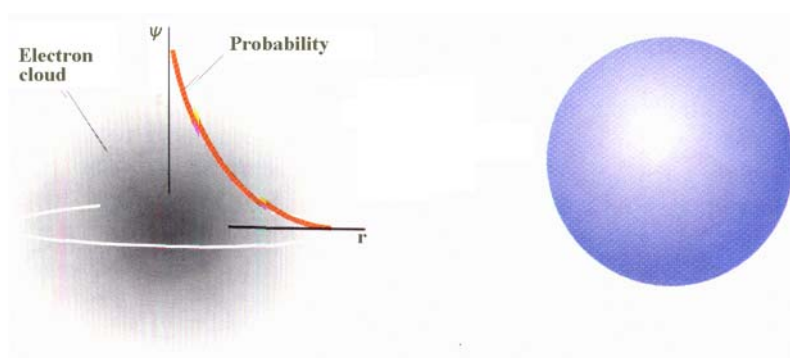
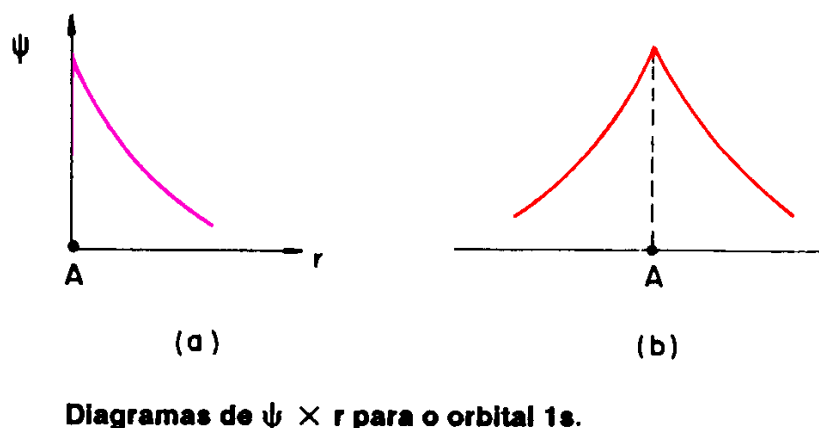


Figura 1 - Diagramas de $\psi \times r$ para o orbital 1s.

DISTRIBUIÇÕES ESPACIAIS DOS ORBITAIS MOLECULARES

Iniciaremos observando os MOs que são formados quando dois átomos idênticos se ligam numa molécula diatômica. Usando um enfoque simples, consideremos que um AO de um átomo se combina com um AO de um segundo átomo para formar dois MOs. Para que esse processo seja efetivo, duas condições devem ser introduzidas:

- 1) os AOs devem ter energias comparáveis;
- 2) eles devem se sobrepôr de maneira significativa.

Os cálculos da mecânica quântica para a combinação dos AOs originais consistem em:

- 1) uma adição das funções de onda do AO;
- 2) uma subtração das funções de onda do AO.

Quando os dois átomos são diferentes, é incluído um fator que leva em conta o fato de que os dois AOs não contribuem igualmente para a formação dos MOs. Os resultados, então, são duas novas funções de onda MO, uma de adição e outra de subtração. Como sempre, o quadrado da função de onda para um elétron nos dá informações acerca da probabilidade de encontrar este elétron em

várias regiões do espaço. Quando isto é feito para um MO, resultam informações sobre a densidade de probabilidade para um elétron ocupando aquele MO e, a partir dessas informações, as superfícies limites correspondentes (e também os níveis energéticos) podem ser encontradas. Este método é conhecido como a combinação linear de orbitais atômicos, ou método LCAO (Linear Combinations Atomic Orbitals) (Figuras 2 e 3)

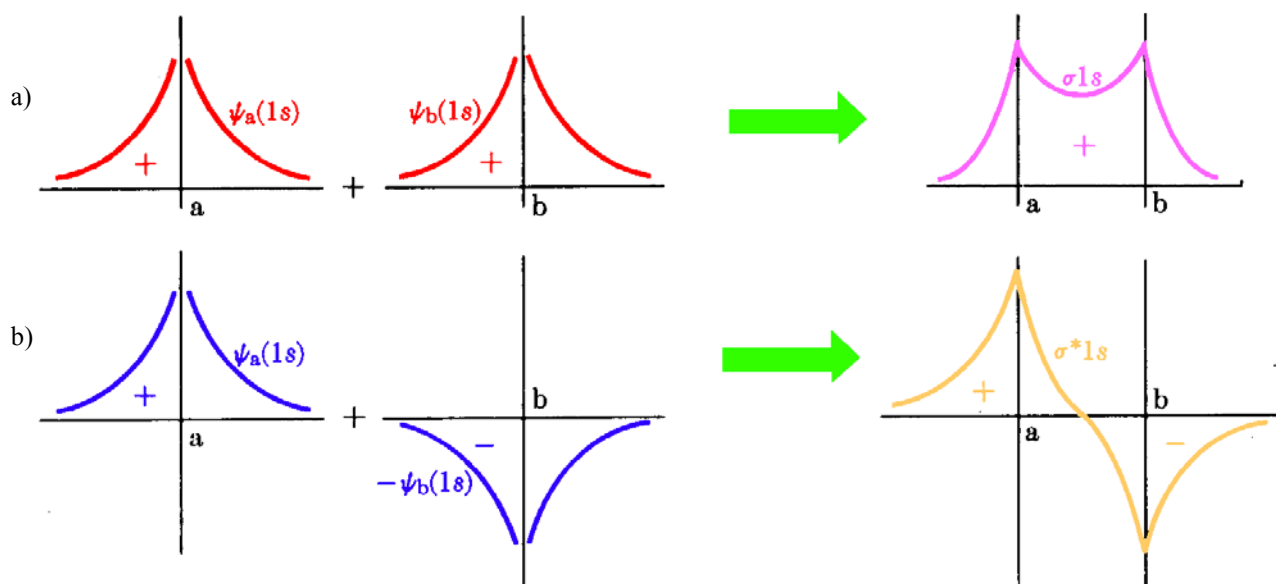


Figura 2 - Formação de orbitais moleculares ligantes e antiligante pela adição e subtração de orbitais atômicos

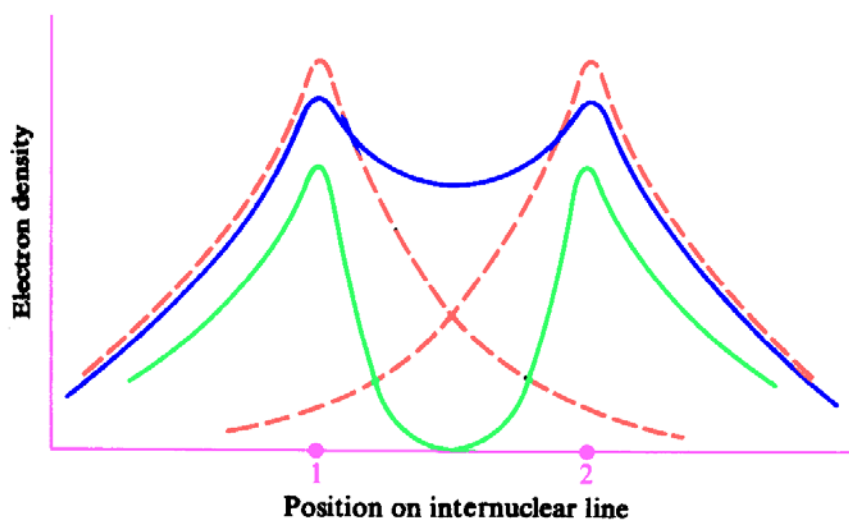


Figure 3 - Plot of electron densities for the orbitals ϕ_1 and ϕ_2 (dashed lines), ψ_B (upper solid line), and ψ_A (lower solid line) along the internuclear axis of H_2^+ .

Quando duas funções 1s são adicionadas, elas se reforçam entre si por toda parte e principalmente na região entre os dois núcleos. Esta redistribuição de densidade eletrônica entre os núcleos ajuda a abaixar a energia potencial coulômbica. (Figura 3 - linha cheia superior). Como

resultado, este orbital tem características ligantes e denomina-se $1s$. Quando um orbital atômico é subtraído do outro, eles se cancelam exatamente entre si em um plano que está situado a meio caminho entre os núcleos, produzindo, portanto, um plano nodal. A função de onda molecular é de sinal oposto em cada lado deste plano nodal (Figura 2b). Quando se eleva a função de onda ao quadrado (Figura 3 - linha cheia inferior), a densidade de probabilidade resultante é obviamente positiva em todos os lugares, exceto no plano nodal, onde é zero. Esta deficiência de densidade eletrônica na região internuclear ajuda a aumentar a energia potencial coulômbica do sistema e o nó na função de onda produz um aumento na energia cinética do elétron. A energia total é, conseqüentemente, alta, e molécula não está ligada e o orbital é descrito como antiligante.

Deve-se ter em mente que as representações dos orbitais moleculares são análogas às representações dos AO e podem ser interpretadas de duas maneiras equivalentes, elas mostram:

- 1) a(s) região(ões) na(s) qual(is) o elétron passa a maior parte do tempo, isto é, a(s) região(ões) de maior probabilidade de encontrar o elétron ou, alternativamente,
- 2) a(s) região(ões) na(s) qual(is) a densidade da carga eletrônica é alta.

Na Figura 4 são mostradas as superfícies limites de dois orbitais moleculares que são formados pela combinação de dois orbitais atômicos $1s$. Vemos à esquerda a sobreposição dos AOs $1s$ e, à direita, os MOs resultantes. O MO formado pela subtração de funções de onda AO é representado por σ_s^* (leia: "sigma asterisco"), enquanto o formado pela adição é representado por σ_s . O contraste entre esses dois MOs é gritante. Há obviamente um aumento da densidade eletrônica de carga entre os núcleos no orbital σ_s , mas um decréscimo na mesma região no orbital σ_s^* . Por essa razão, o orbital, σ_s é chamado **orbital ligante**, e o σ_s^* , de **orbital antiligante**. O primeiro tende a estabilizar a ligação, enquanto o último tende a desestabilizá-la. Ambos são chamados orbitais σ porque estão centrados e são simétricos ao redor do eixo de ligação. Uma secção de cada orbital feita perpendicularmente ao eixo de ligação apresenta um formato circular.

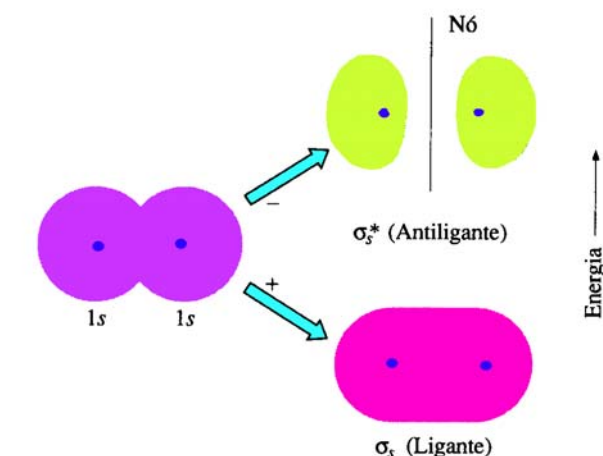


Figura 4 - Combinação de AOs $1s$ para formar MOs σ .

Pela combinação linear de um orbital 2s de um átomo A com um orbital 2s do átomo B, obtemos aproximações dos orbitais moleculares σ_{2s} , Ligante e antiligante:

$$\sigma_{2s} \cong N[\psi_{A(2s)} + \psi_{B(2s)}]$$

$$\sigma_{2s}^* \cong N^*[\psi_{A(2s)} - \psi_{B(2s)}]$$

O processo é completamente análogo aquele empregado para σ_{1s} e σ_{1s}^* . As quantidades N e N* são fatores de normalização. O orbital σ_{2s}^* possui um plano nodal entre os dois núcleos, conseqüentemente ele é antiligante e tem energia maior do que o orbital σ_{2s} que não possui este plano nodal e é Ligante (Figura 5).

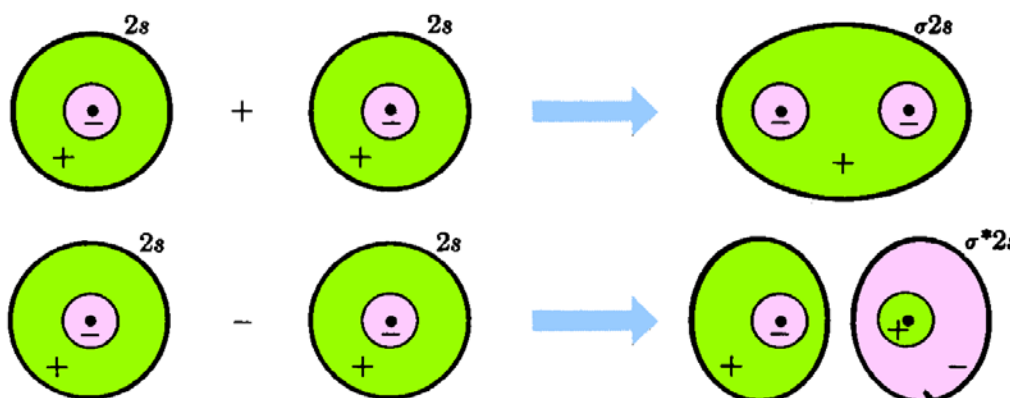


Fig. 5 - Formação dos orbitais σ_{2s} , ligante e σ_{2s}^* antiligante pela adição e subtração de orbitais atômicos 2s. Os sinais mais e menos referem-se ao sinal das funções de onda e não a cargas nucleares ou eletrônicas.

Observa-se que há uma superfície nodal rodeando os núcleos tanto no orbital σ_{2s} como no orbital σ_{2s}^* , o que os distingue dos orbitais σ_{1s} e σ_{1s}^* .

Na Figura 6, estão indicados os sinais das funções de onda de acordo com a convenção usual. Pode ser observado que os lóbulos positivos dos orbitais estão orientados na direção positiva dos eixos, dando-se preferência para o eixo x. Para os orbitais s, o lóbulo externo é sempre considerado positivo (Figura 5).

Se dois orbitais estão a uma distância infinita um do outro, a sua superposição é nula. Quando se aproximam, eles se superpõem e formam um orbital molecular Ligante (*superposição positiva*) e um antiligante (*superposição negativa*).

