



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**Pós-Graduação *stricto sensu* em Físico-Química**

Alessandra Meireles Rezende

**Estudo Teórico das Ligações Dihidrogênio com Base  
nos Índices de Ligação Multicêntricos**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Professor Doutor Kleber Carlos Mundim

Brasília  
Julho de 2009



---

Universidade de Brasília – Instituto de Química

## COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **Alessandra Meireles Resende**, intitulada **Um Estudo Teórico das Ligações Dihidrogênio com Base nos Índices de Ligação de Multi-Cêntricos**, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 10 de julho de 2009.

---

Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim  
Presidente (IQ – UnB)

---

Prof. Dr. Marçal de Oliveira Neto  
Membro Titular (IQ – UnB)

---

Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira  
Membro Titular (UEG-GO)

Brasília, 10 de julho de 2009.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

A todos os professores que me transmitiram conhecimento e me ajudaram de alguma forma. Em especial ao meu orientador, Professor Mundim, pela boa convivência e disposição em ajudar os seus alunos sempre.

Ao meu esposo.

Além de meus pais e irmãos, às minhas tias.

Aos meus colegas de laboratório, pelas ajudas que foram de grande importância para a execução desta pesquisa e pela companhia durante a rotina de trabalho.

E a todos aqueles que de alguma maneira me ajudaram na execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

Lista de símbolos e acrônimos .....	III
Lista de tabelas .....	IV
Lista de figuras .....	V
Resumo .....	VII
Abstract .....	VIII
1. Introdução .....	1
2. Evolução do Conceito de Ligações Químicas .....	3
3. Fundamentos da Química Quântica .....	8
4. Índices e Valência de um Grupo Atômico .....	24
5. Índice de Ligação e as Interações de Hidrogênio e Dihidrogênio .....	29
6. Procedimento para os Cálculos dos Índices e Análise dos Resultados Obtidos .....	35
7. Conclusões e Perspectivas Futuras .....	60
8. Bibliografia .....	63

## LISTA DE SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

- 2c-2e ----- dois centros 2 elétrons.
- 3c-2e ----- três centros 2 elétrons.
- 3c-4e ----- três centros 4 elétrons.
- RHF ----- restricted Hartree-Fock.
- UHF ----- unrestricted open-shell Hartree-Fock.
- ROHF ----- restricted open-shell Hartree-Fock.
- ROHF ----- restricted open-shell Hartree-Fock.
- HF ----- Hartree-Fock.
- LCAO ----- linear combination of atomic orbitals.
- MP2 ----- Møller–Pleset second order perturbation.
- 6-311G\*\* - Seis gaussianas primitivas para a descrição de cada orbital como das camadas internas, três gaussianas primitivas mais uma gaussiana difusa para a descrição de cada orbital atômico da camada de valência e a inclusão de uma função polarização para o hidrogênio e outra para os átomos pesados.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia de ligação dihidrogênio, índices de ligação de três centros  $I_{XHH}$ , índices de ligação de dois centros  $I_{HH'}$ , índices de ligação de três centros  $I_{HH'M}$  e distâncias  $R_{HH'}$  .....36

Tabela 2 – Energia de ligação dihidrogênio, soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ), soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'M}$ ) para os mesmos sistemas da tabela 1. .41

Tabela 3 – Energia de ligação dihidrogênio, índices de ligação de três centros  $I_{XHH}$ , índices de ligação de dois centros  $I_{HH'}$ , índices de ligação de três centros  $I_{HH'M}$  e distâncias  $R_{HH'}$  para os sistemas que apresentam lítio (Li). .....44

Tabela 4 – Energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol), soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ), soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'M}$ ) para os mesmos sistemas da tabela 3. ....50

Tabela 5 – Energia de ligação dihidrogênio, índices de ligação de três centros  $I_{XHH}$ , índices de ligação de dois centros  $I_{HH'}$ , índices de ligação de três centros  $I_{HH'M}$  e distâncias  $R_{HH'}$  para os sistemas contendo átomos de elevada eletronegatividade vizinhos ao hidrogênio. ....54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Função de onda de Heitler e London. ....	5
Figura 2 – Representação dos orbitais moleculares $\sigma$ e $\sigma^*$ resultantes da combinação dos orbitais atômicos para o caso $H_2$ . ....	6
Figura 3 – Representação espacial de um sistema de dois núcleos e dois elétrons. ....	10
Figura 4 – Esquema proposto por Russel para descrever a evolução do conceito de valência. ....	25
Figura 5 – Exemplo de interação dihidrogênio. ....	29
Figura 6 – Ligação entre um metal de transição M e a interação dihidrogênio. ....	30
Figura 7 – Ciclotrigalazano Estrutura determinada experimentalmente por Custelceam e colaboradores utilizando a difração de neutro. ....	31
Figura 8 – Estruturas idealizadas para os sistemas que apresentam interação do tipo 3 centros-2 elétrons (3c-2e). ....	32
Figura 9 – Orbitais moleculares para o modelo de ligação 3 centros-4 elétrons da molécula $[F_3]$ . ....	33
Figura 10 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros $I_{XHH}$ . ....	37
Figura 11 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de dois centros $I_{HH'}$ . ....	38
Figura 12 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros $I_{HH'M}$ . ....	39
Figura 13 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e distâncias $R_{HH'}$ (Å). ....	42
Figura 14 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ). ....	42
Figura 15 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'M}$ ). ....	43
Figura 16 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros $I_{XHH}$ . ....	45
Figura 17 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação dois centros $I_{HH'}$ . ....	46
Figura 18 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros $I_{HH'M}$ . ....	47
Figura 19 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e distâncias $R_{HH'}$ (Å). ....	48
Figura 20 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ). ....	50

Figura 21 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'M}$ ). .....51

Figura 22 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros  $I_{XHH}$  para os sistemas das tabelas 1 e 3. ....52

Figura 23 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de dois centros  $I_{HH'}$  para os sistemas da tabela 1 e 3. ....53

Figura 24 – Gráfico da relação entre energia de ligação e índice  $I_{XHH}$  em átomos de alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio. ....55

Figura 25 – Gráfico da relação entre energia de ligação e índice  $I_{HH'}$  em átomos de alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio. ....56

Figura 26 – Gráfico da relação entre energia de ligação e índice  $I_{HH'M}$  em átomos de alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio. ....57

Figura 27 – Gráfico da relação entre energia de ligação em função da distância  $R_{HH'}$  em átomos de alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio. ....58

Figura 28 – – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros  $I_{XHH}$  para os sistemas das tabelas 1 e 3. ....59



## RESUMO

As ligações químicas são de extrema relevância para se compreender a estrutura da matéria; portanto, no estudo de sistemas orgânicos ou inorgânicos, o principal instrumento do químico é o conceito de ligação química. Uma das teorias mais utilizadas para a descrição das ligações químicas é o modelo de Lewis, porém, casos mais complexos, como as ligações multicêntricas, geralmente não podem ser representados pelos modelos clássicos. Nesses casos, os índices de ligação são aplicados para a descrição de sistemas mais complexos. Nos últimos anos, sistemas multicêntricos que não são racionalizados pelos modelos clássicos e que apresentam novo tipo de ligação de hidrogênio, denominada ligação dihidrogênio, têm sido largamente estudados. Essa ligação pode ser representada por  $GXH^{\sigma^+} \dots H^{\sigma^-}M$  em que, X é um átomo mais eletronegativo que o átomo de hidrogênio, M menos eletronegativo que o átomo de hidrogênio e G um átomo ou grupo de átomos ligado a X. Como esses tipos de interação não podem ser descritos pelo modelo de Lewis, uma maneira alternativa de abordar este problema seria por meio dos índices de ligação multicêntricos. Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi de estudar as ligações do tipo dihidrogênio usando o conceito de índice de ligação multicêntrico.