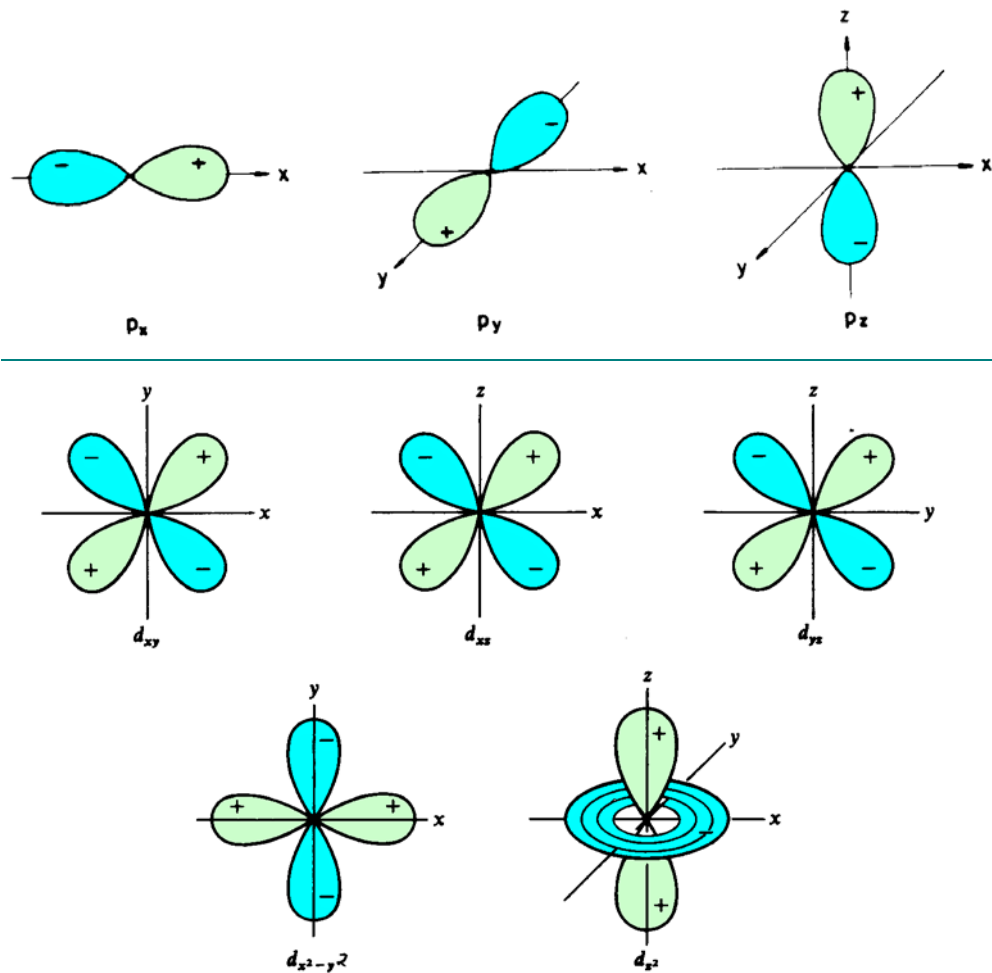


Figure 6 - Sausage representations of the three conventional p and of the five conventional d orbitals. Notice that the axes labeled differently for the d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz} orbitals.

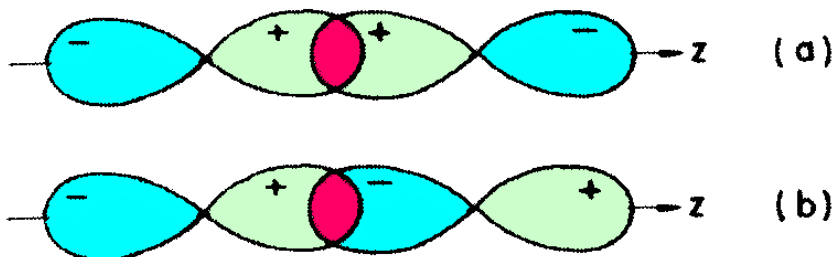


Figura 7 - Exemplo de superposição negativa e positiva de orbitais atômicos

A superposição será positiva se corresponder à combinação de funções de onda de mesmo sinal e será negativa se os sinais forem opostos. A Figura 7 mostra estes resultados.

Notamos que, na Figura 7a, o orbital $2p_z$ da direita tem seu lóbulo negativo orientado segundo a direção positiva do eixo z, o que significa que ele foi multiplicado por menos 1. Isso equivale a dizer que, em vez de soma, foi feita uma subtração dos AO, enquanto que a Figura 7b mostra uma soma dos AO, pois ambos AO estão orientados na mesma direção do eixo z.

A combinação de dois orbitais p pode produzir resultados diferentes dependendo de quais orbitais p são usados. Se o eixo x é o eixo de ligação, então dois orbitais $2p_x$ podem se sobrepor apropriadamente se eles se aproximarem segundo um único eixo, como é mostrado na Figura 8. Os MOs resultantes constituem, como antes, um orbital ligante (σ_x) com carga eletrônica acumulada entre os núcleos e um MO antiligante (σ_x^*) com decréscimo de carga entre os núcleos. Esses orbitais são também classificados como σ , porque são simétricos ao redor do eixo de ligação. Eles são designados σ_x e σ_x^* para indicar que derivaram de orbitais atômicos p_x .

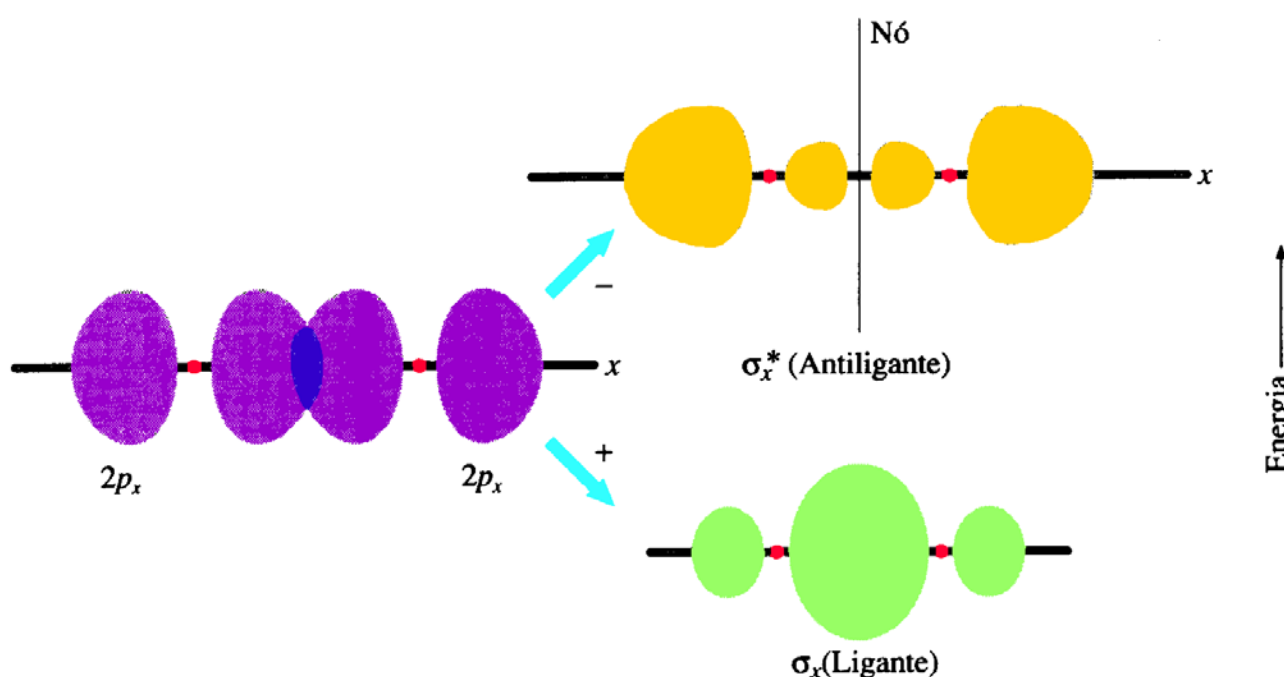


Figura 8 - Combinação de AOs $2p_x$ para formar MOs σ .

Quando orbitais $2p_y$ e $2p_z$ se sobrepõem para formar MOs, eles o fazem lado a lado, como é apresentado na Figura 9. Em cada caso, o resultado é um orbital antiligante com quatro lóbulos e um orbital ligante com dois lóbulos. Esses orbitais não são simétricos em relação ao eixo de ligação; em vez disso, existem duas regiões, em lados opostos ao eixo da ligação, nas quais a densidade da nuvem de carga é alta. Isto é característico de um orbital π .

Observe que, como antes, o orbital ligante permite uma alta concentração da carga eletrônica na região entre os núcleos, enquanto o orbital antiligante mostra uma diminuição da densidade de carga nessa região. (Na realidade, cada orbital antiligante tem um plano nodal entre os dois núcleos).

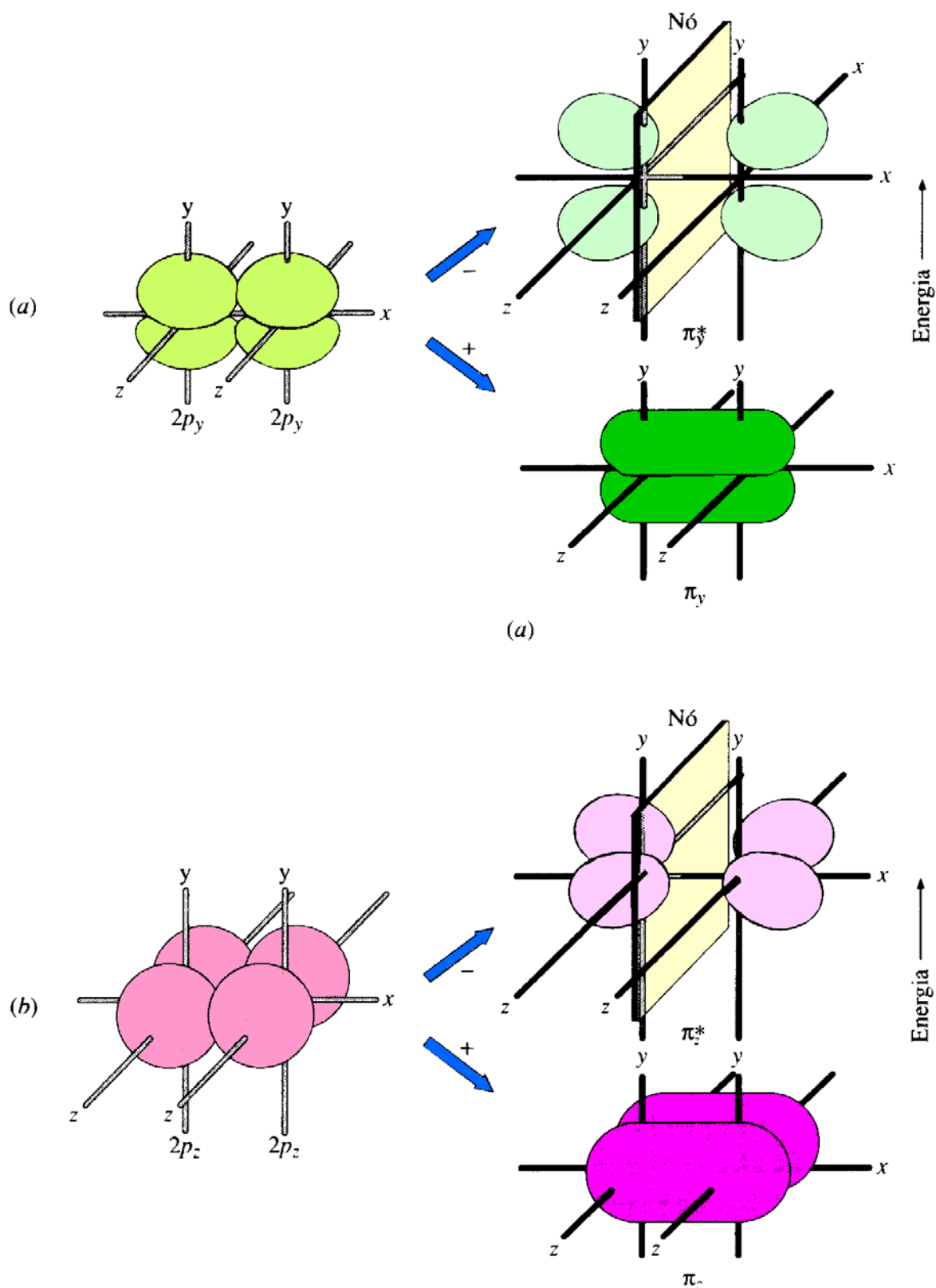


Figura 9 - A combinação de AOs $2p$ na formação de MOs π . (a) π_y . (b) π_z .
(Os núcleos estão nas intersecções dos eixos.)

Quando orbitais atômicos se combinam, eles passam a compartilhar uma região do espaço. Se a superposição entre os orbitais é positiva, os lóbulos envolvidos se fundem e formam um lóbulo único no orbital molecular resultante. Se a superposição entre os orbitais é negativa, não ocorre a fusão dos lóbulos, aparecendo um plano nodal entre eles e a densidade eletrônica na região internuclear diminui. A Figura 10 ilustra, de modo esquemático, as formas de diversos MO obtidos por combinações lineares de AO.