**Palavras-chave:** Índices de ligação de três centros, ligação dihidrogênio, índices multicêntricos

## ABSTRACT

The chemical bonds are of extreme relevance to understanding the structure of the matter, thus, in the study of organic and inorganic systems the main instrument chemical is the concept of chemistry bonding. One of the theories more used to describe the chemical bonds is the theory of the Lewis, but, cases more complexes as the multicenter bond, generally must not be represented by the classical models. In these cases, the bond indices are applied for drawing these systems more complexes. In last years, multicenters systems that couldn't be described by the classical models, have being represented by a new kind of bond which is called dihydrogen bond, that has being largely studied. This kind of bond can be represented by  $GXH^{\sigma+} \dots H^{\sigma-}M$ , where X is an atom more electronegative than hydrogen atom and M less electronegative than hydrogen one and G an atom or group of atoms attached to X. As these types of interaction can't be description by the model of the Lewis, an alternative way to that this problem could be by multicenter bond indices theoretical study. In this sense, the main goal of this work were study the bond of dihydrogen systems using the concept of multicenter bond indices.

Keywords: Three center bond indices, dihydrogen binding, multicenter indices

# 1. INTRODUÇÃO

O estudo dos modelos de ligações químicas é importante para o entendimento das propriedades eletrônicas das moléculas, pois a racionalização de como os átomos ou moléculas interagem entre si permite nortear o experimentador no desenvolvimento de novas técnicas e metodologias visando ao desenho de novos materiais e melhor descrição da estrutura da matéria.

Um dos modelos clássicos mais utilizados para descrição das ligações químicas é a teoria de Lewis, em que os átomos se ligam obedecendo à regra do octeto, porém, nem todas as ligações são racionalizadas pela teoria de valência de Lewis, pois há moléculas estáveis, como  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  e  $\text{SF}_4$  em que o átomo central não completa oito elétrons na camada de valência ou ultrapassa esse limite [1].

As estruturas estáveis como  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_4$  as quais apresentam mais de oito elétrons na camada de valência são caracterizadas como sistemas hipervalentes, e os sistemas nos quais o átomo central é deficiente de elétrons – como  $\text{BeCl}_2$  e  $\text{BCl}_3$  – são denominados hipovalentes.

A explicação para estes tipos de sistemas que não obedecem à regra do octeto veio com o surgimento da mecânica quântica e a introdução do conceito de índices de ligação multicêntricos. Nesse modelo elétrons são redistribuídos em torno dos diferentes centros atômicos permitindo assim, diferentemente do modelo de Lewis, uma descrição mais consistente das ligações químicas, por meio, da densidade eletrônica.

E como as ligações dihidrogênio são sistemas multicêntricos, os quais, não são sistemas convencionais e atualmente este tipo de ligação vem recebendo muita atenção, pois, pode interagir com estrutura de composto em solução, em estado sólido, gasoso, na reatividade e seletividade de reação e na síntese de macromolécula, assim, um dos objetivos deste trabalho é estudar esta ligação [2-7].

Neste contexto, a descrição das ligações dihidrogênio que são interações multicentricas pode ser feita baseada na matriz densidade de primeira ordem, ou na matriz densidade de segunda ordem denominado modelo EPP (Effective Pair Population). A matriz densidade de segunda ordem se assemelha ao modelo de Lewis quando se baseia na expansão geminal das densidades dos pares eletrônicos [8]. No modelo EPP, a relação entre os índices obtidos ocorrerá no nível Hartree

Fock, ou seja, quando a correlação eletrônica entre os orbitais não for levada em consideração nos cálculos realizados.

No entanto, nos últimos anos, uma das polêmicas que surgiu em torno das ligações multicêntricas foi com relação ao significado físico dos sinais dos índices de ligação. Para Robert Ponec e colaboradores, os valores positivos dos índices de ligação caracterizam ligações do tipo três centros dois elétrons ( $3c - 2e$ ), enquanto que os valores negativos dos índices indicariam que a ligação do sistema seria do tipo três centros quatro elétrons ( $3c - 4e$ ) [9]. Por outro lado para Giambiagi e colaboradores, o sinal negativo do índice de ligação indica o alongamento da ligação XH e diminuição do comprimento da ligação HM [10].

Assim, este trabalho teve como principais objetivos:

Realizar um breve estudo da evolução do conceito de ligações químicas desde a antiguidade até o momento atual.

Estudar os índices de ligação em sistemas multicêntricos que apresentam ligação dihidrogênio, os quais, são representados por  $GXH^{\sigma+} \dots H^{\sigma-}M$  onde, X é um átomo mais eletronegativo que o átomo de hidrogênio, M menos eletronegativo que o átomo de hidrogênio e G um átomo ou grupo de átomos ligado a X.

Analisar as controvérsias com relação ao sinal dos índices de ligação em sistemas multicêntricos.

Correlacionar energia de ligação em função dos índices ( $I_{XHH}$ ,  $I_{HH'}$  e  $I_{HH'M}$ ) e energia de ligação em função das distâncias  $R_{HH'}$  (Å), para sistemas que apresentam átomos com efeitos de eletronegatividade semelhantes e não semelhantes ligados ao hidrogênio. E também analisar energia de ligação em função da distância.

## 2 EVOLUÇÃO DO CONCEITO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS

No início do século XX, os estudos a respeito dos modelos atômicos baseados na teoria quântica mudaram a concepção de como os átomos se agregam para formar a matéria, porém as primeiras idéias propostas para explicar a natureza da matéria surgiram na antiguidade.

Os filósofos gregos foram os primeiros a propor teorias para compreender a estrutura da matéria. Para Tales de Mileto, a água seria o elemento básico para a formação dos demais materiais. No século VI a.C., Anaxímenes sugeriu que o ar fosse a substância primordial constituinte do Universo. Heráclito (cerca de 540-480 a.C), estando a natureza em constante mudança, sugeriu que o fogo seria o elemento essencial na compreensão da estrutura da matéria, pois, este poderia produzir uma mudança notável da matéria.

O filósofo Empédocles (cerca de 490-430 a.C.) reuniu essas propostas e sugeriu que ar, água e fogo seriam os constituintes fundamentais para composição da matéria. Em estudos posteriores, Empédocles acrescentou quarto elemento, a terra.

Aristóteles modificou a doutrina de Empédocles propondo que tais elementos, terra, água, ar e fogo poderiam transformar-se uns nos outros, e ao combinarem originariam todos os materiais. Por outro lado, Leucipo e Demócrito (século V a. C) propuseram a teoria que ficou conhecida como atomismo, esta sugeria que a matéria não poderia ser dividida infinitamente.

A teoria aristotélica predominou durante séculos em relação ao atomismo, porém durante esse tempo outros estudiosos sugeriram a existência de partícula indivisível denominada átomo, que constituiria a matéria. E, posteriormente, foi sugerida a teoria na qual foi introduzido elemento primordial: o flogístico, este seria desprendido nas combustões. Essa proposta foi derrubada com os experimentos de Lavoisier (século XVIII).

Embora vários outros estudiosos propuseram a existência de uma partícula indivisível denominada átomo, como havia sugerido Leucipo e Demócrito, este modelo não foi aceito pela comunidade científica até a primeira metade do século XIX.

Somente por volta de 1808, quando John Dalton propôs que a matéria seria constituída de átomos, que seriam partículas indivisíveis e indestrutíveis. Com esta hipótese Dalton explicou várias leis da química que até então eram consideradas empíricas. As idéias de Dalton foram consideradas plausíveis dentro da comunidade de químicos.

Em seguida Frankland, ao estudar compostos organometálicos, propôs a chamada propriedade de valência que se baseava na característica de cada metal combinar unicamente com número fixo de grupos orgânicos, sendo este um dos conceitos pioneiros empregados para racionalizar as ligações químicas.

Em 1897, J. J. Thomson após descobrir o elétron apresentou o seu modelo para o átomo. De acordo com Thomson, o átomo seria uma esfera de carga positiva no qual estariam embebidos os elétrons.