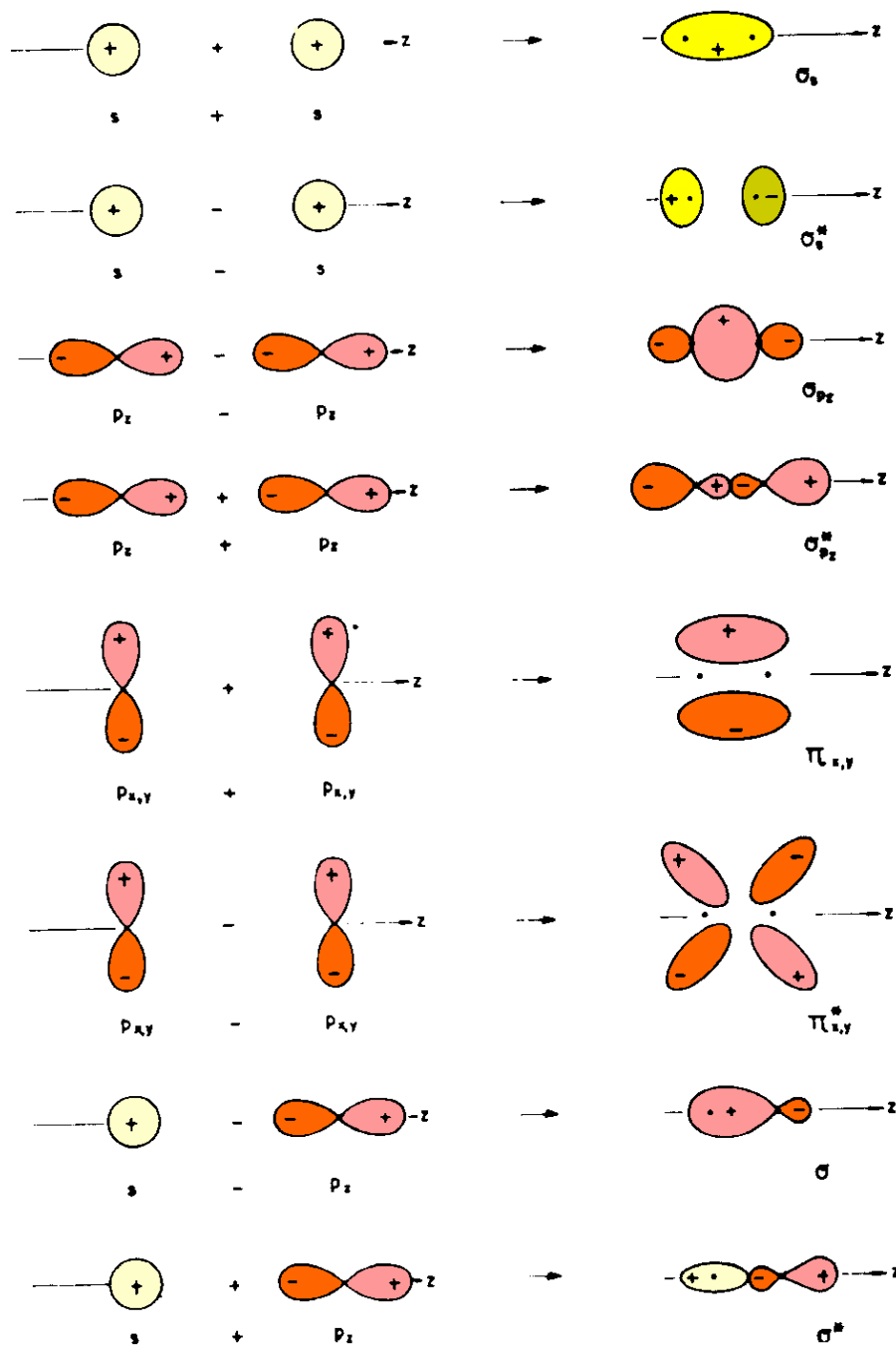


Figura 10-Diagramas de superfícies limites: combinações lineares de alguns orbitais atômicos e orbitais moleculares resultantes.

ENERGIAS DOS ORBITAIS MOLECULARES

Consideremos, como exemplo, a formação da molécula H_2 a partir dos dois átomos a uma distância infinita um do outro. Inicialmente, seus orbitais não se superpõem e a energia potencial do sistema é considerado igual a zero. À medida que eles se aproximam, começa a haver interações entre seus orbitais, formando-se um MO Ligante e um MO antiligante. Os elétrons ocupam o orbital molecular Ligante, em que é maior a densidade eletrônica na região internuclear. Dessa forma, será favorecida a atração núcleo-elétron e minimizada a repulsão núcleo-núcleo, com a conseqüente diminuição da energia potencial do sistema (Figura 11).

Quanto mais próximos os núcleos dos átomos de hidrogênio ficam um do outro, tanto mais se superpõem os orbitais e menor torna-se a energia. Há, todavia, um limite para a aproximação, a partir do qual passa a dominar a repulsão entre os núcleos. Existe, pois, uma separação de equilíbrio, que é denominada *comprimento de ligação*, ao qual corresponde uma energia mínima, a *energia de ligação*.

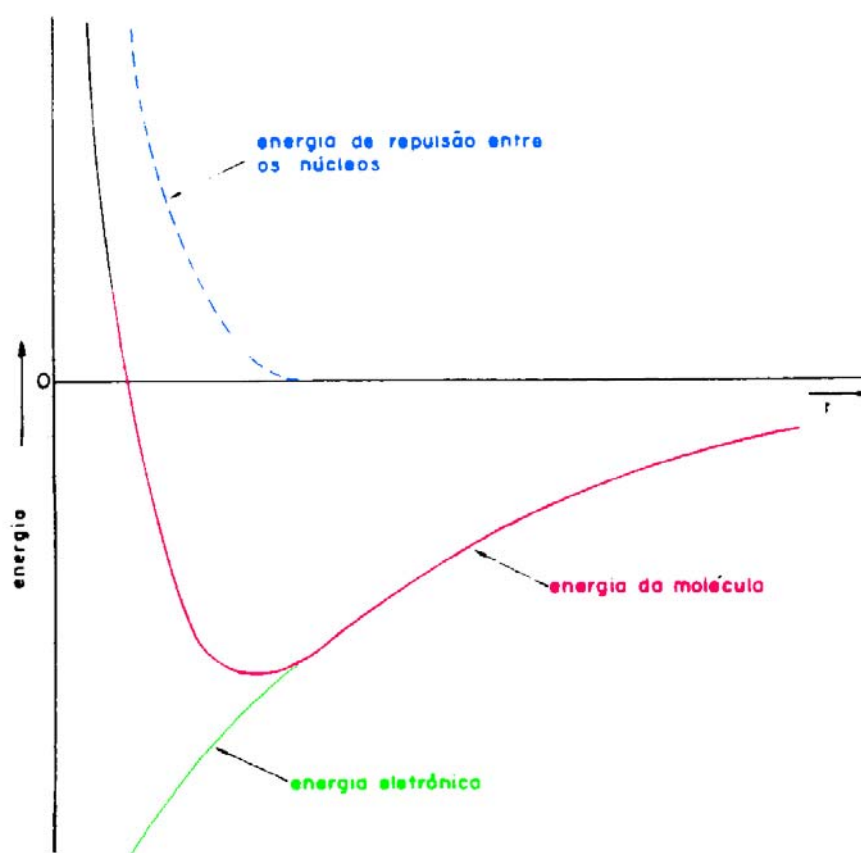


Figura 11 – Variação, com a separação internuclear, da energia potencial de dois átomos de hidrogênio .

Quando dois orbitais atômicos se combinam para formar dois orbitais moleculares, a energia do MO ligante é sempre menor do que a dos AOs, enquanto a energia do MO antiligante é maior. Nas Figuras 12 e 13 aparecem as relações de energias entre os AOs $1s$ e os resultantes MOs σ_s e σ_s^* para o caso de uma molécula diatômica homonuclear, na qual os dois átomos são iguais. Na Figura 13, à esquerda e à direita estão os níveis de energia $1s$ de dois átomos do elemento A (identificados com A e A'). No centro encontram-se os níveis de energia σ_s e σ_s^* da molécula A-A'. As linhas tracejadas diagonais mostram que os MOs se formaram dos AOs indicados. A Figura 13 poderá ser usada para mostrar a formação dos MOs de um par de qualquer orbital s ($2s$, $3s$, $4s$, etc.). Em cada caso, um orbital antiligante (de energia mais alta) e um orbital ligante (de energia mais baixa) são formados.

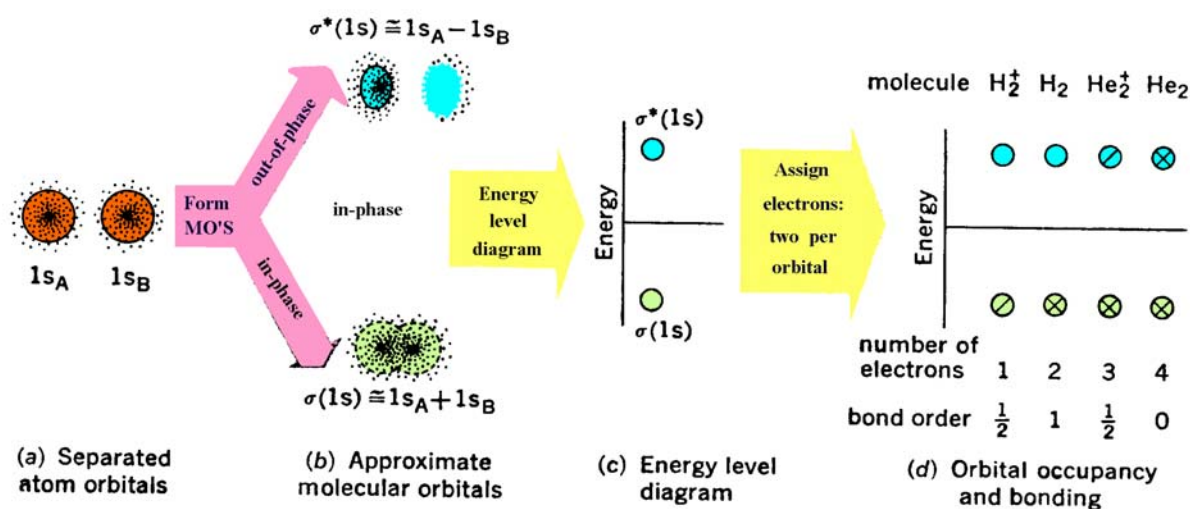


Figure 12 - The molecular orbital idea.

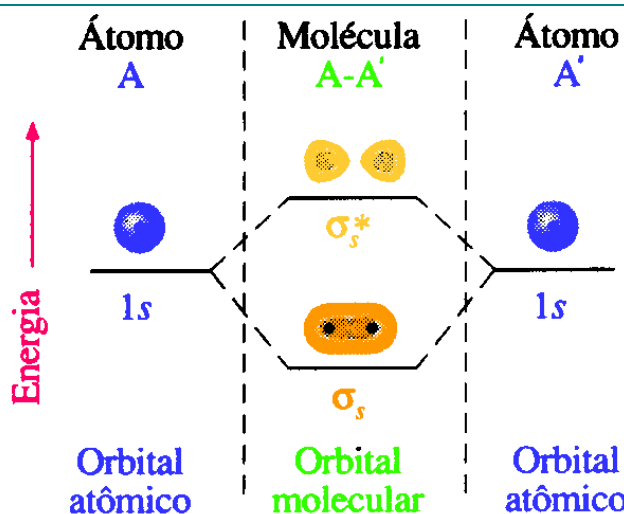


Figura 13 - Energias relativas dos orbitais σ_s em moléculas diatômicas homonucleares.

Consideremos a seguir a formação dos orbitais moleculares de um par de orbitais $2p_x$ cujos lóbulos estão dirigidos para o eixo de ligação. (Ver Figura 14). Novamente, temos a formação de um par de MOs, um ligante (σ_x) e um antiligante (σ_x^*).

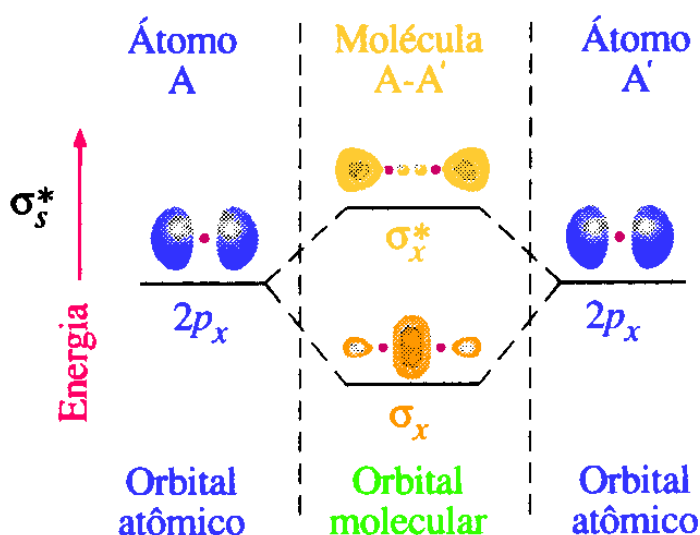


Figura 14 - As energias relativas dos orbitais σ_x em moléculas diatômicas homonucleares.

Em seguida observe os AOs $2p_y$ e $2p_z$, que se sobrepõem *lado a lado*. Os MOs formados a partir deles são mostrados na Figura 15. A sobreposição p_y - p_y é exatamente igual à sobreposição p_z - p_z (exceto pela orientação) e assim os MOs formam dois conjuntos de orbitais de mesma energia: os orbitais π_y e π_z (ligantes) e os orbitais π_y^* e π_z^* (antiligantes).

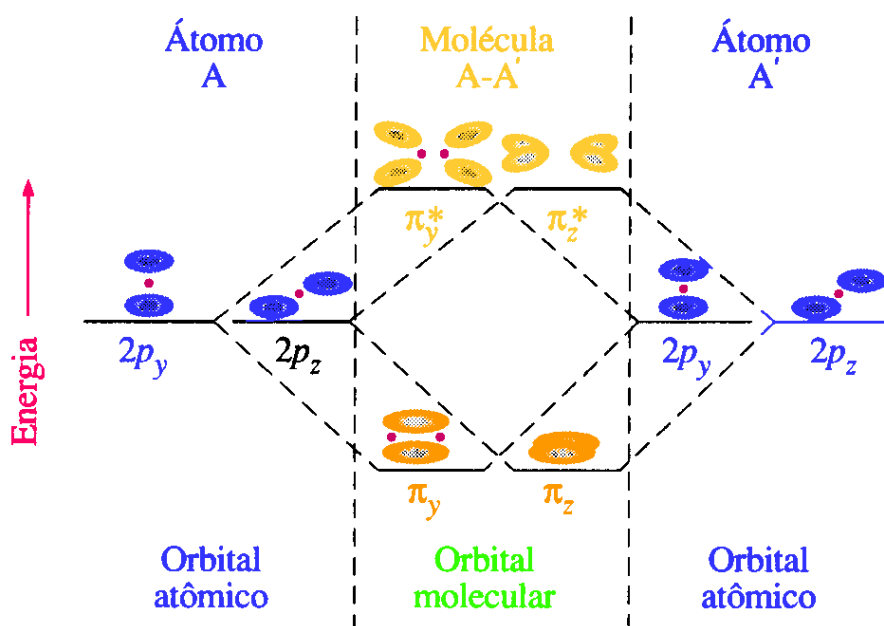


Figura 15 - As energias relativas dos orbitais π_y e π_z em moléculas diatômicas homonucleares.

PREENCHIMENTO DOS ORBITAIS MOLECULARES

Tendo-se em mente o procedimento Aufbau, pelo qual os elétrons são adicionados um a um ao diagrama de energia dos AOs com o objetivo de construir a configuração eletrônica dos átomos, usaremos agora uma técnica semelhante para preencher os níveis energéticos do diagrama de MO; desejamos construir a configuração eletrônica de moléculas diatômicas homonucleares no estado fundamental. Como antes, adicionaremos elétrons a partir da base do diagrama para cima, para os orbitais de maior energia.

H_2 e He_2 . O preenchimento do diagrama MO para as primeiras duas moléculas é mostrado na Figura 13.