Rutherford e seus colaboradores, em 1911, verificaram que o átomo não era esfera maciça, mas sim constituído por um núcleo central positivo e uma região envolvente constituída por cargas negativas (os elétrons) denominada eletrosfera.

Niels Bohr, em 1913, aperfeiçoou o modelo atômico de Rutherford baseando-se na teoria dos quanta de Planck. Bohr propôs o modelo das órbitas estacionárias em que os elétrons se moveriam em torno de um núcleo em órbitas circulares. Logo após Bohr enunciar seu modelo, Sommerfeld sugeriu que as órbitas fossem elípticas.

O modelo de Bohr inspirou Lewis a propor a teoria do emparelhamento eletrônico. Assim, em 1916, em trabalhos independentes, Kossel e Lewis propuseram que a capacidade de ligação entre os elementos químicos se baseava em atingir oito elétrons na camada de valência. Kossel propunha que os oito elétrons na camada de valência seriam alcançados pela doação e ganho integral de elétrons em compostos iônicos. Lewis acreditava que os oito elétrons na camada de valência eram alcançados pelo compartilhamento eletrônico [11,12]. Posteriormente, em 1921, Langmuir propôs que a ligação química pudesse ocorrer de dois modos diferentes: um pelo compartilhamento de pares de elétrons entre átomos ligantes e o outro por intermédio da atração eletrostática entre íons [13, 14].

Olhando para a história da evolução da química percebe-se então que os modelos clássicos não explicam os sistemas hipovalentes (menos de oito elétrons na camada de valência) e hipervalentes (mais de oito elétrons na camada de valência). Com o desenvolvimento da Mecânica Quântica a partir da década de 1920, originou a primeira descrição quanto-mecânica de uma ligação covalente, publicada por Heitler e London em 1927, em que foi estudado teoricamente a formação da molécula de  $H_2$  [15].

Eles propuseram que a ligação  $H_2$  poderia ser racionalizada por meio da sobreposição das duas formas covalentes:

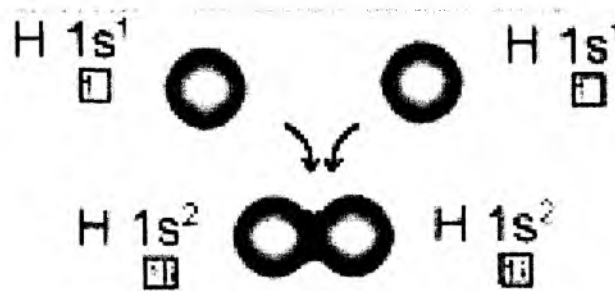


Figura 1 – Função de onda de Heitler e London.

E baseados na proposta destes dois autores para a descrição das ligações químicas, Pauling, Slater e colaboradores desenvolveram a Teoria de Ligação de Valência (TLV) para explicar a formação de uma ligação covalente fundamentados na Mecânica Quântica.

A TLV pode ser analisada como transposição quanto-mecânica das idéias de ligação química desenvolvida por Lewis, pois o compartilhamento de dois elétrons (visão de Lewis) é representado pela superposição de dois orbitais atômicos.

De acordo com esta teoria, a ligação química é baseada na suposição de que os orbitais atômicos são usados quando o átomo forma ligação com um ou mais átomos, e que o par de elétrons ligados ocupa um orbital em cada um dos átomos simultaneamente. Neste caso, os elétrons, em uma ligação, estão localizados entre os dois átomos ligados, o que enfatiza o caráter covalente da ligação química.

Pauling, em 1931, identificou que o modelo de Heitler-London poderia ser estendido para moléculas maiores, sugerindo método denominado hibridação. Este modelo explica as ligações nas moléculas, por meio de orbitais híbridos, que são formados pela união de orbitais s, p e d [16].

Posteriormente, 10 anos depois, foi desenvolvida a teoria dos orbitais moleculares (TOM) por Hückel e Mulliken, a qual surgiu como alternativa a Teoria de Ligação de Valência, que descreve os orbitais moleculares como combinação linear de orbitais atômicos; desta maneira, as funções de onda dos orbitais atômicos são combinadas matematicamente para gerar as funções de onda dos orbitais moleculares resultantes.

Assim, para o caso do  $H_2$ ,  $c_s$  são os coeficientes orbitais e  $\varphi_a$  e  $\varphi_b$  são as funções de onda dos orbitais atômicos e os elétrons pertencem à molécula como um todo. A figura 2 mostra a combinação linear dos orbitais atômicos e formação dos orbitais moleculares para o  $H_2$

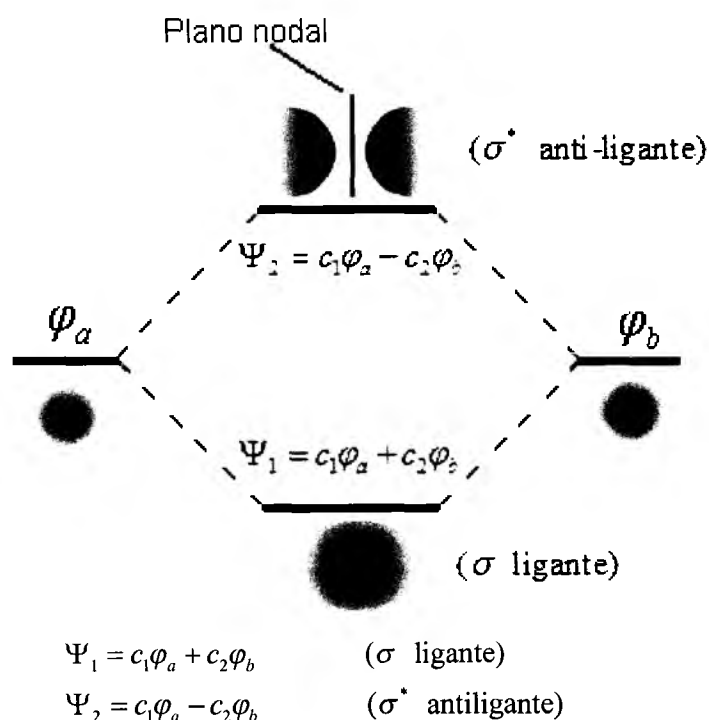


Figura 2 – Representação dos orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\sigma^*$  resultantes da combinação dos orbitais atômicos para o caso  $H_2$ .



Durante muito tempo ocorreu divergência entre os pesquisadores quanto à utilização da Teoria de Ligação de Valência (TLV) ou Teoria do Orbital Molecular (TOM). Hoje, com a utilização de algoritmos matemáticos mais refinados mostrou-se que ambas as teorias levam aos mesmos resultados para as observáveis físicas e propriedades eletrônicas.

### 3. FUNDAMENTOS DA QUÍMICA QUÂNTICA

Neste capítulo faremos uma breve discussão dos fundamentos da teoria quântica. Do ponto de vista da mecânica clássica, as partículas constituintes dos átomos são esféricas, massivas e carregadas eletricamente cujas interações são representadas por potenciais clássicos. Nesse caso, as interações eletrônicas não são levadas em conta. Por outro lado, do ponto de vista da química quântica, os elétrons são descritos por funções de ondas obtidas a partir da solução da equação de Schrödinger dependente do tempo, que no caso de uma partículas é dada pela expressão:

$$\hat{K}\Psi(\vec{r},t) + \hat{V}\Psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}. \quad (1)$$

Onde  $\hat{K}$  e  $\hat{V}$  são os operadores energia cinética e potencial, respectivamente.  $\Psi(\vec{r},t)$  é a função de onda eletrônica e neste caso,  $\int \Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)dV$  descreve a probabilidade de se encontrar um elétron no estado quântico descrito pela função de onda  $\Psi(\vec{r},t)$  no intervalo de tempo entre  $t$  e  $t + \Delta t$  e no elemento de volume  $dV$ .