H_2 . A molécula mais simples é a de hidrogênio. A Figura 16 mostra, à esquerda e à direita, elétrons colocados em dois átomos de H não-ligados e, no meio do diagrama, a molécula de H_2 no estado fundamental. Os dois elétrons $1s$ vão constituir um par (spins opostos) no orbital σ_s (ligante) da molécula. Este par constitui uma ligação simples. A configuração eletrônica da molécula de hidrogênio pode ser escrita como: $H_2: (\sigma_s)^2$

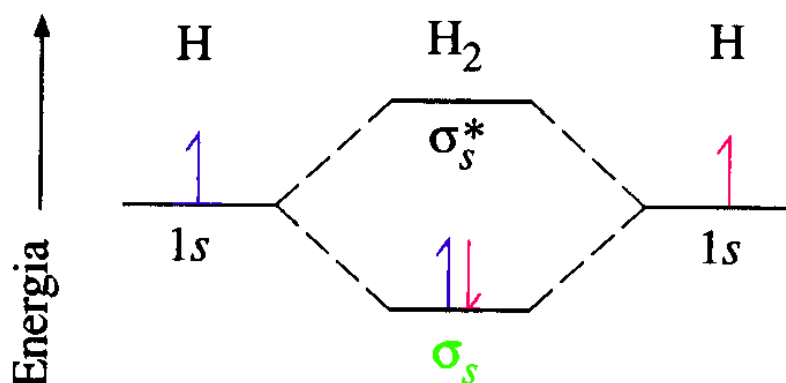
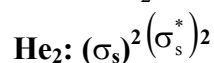


Figura 16 - Preenchimento do diagrama MO para H_2 .

He_2 . Consideremos, a seguir, a molécula que poderia ser formada por dois átomos de hélio, cada um dos quais é capaz de fornecer dois elétrons para a molécula. O total é de quatro elétrons, dois a mais que no H_2 , de maneira que a distribuição no MO será a da Figura 17. A configuração eletrônica no estado fundamental na molécula de He_2 deverá ser:



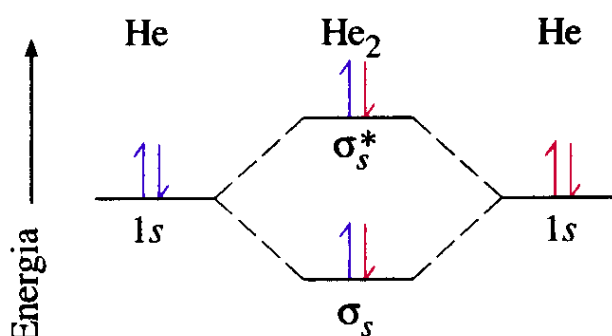


Figura 17 - Diagrama de população do MO para a molécula hipotética He₂.

Dizemos "deverá ser" devido ao fato de que o σ_s^* (antiligante) está agora preenchido e seu efeito desestabilizador cancela o efeito estabilizador do orbital σ_s . O resultado é que não há uma força de atração entre os átomos de hélio devido ao número igual de elétrons ligantes e antiligantes e, assim, He₂ não existe.

Na teoria dos orbitais moleculares a *ordem de ligação* é definida como:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{\text{número de elétrons ligantes} - \text{número de elétrons antiligantes}}{2}$$

Assim, a ordem de ligação na molécula de H₂ é:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

enquanto na molécula hipotética de He₂ é:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

Li₂ e Be₂. Desde que o preenchimento de dois MOs σ formados de orbitais 1s está completo, passa-se para os dois MOs σ formados a partir dos orbitais 2s. Estes MOs são similares àqueles que já foram preenchidos.

Li₂. Essa molécula possui um total de seis elétrons, mas quatro deles estão na "camada" K (interna) dos átomos de Li. Os elétrons de valência dos dois átomos de Li são usados para preencher um novo MO σ_s , como mostrado na Figura 18. Os orbitais atômicos 1s estão praticamente não perturbados e não são mostrados no diagrama. A configuração é muito semelhante à do H₂, e a ordem de ligação, que somente pode ser determinada com os elétrons de valência, é igual a $\frac{2-0}{2}$, ou seja, 1. Representando cada um dos orbitais 1s preenchidos por K (para a camada K), a configuração eletrônica do Li₂ pode ser escrita como: **Li₂: KK(σ_s)²**

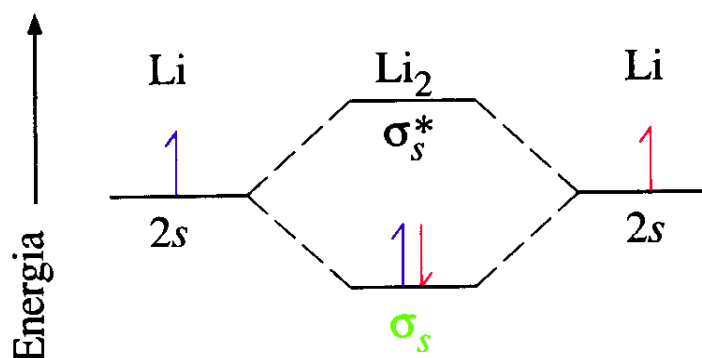


Figura 18 - Diagrama de população da camada de valência do MO para Li_2 .

Com uma ordem de ligação igual a 1 é possível prever a existência da molécula Li_2 . Moléculas de lítio não existem no estado líquido ou sólido, mas sem dúvida as moléculas diatômicas são encontradas no lítio gasoso. A energia de ligação do Li_2 é 105 kJ mol^{-1} . Ela é menor do que a do H_2 (432 kJ mol^{-1}) porque há uma blindagem do núcleo pela "camada" K completa de cada átomo.

Be₂. Indo para a molécula hipotética Be_2 , encontraremos uma situação semelhante à do He_2 . O número atômico do berílio é 4 e o "sétimo" e o "oitavo" elétrons na molécula irão para o orbital σ_s^* (veja Figura 18). A desestabilização efetuada pelo σ_s^* preenchido, cancela o efeito de estabilização do orbital σ_s , a ordem da ligação é zero e, portanto, a molécula de Be_2 não deve ser estável. Realmente, Be_2 estável no estado fundamental não existe. Se existir, a configuração eletrônica no estado fundamental seria: **Be₂ : KK(σ_s)²(σ_s^*)²**

B₂ até Ne₂. A seguir consideraremos a seqüência B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 e Ne_2 , percorrendo, assim, as demais moléculas diatômicas homonucleares do segundo período. Os MOs a serem preenchidos são os orbitais ligantes e antiligantes σ e π que são representados nas Figuras 14 e 15. Entretanto, quando tentamos combinar esses dois diagramas em um, encontramos uma pequena dificuldade. A energia relativa dos orbitais π_y e π_z (Figura 15) é menor do que a do orbital σ_s (Figura 14) do B_2 ao N_2 , mas maior para o resto da seqüência, O_2 até Ne_2 . Assim, as energias dos MOs para B_2 , C_2 e N_2 são mostradas na Figura 19a e para O_2 , F_2 e Ne_2 na Figura 19b. A diferença principal nas Figuras 19.25a e b é a energia relativa de σ_s comparada com as energias dos orbitais π_y e π_z .

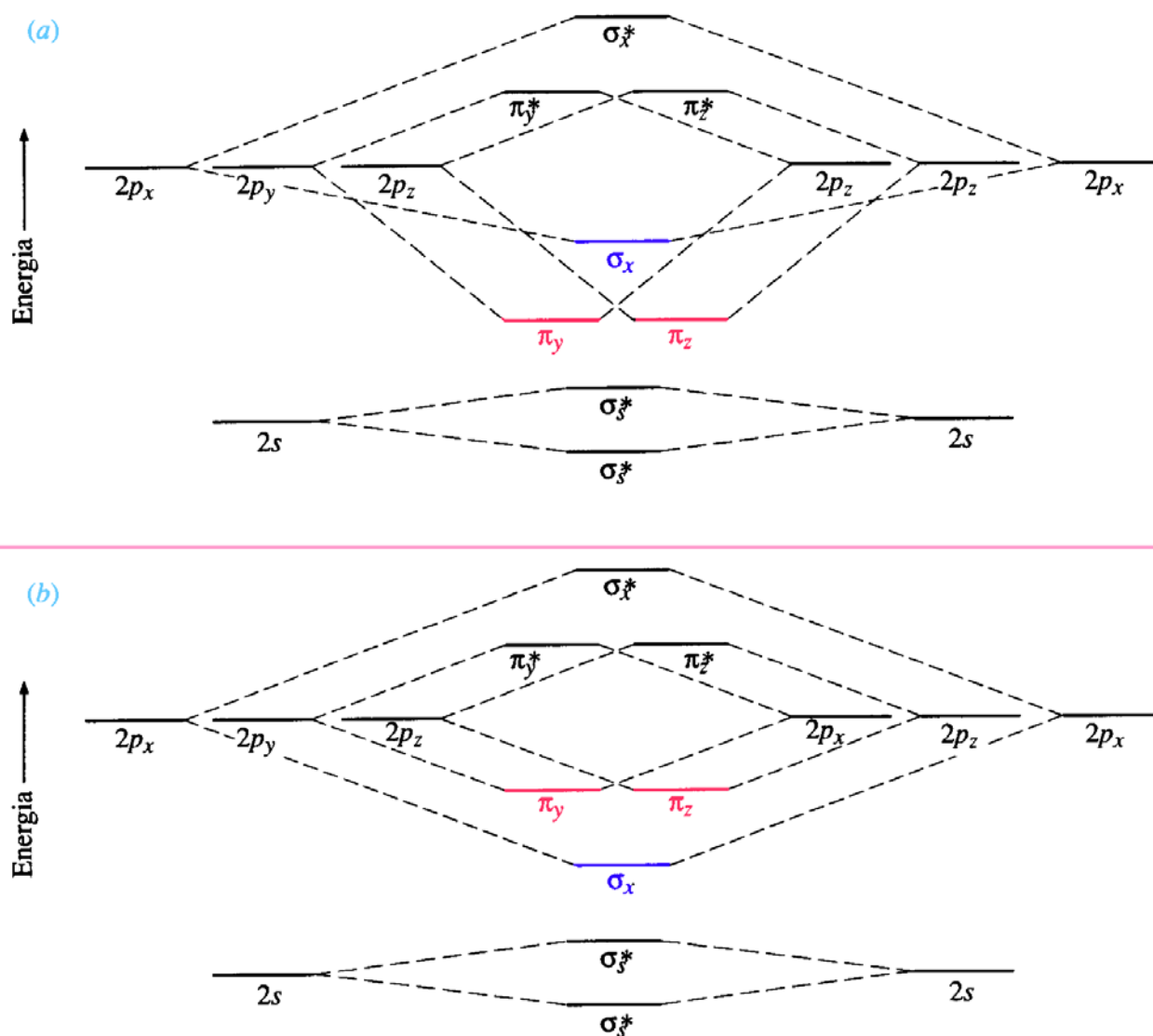


Figura 19 - Energias MO da camada de valência. (a) B_2 , C_2 e N_2 . (b) O_2 , F_2 e Ne_2 .

A mudança na seqüência das energias MO entre N_2 e O_2 ocorre porque π_y e π_z , neste caso, algum caráter s, fato que ignoramos quando decidimos usar a simplificação, combinação de AOs para formar dois MOs. ("Um AO mais um AO fornece dois Mos"). O caráter s nesses orbitais decresce à medida que a carga cresce no período, por causa disso a energia de σ_x fica abaixo da energia π_y e π_z no O_2 .

B₂. A Figura 20 mostra o preenchimento dos MOs para B_2 , C_2 e N_2 . Na primeira molécula, B_2 , há somente um elétron em cada orbital π_y e π_z . Como são orbitais ligantes, e como em todos os níveis de energia mais baixos os elétrons antiligantes compensam exatamente os elétrons ligantes, a ordem de ligação é 1. (Podemos chamar a ligação de ligação simples, mas talvez ela seja melhor descrita como duas meias ligações.) Note que os orbitais π_y e π_z têm igual energia, e assim, os dois elétrons

não se emparelham no mesmo orbital. Por ocuparem diferentes orbitais, os elétrons podem ocupar regiões diferentes do espaço, evitando um ao outro e reduzindo a repulsão inter-eletrônica. A configuração eletrônica no B_2 é escrita como: $B_2: KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_y)^1(\pi_z)^1$

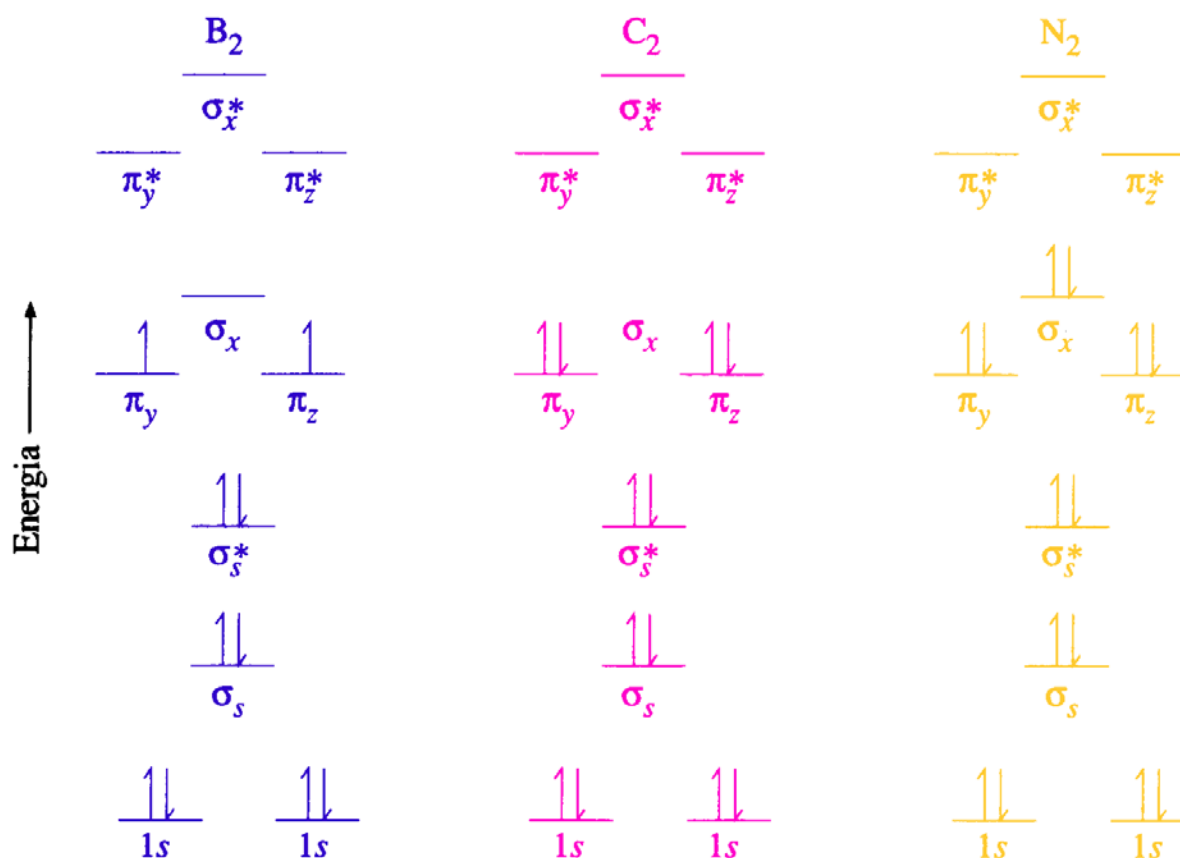
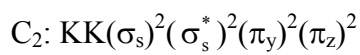


Figura 20 - Diagrama de população da camada de valência do MO para: B_2 , C_2 e N_2 .