As dificuldades de se obter as soluções desta equação diferencial podem ser minimizadas considerando as interações entre as partículas constituintes do sistema descritas por potenciais não dependentes do tempo. Isto permite desmembrar a equação diferencial (Equação 1) em duas outras equações uma delas dependente das coordenadas espaciais e a outra do tempo, pois, nesta aproximação a energia é uma função exclusiva das coordenadas espaciais. Assim, todas as informações relativas ao sistema são obtidas por meio da solução da equação de Schrödinger utilizando a soma dos operadores lineares energia cinética ( $\hat{T}$ ) e energia potencial ( $\hat{V}$ ). Neste caso, a equação de Schrödinger na sua forma independente do tempo [17] é descrita por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_{elet}(r) + \hat{T}_{nucl}(R) + \hat{V}_{nucl-elet}(R, r) + \hat{V}_{elet-elet}(r) + \hat{V}_{nucl-nucl}(R), \quad (3)$$

onde  $\hat{T}(r)_{elet}$  é o operador da energia cinética do elétron,  $\hat{T}(R)_{nucl}$  é o operador da energia cinética do núcleo,  $\hat{V}(R, r)_{nucl-elet}$  é o operador da energia potencial entre o núcleo e o elétron,  $\hat{V}(r)_{elet-elet}$  é o operador da energia potencial de repulsão eletrônica e  $\hat{V}(R)_{nucl-nucl}$  é o operador da energia potencial de repulsão nuclear,  $R$  representa a coordenada do núcleo e  $r$  coordenada do elétron. Assim, a função de onda que é autofunção do operador hamiltoniano ( $\hat{H}$ ), é definido pela soma do operador  $\hat{V}$  da energia potencial e o operador  $\hat{T}$  da energia cinética que descrevem o comportamento de todas as partículas de um sistema.

Faremos agora, um breve parêntese para explicar o que venham a ser as coordenadas atômicas. Como pode ser visto na equação 1, diversas constantes e grandezas estão presentes, tornando a equação extensa, e por isso, foi convencionalizado usar as unidades atômicas para que tais constantes pudessem ser reduzidas à unidade. Deste modo, a unidade de massa passou a ser a massa do elétron ( $9,1095 \times 10^{-31} \text{Kg}$ ), bem como sua carga ( $1,6022 \times 10^{-19} \text{C}$ ), a distância passou a ser expressa em Bohr's ( $5,2918 \times 10^{-11} \text{m}$ ), a energia em Hartrees ( $4,3598 \times 10^{-18} \text{J}$ ). Portanto, a equação de Schrödinger de um elétron em um potencial coulombiano que era representada por:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

passa a ser representada por:

$$\hat{H}\Psi = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \hat{V} \right] \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Uma generalização desta equação para um sistema molecular constituído de muitos corpos e não relativístico, o operador hamiltoniano  $\hat{H}$  pode ser reescrito em unidades atômicas da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4)$$

No qual o primeiro termo se refere à energia cinética dos elétrons, o segundo a energia cinética dos núcleos, o terceiro a atração núcleo-elétron, os dois últimos à repulsão núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente e  $M_A$  é a massa reduzida. Sendo  $\vec{r}_i$ ,  $i=1, \dots, N$  e  $\vec{R}_A$ ,  $A=1, 2, \dots, M$ , os vetores posição dos elétrons e núcleos respectivamente, conforme descrito na figura 3.