A base experimental para essa configuração provém das medidas magnéticas: B_2 é paramagnético, e as medidas indicam que dois elétrons desemparelhados estão presentes na molécula.

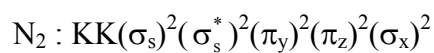
Como o Li_2 , o B_2 não é uma molécula que você possa encontrar em um frasco, nas prateleiras do almoxarifado. O boro elementar é encontrado como um sólido, no qual o arranjo dos átomos de B é complexo. A temperaturas muito altas, entretanto, as moléculas de B_2 podem ser detectadas no estado gasoso.

C_2 . Adicionando mais dois elétrons (um para cada átomo), obteremos a configuração para o C_2 vista na Figura 20. Esses elétrons são adicionados aos orbitais π_y e π_z , preenchendo-os. Todos os elétrons estão agora emparelhados e, assim, C_2 não é paramagnético. A ordem da ligação no C_2 é 2, porque há quatro elétrons ligantes a mais na molécula. A configuração eletrônica no C_2 é:



Como a ordem de ligação é diferente de zero, o C_2 deve existir e na verdade foi detectado a altas temperaturas. (A temperatura ambiente, o carbono existe principalmente em duas formas sólidas, grafite e diamante, cada um em retículo covalente).

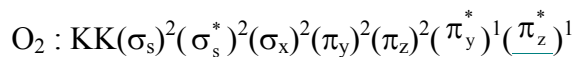
N_2 . O último preenchimento do diagrama de MO na Figura 20 é o da molécula de nitrogênio, N_2 . Ela tem um conjunto de seis elétrons de ligação, que corresponde a uma ordem de ligação igual a 3. Estes elétrons ocupam os orbitais π_y e π_z e σ_x , dando ao N_2 a configuração:



O N_2 é, sem dúvida, muito estável e comum, e nós o inalamos toda vez que respiramos. As medidas magnéticas indicam que todos os elétrons estão emparelhados no N_2 . (Não é paramagnético). O modelo MO da molécula N_2 está muito bem correlacionado com aquele apresentado pela *Teoria da Ligação de Valência*. Os seis elétrons dos orbitais π_y e π_z e σ_x correspondem aos seis elétrons da estrutura de Lewis: ($:N:::N:$).

É um pouco arriscado tentar correlacionar o modelo MO com a estrutura de Lewis. Isto vai bem com o N_2 , mas não com todas as moléculas. Mesmo no N_2 podemos tirar conclusões erradas, se os seis pontos do meio da estrutura de Lewis representam a tripla ligação; então o par isolado do átomo N deve ser um ligante, enquanto o outro seria um antiligante. Isso tem pouco sentido. Estruturas de Lewis são limitadas, como se pode ver.

O_2 . A adição de mais dois elétrons à configuração do N_2 leva ao preenchimento dos níveis do O_2 , como aparece à esquerda na Figura 21 e na Figura 22. Observe que esses dois elétrons devem ir para orbitais antiligantes, resultando em um decréscimo na ordem de ligação (de 3, no N_2) para 2. O valor mais baixo da ordem de ligação é consistente com o fato de O_2 ter uma energia de ligação menor e uma distância de ligação maior que o N_2 . A configuração eletrônica do O_2 é:



Um dos primeiros triunfos da teoria MO foi a sua capacidade de mostrar que a molécula de O_2 é paramagnética. (Sua configuração eletrônica mostra que ele tem dois elétrons desemparelhados). Este é o grande contraste com a TLV, que leva à estrutura de Lewis ($:\ddot{O}::\ddot{O}:$).

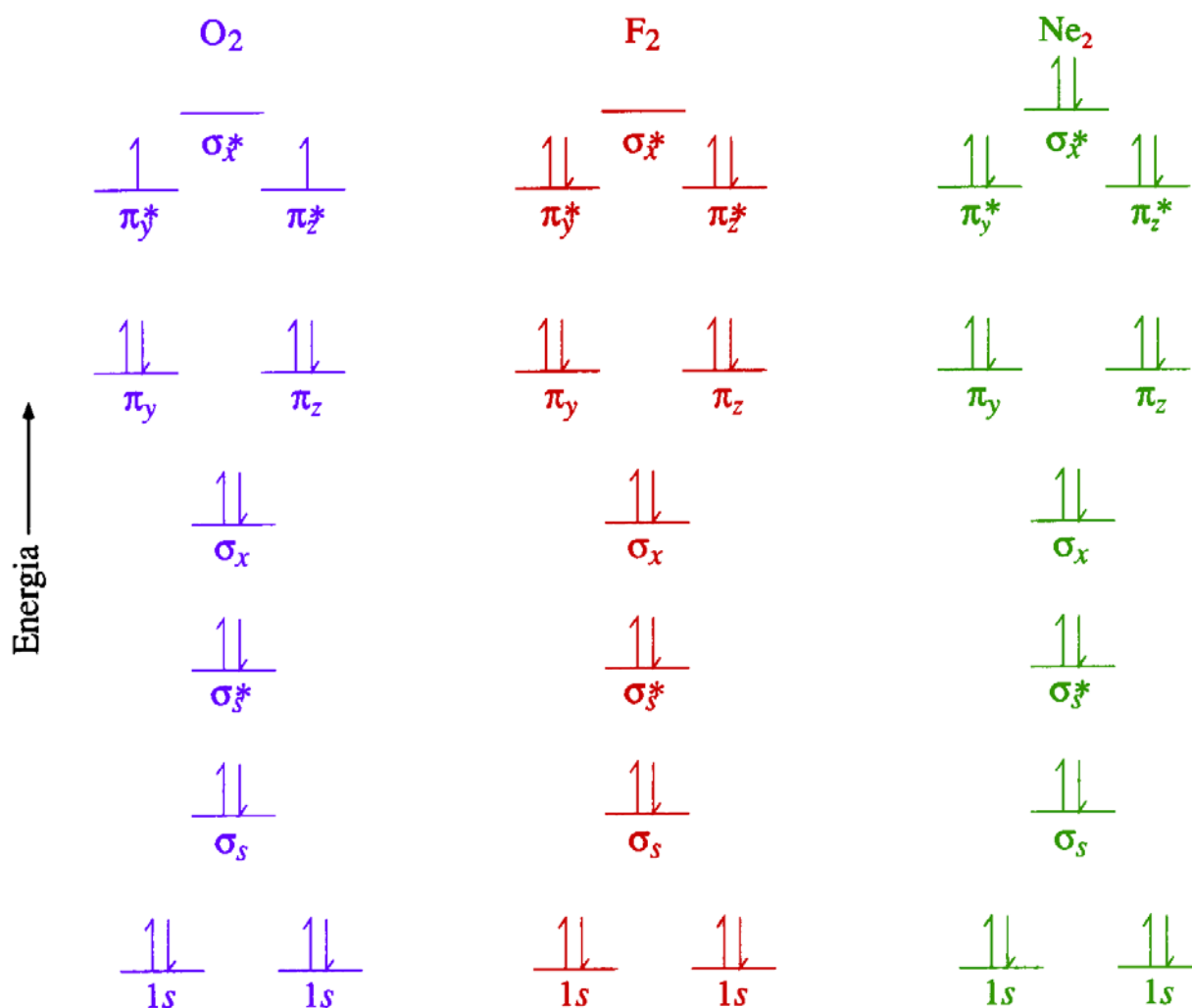
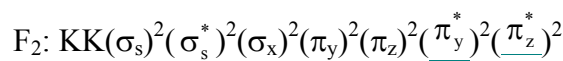
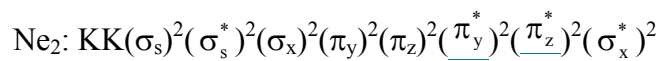


Figura 21 - Diagrama de população da camada de valência do MO para: O₂, F₂ e Ne₂.

F₂. A adição de mais dois elétrons nos dá o diagrama que é mostrado no centro da Figura 21. Como os orbitais π^* (antiligantes) estão ambos preenchidos, a ordem da ligação no F₂ é somente 1. Isto está de acordo com os dados experimentais determinados para a energia e o comprimento da ligação, pois ambos são aqueles esperados para uma ligação simples. Além disso, F₂ mostra ser diamagnético, o que é consistente com a ausência de elétrons desemparelhados. A configuração do F₂ é:



Ne₂. A adição de mais dois elétrons preenche o orbital $\underline{\sigma_x^*}$, reduzindo a ordem de ligação para zero. O estado fundamental para Ne₂ nunca foi observado. Se existisse, sua configuração eletrônica seria:



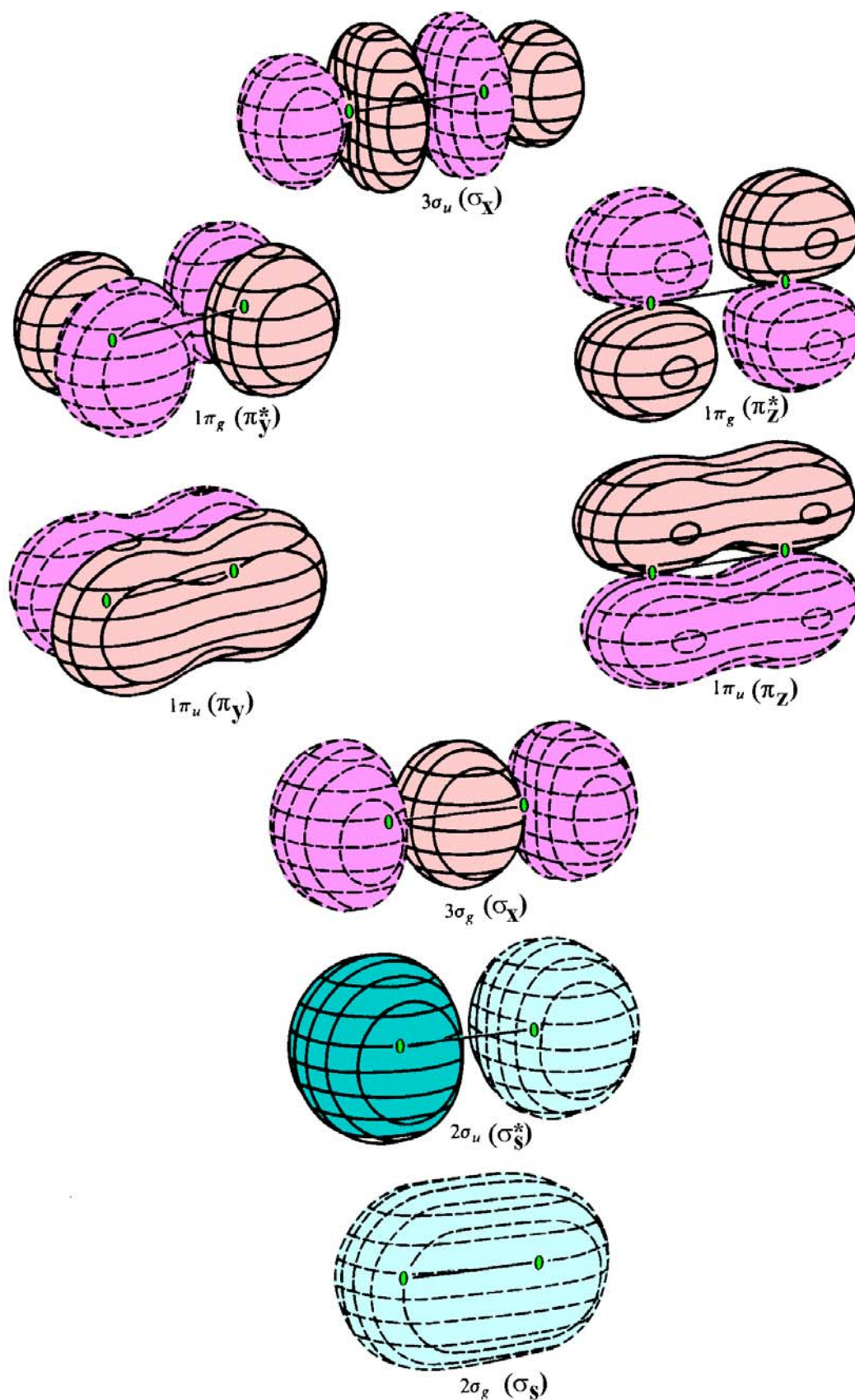


Figure 22 - Three-dimensional representations of the O_2 MOs. The solid and dashed contours correspond to $\psi > 0$ and $\psi < 0$, respectively. (Reproduced with permission from W. L. Jorgensen and L. Salem, "The Organic Chemist's Book of Orbitals," Academic, New York, 1973.)

Como se pode observar na Figura 22, temos uma outra nomenclatura para os orbitais, onde o subscrito *g* ("gerade") se refere às funções de ondas dos orbitais simétricos em relação ao eixo, enquanto que o subscrito *u* ("ungerade") se refere as funções de ondas dos orbitais assimétricas em relação ao eixo.

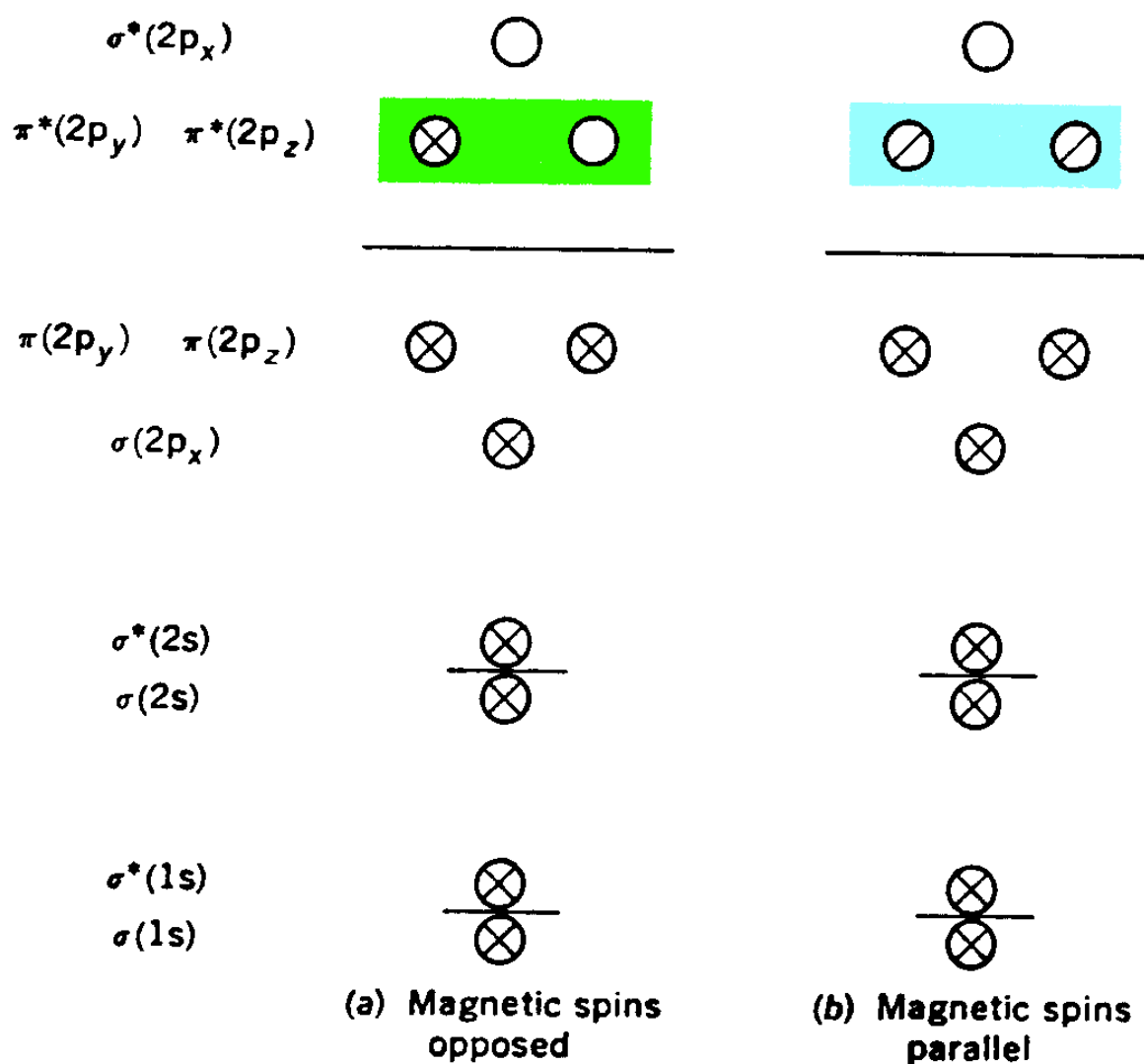


Figure 23 - Possible orbital occupancies for O_2 .

Table 1 - Two Lowest Energy States of Oxygen Molecule

Upper orbital occupancy	$\sigma(2p_z)^2\pi(2p_y)^2\pi(2p_x)^2\pi^*(2p_y)\pi^*(2p_x)$	$\sigma(2p_z)^2\pi(2p_y)^2\pi(2p_x)^2\pi^*(2p_y)^2$
Name	"triplet"	"singlet"
Energy	(0)	+22.5 kcal/mole
Bond energy	118 kcal/mole	96 kcal/mole
Bond length	1.21 Å	1.22 Å
Force constant	11.4 mdyne/Å	10.7 mdyne/Å
Apparent bond order	2	2
Magnetic properties	magnetic	nonmagnetic

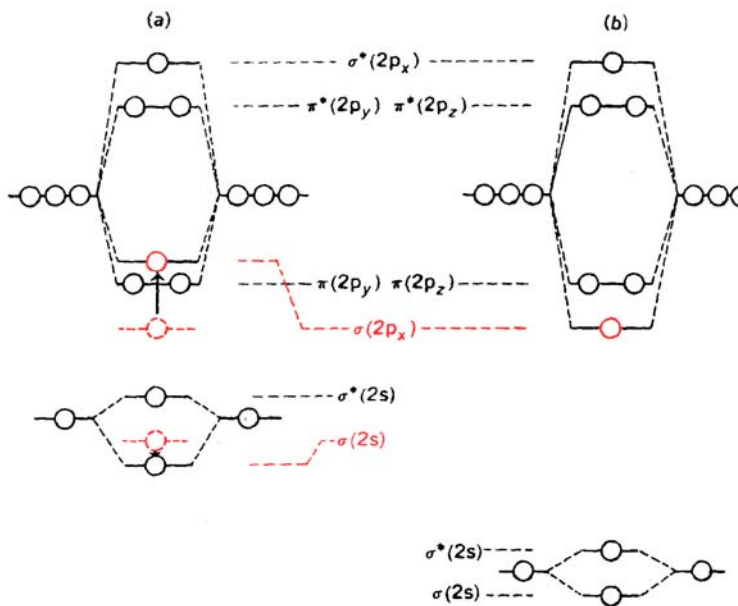


Figure 4-10 Molecular orbitals for first-row homonuclear diatomics: (a) B_2 , C_2 , N_2 ; (b) O_2 , F_2 .

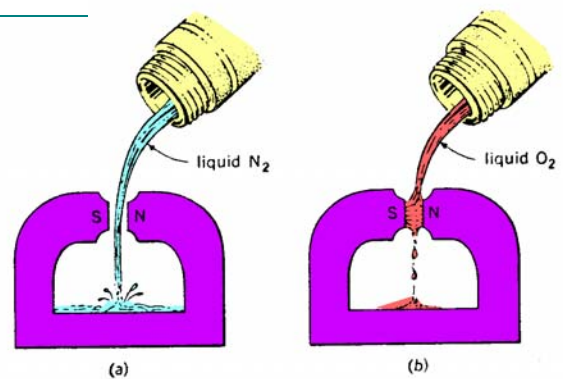


Figure 4-13 The oxygen molecule is magnetic, the nitrogen molecule is not. (a) Liquid nitrogen (bp = 77 degK) can be poured directly between the poles of a strong magnet. (b) Liquid oxygen (bp = 90 degK) is attracted by the magnet and fills up the gap between the two poles. This easily performed demonstration confirms the molecular orbital approach. Oxygen has two unpaired electrons (in antibonding orbitals) and is magnetic. Nitrogen has all its electrons paired and is not magnetic.

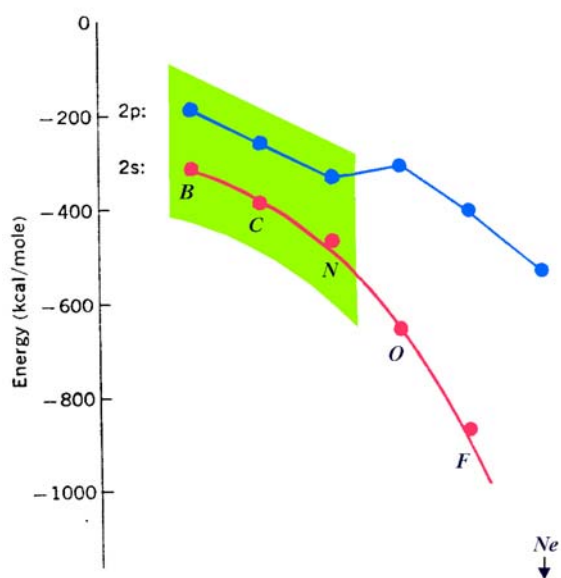


Figure 4-9 Atomic 2s and 2p energy levels for first-row atoms. The 2s and 2p orbitals of B, C and N (shaded) are close enough together to permit a significant interaction of their resultant M.O.'s.

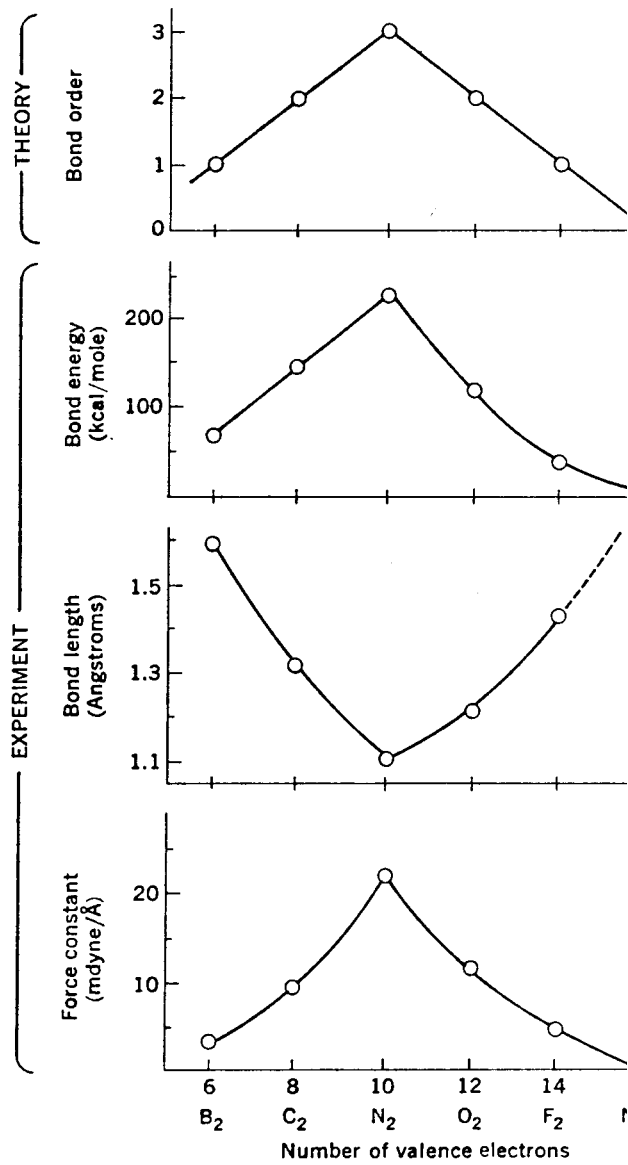


Figure 4-12 Trends in bond properties and predicted bond orders in first-row homonuclear diatomic molecules.

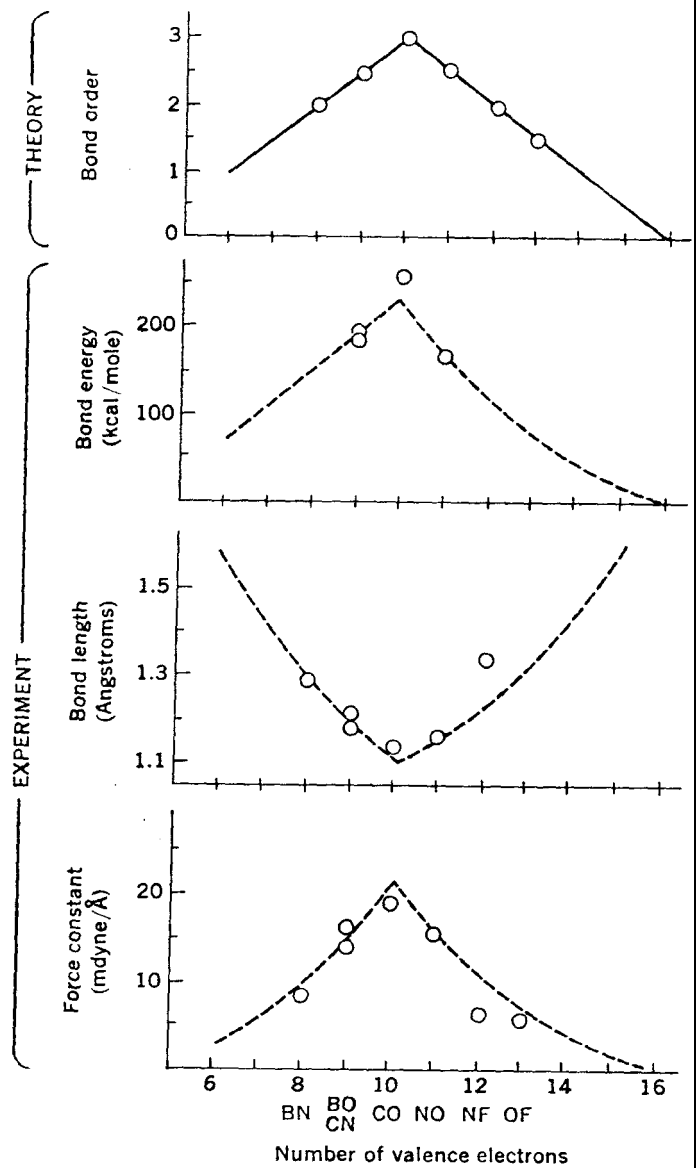


Figure 4-16 Trends in bond properties and predicted bond orders in first-row heteronuclear diatomic molecules.

ORBITAIS NAS MOLÉCULAS

A teoria dos orbitais moleculares (MO) constitui uma alternativa para se ter uma visão da ligação. De acordo com este enfoque, todos os elétrons de valência têm uma influência na estabilidade da molécula. (Elétrons dos níveis inferiores também podem contribuir para a ligação, mas para muitas moléculas simples o efeito é demasiado pequeno.) Além disso, a teoria MO considera que os orbitais atômicos, AOs, do nível de valência, deixam de existir quando a molécula se forma, sendo substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos que correspondem a novas distribuições da nuvem eletrônica (densidade de probabilidade). Esses novos níveis energéticos constituem uma propriedade da molécula como um todo e são chamados, conseqüentemente de *orbitais moleculares*.

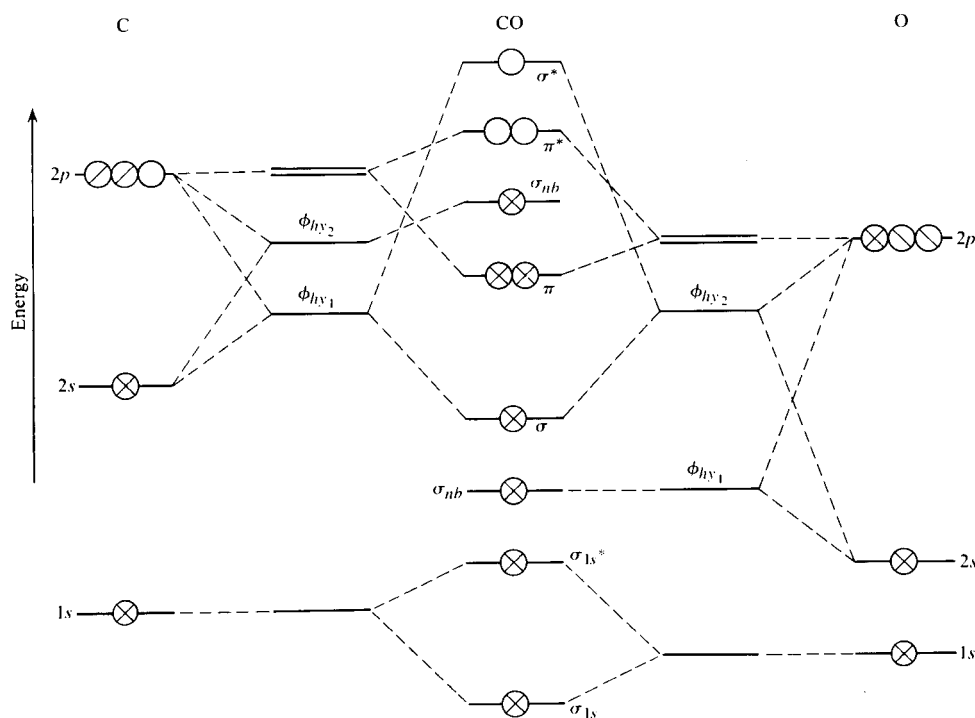


Figure 4.9 The molecular orbital energy-level diagram for CO. Adapted from M. Orchin and H. H. Jaffé, *Symmetry, Orbitals, and Spectra*, Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 47.

Table 4.3 Some common hybridizations and their geometries

sp	Linear
sp^2	Trigonal (120° bond angles)
sp^3, sd^3	Tetrahedral (109.5° bond angles)
d^2sp^3	Octahedral
dsp^2	Square planar
dsp^3	Trigonal bipyramidal or square pyramidal

Hybridization	Atomic orbitals
sp, sp^2, sp^3	$s + \text{arbitrary } p^n$
dsp^2	$d_{x^2-y^2} + s + p_x + p_y$
dsp^3 (TBP)	$d_z^2 + s + p_x + p_y + p_z$
dsp^3 (SP)	$d_{x^2-y^2} + s + p_x + p_y + p_z$
d^2sp^3	$d_{x^2-y^2} + d_z^2 + p_x + p_y + p_z$

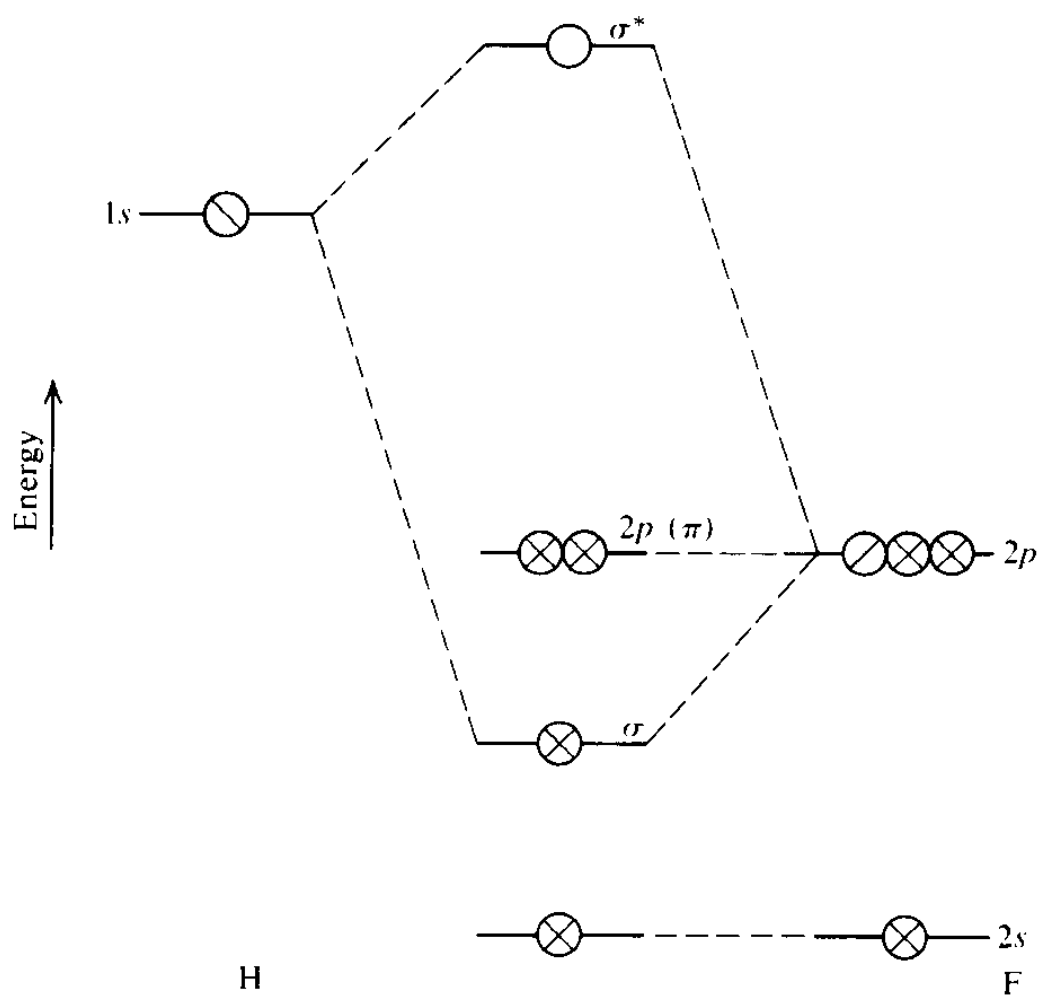
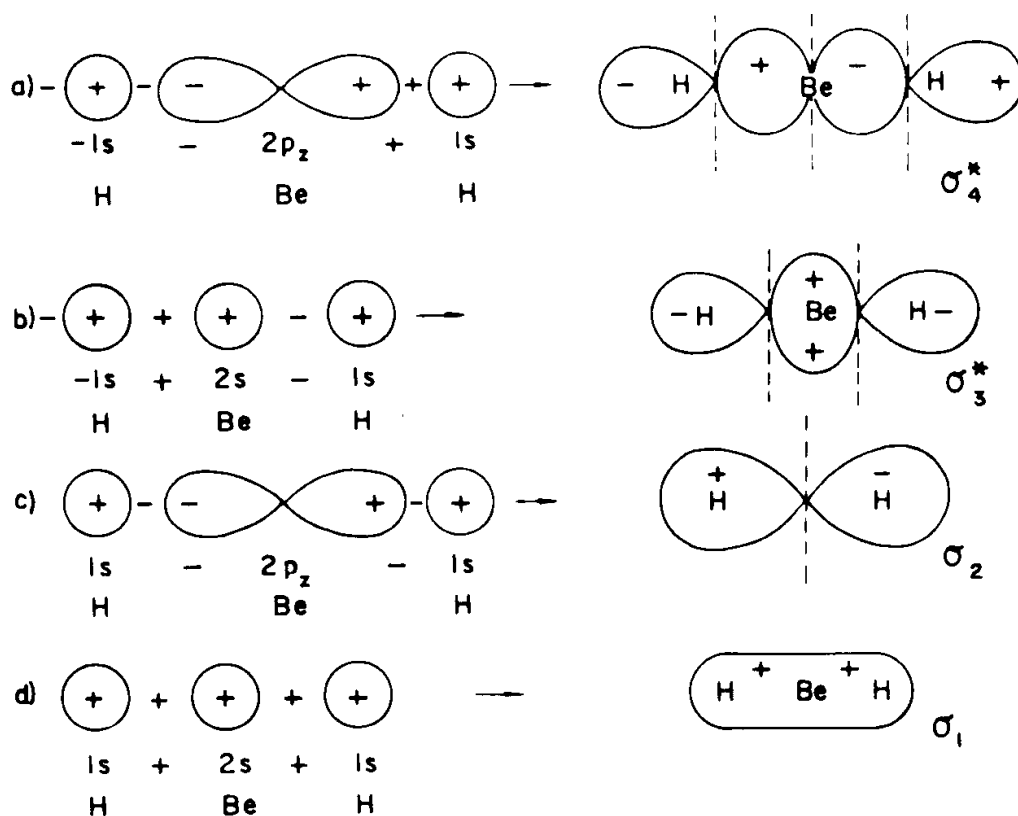
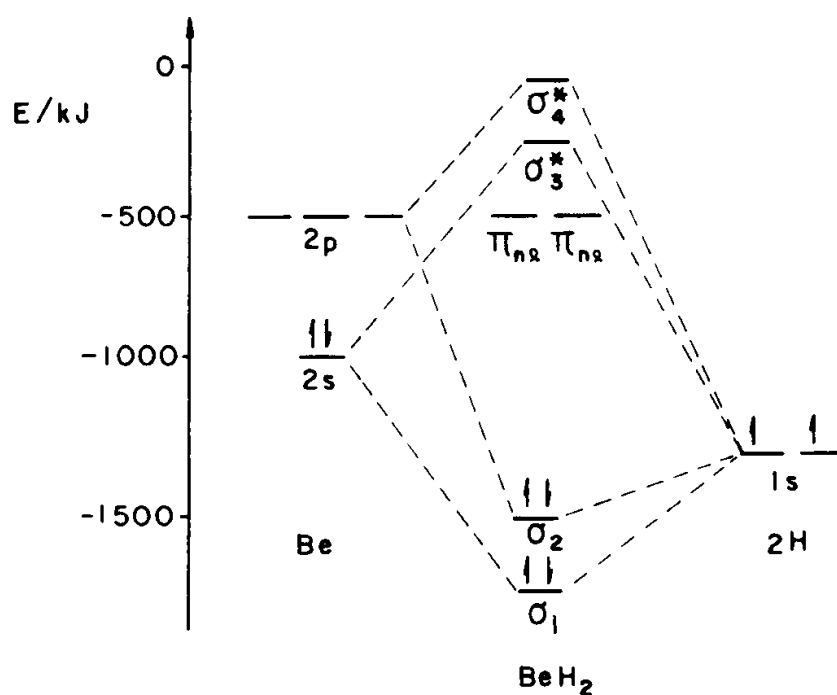


Figure 4.11 Molecular orbital energy-level diagram for HF.

Figura 6.23. Formação dos OM's da molécula BeH_2 .Figura 6.24. Diagrama de níveis de energia dos OM's da molécula BeH_2 .

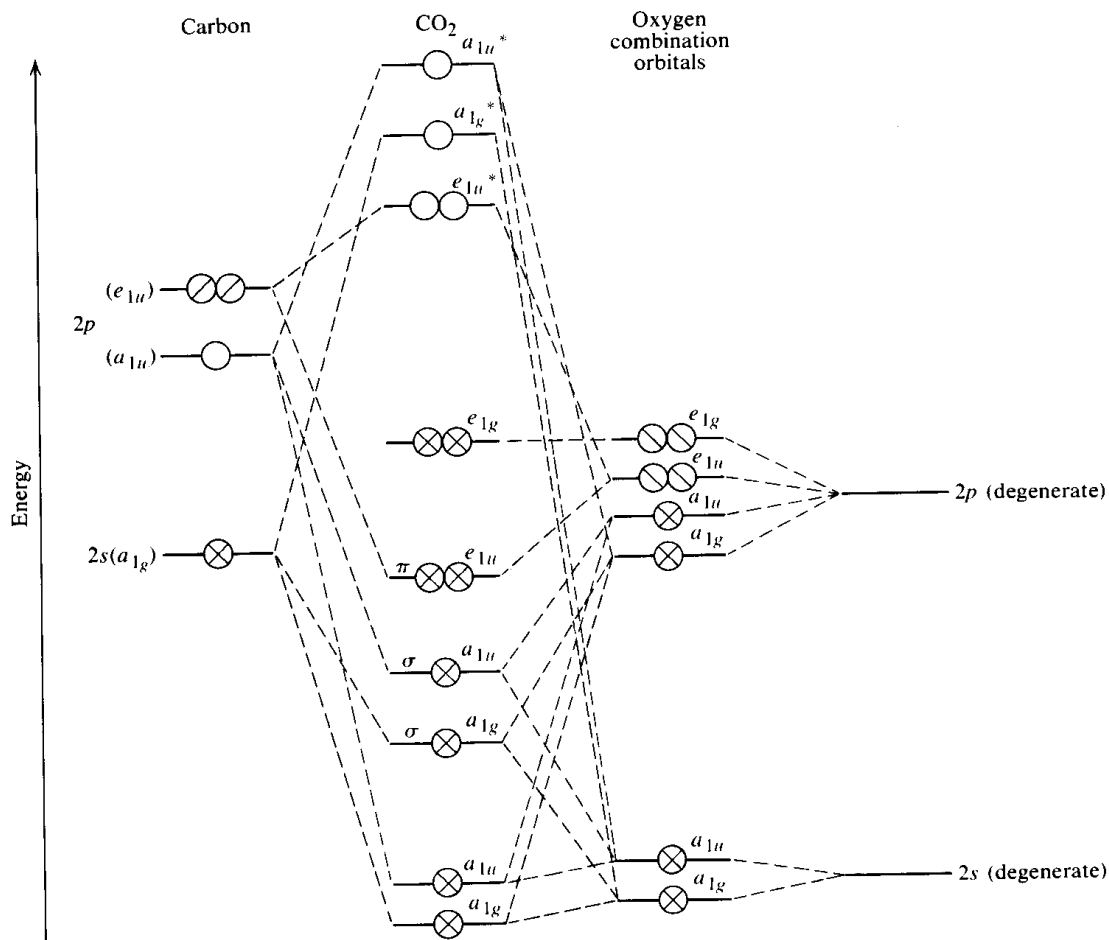


Figure 4.12 Qualitative molecular orbital energy-level diagram for CO_2 .

Figure 4.12 shows a qualitative molecular orbital energy level diagram. In general, the splitting between the π and π^* energy levels is smaller than that between σ and σ^* levels from the same set, because of less overlap for the π and π^* orbitals. The nonbonding “lone” pairs on the oxygens are in the lowest-energy a_{1g} and a_{1u} and in the e_{1g} orbitals. There are two σ bonding orbitals (a_{1g} and a_{1u}) and two π bonding orbitals (e_{1u}). We should verify that the number of molecular orbitals (12) is the same as the number of atomic valence orbitals (four orbitals for each of three atoms). A similar bonding scheme applies to other isoelectronic molecules or ions— CS_2 , N_2O , N_3 , OCN^- , NO_2^+ , etc. (see p. 63).

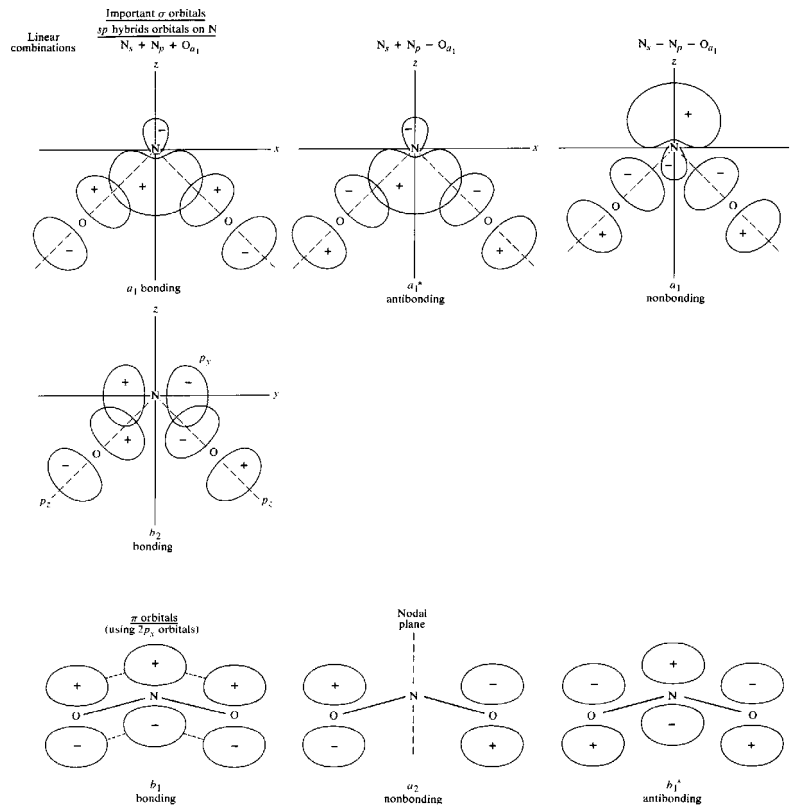


Figure 4.14 Molecular orbitals for NO_2 .

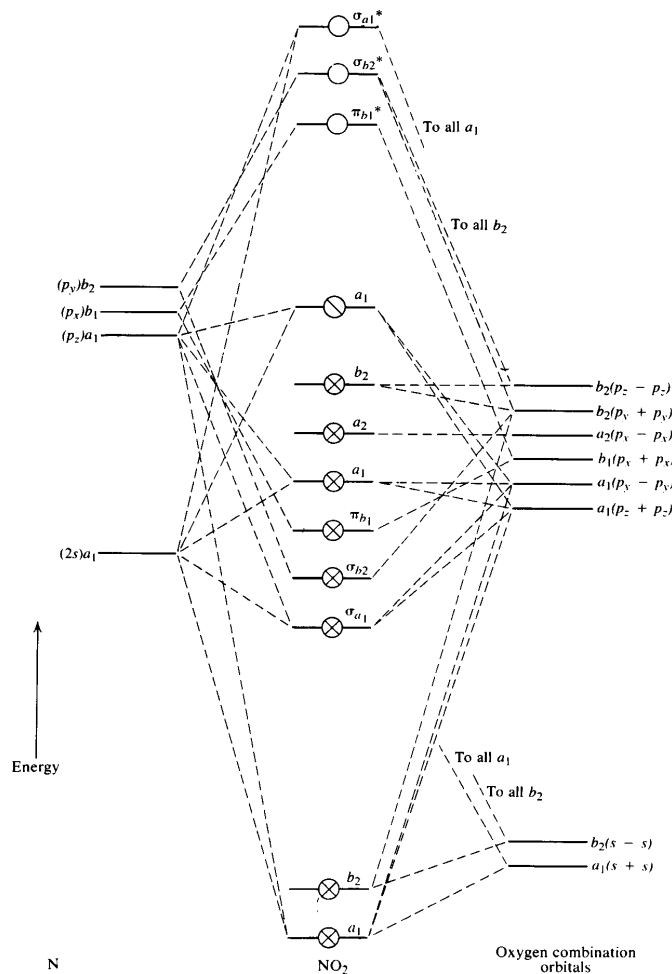
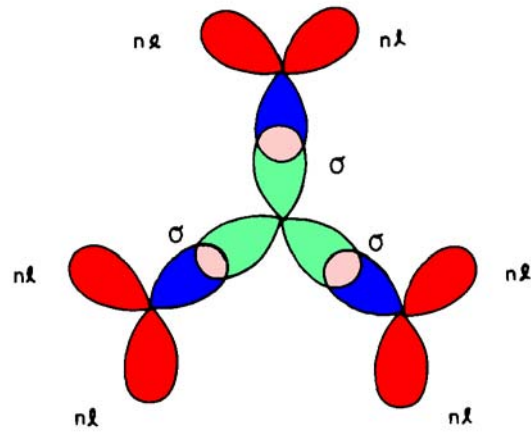
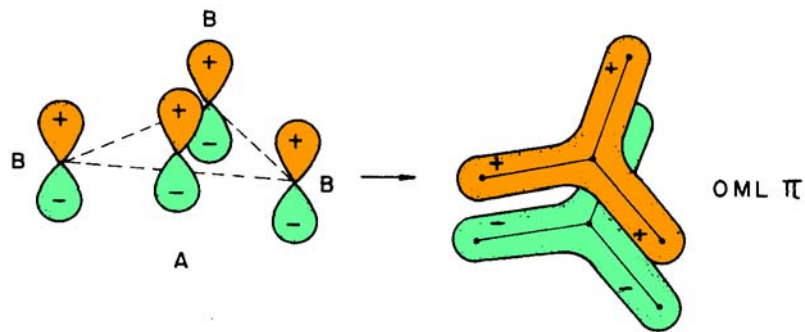


Figure 4.15 Qualitative molecular orbital energy-level diagram for NO_2 .

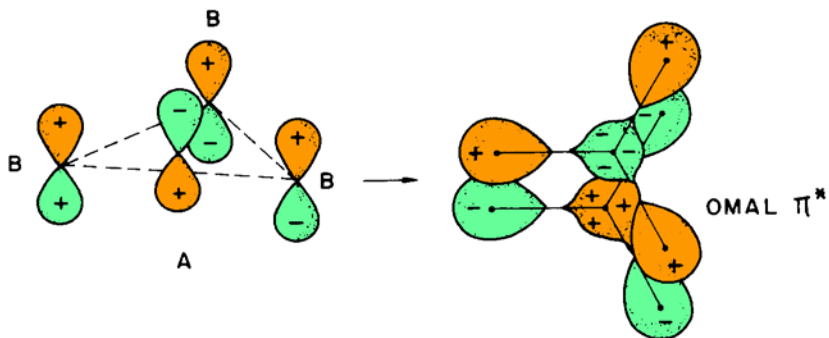
Ligações π em espécies planas do tipo AB_3 

Ligações σ e pares não-ligantes no plano xy para espécies do tipo AB_3 .



Formação do OML π em espécies planas do tipo AB_3 .

$$\pi_2^* = p_z(B) + p_z(B) + p_z(B) - p_z(A).$$



Formação do OMAL π^* em espécies planas do tipo AB_3 .

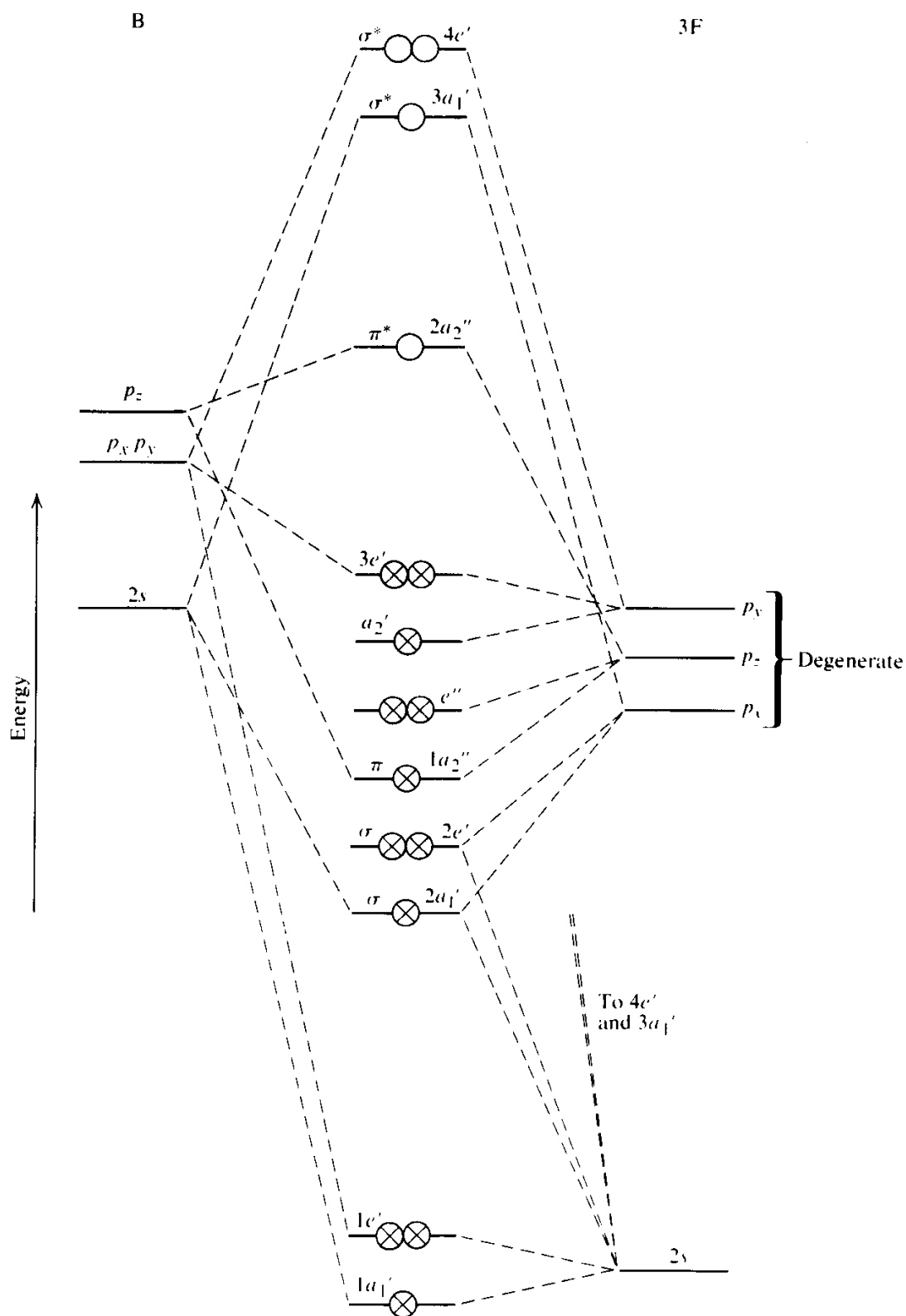


Figure 4.19 Qualitative energy-level diagram for BF_3 .

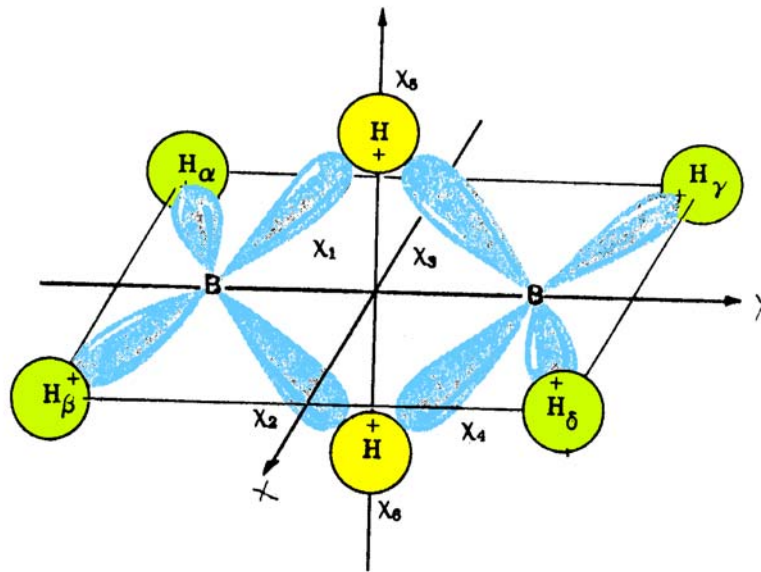


Figure 7-12 The structure of diborane.

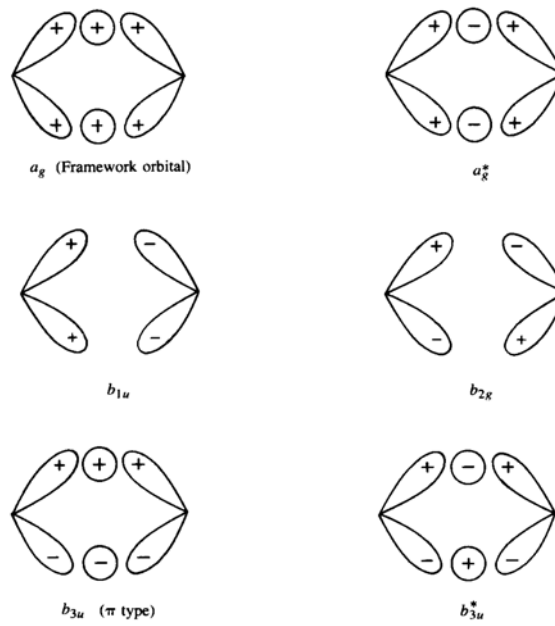


Figure 4.21 Bridge molecular orbitals for B₂H₆.

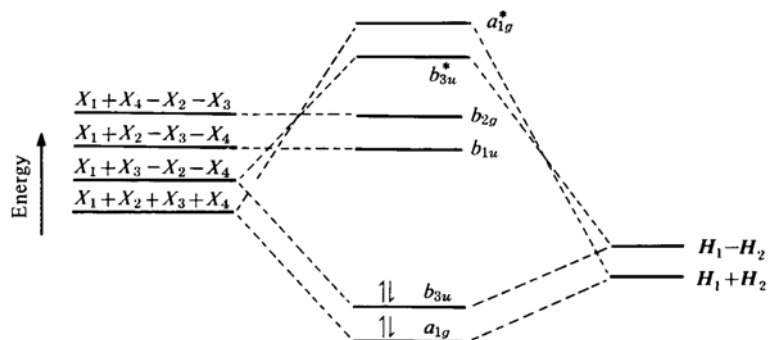


Figure 4.22 Qualitative energy-level diagram for the bridge bonding in B₂H₆.