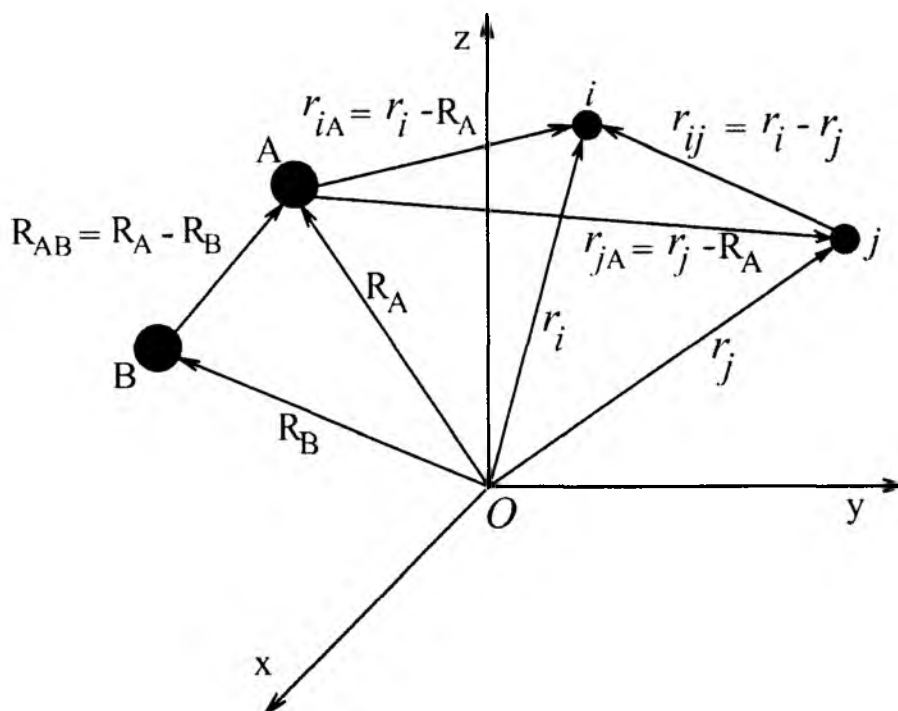


Figura 3 – Representação espacial de um sistema de dois núcleos e dois elétrons.

Embora não haja limitação na equação de Schrödinger quanto ao número de elétrons, não existe solução analítica para sistemas multieletrônicos. Nestes casos as soluções da equação diferencial são obtidas numericamente. Devido à complexidade dos cálculos numéricos que limitam os recursos computacionais existentes, hoje há corrida científica na busca de metodologias que venham minimizar o custo computacional para realizar os cálculos de propriedades eletrônicas.

Atualmente a aproximação de Born-Oppenheimer e de Hartree-Fock são as metodologias mais utilizadas na descrição de sistemas atômicos e moleculares [18].

### 3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer e de Aproximação Hartree-Fock

A seguir faremos uma breve apresentação das aproximações de Born-Oppenheimer e de Hartree-Fock.

A aproximação adiabática de Born-Oppenheimer consiste basicamente em separar o movimento nuclear do movimento eletrônico, pois, ao considerar o movimento nuclear e eletrônico simultaneamente, aumentam as dificuldades para a resolução da equação de Schrödinger. Na verdade a real consideração que está sendo feita é que a massa dos núcleos é consideravelmente maior que a dos elétrons. Então, se estes estão se movendo, assim o fazem a uma velocidade muito menor que a dos elétrons, de tal forma que se pode considerar estarem os núcleos estacionários com relação aos elétrons. Essa aproximação é conhecida como aproximação adiabática.

Considerando uma expansão adiabática, pode-se escrever uma função eletrônica ( $\phi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ ) que varia vagarosamente com os valores de “ $\mathbf{R}$ ”, sendo “ $\mathbf{R}$ ” um parâmetro e para cada valor de  $\mathbf{R}$  ter-se-á uma configuração correspondente para  $\phi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ . Onde  $\mathbf{r}$  é o vetor posição do elétron.

Assume-se que a função onda  $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$  é uma função de variáveis separáveis, isto é, a função de onda que dependia simultaneamente de  $\vec{r}_i$  e  $\vec{R}_A$  passa a ser dividida em uma função que depende apenas das coordenadas dos elétrons ( $\vec{r}_i$ ) (e que está parametrizada com relação às coordenadas dos núcleos  $\vec{R}_A$ ) e de uma outra função que representa os núcleos. Então:

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = \phi_i(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \chi_i(\vec{R}_A)$$

Neste contexto a equação de Schrödinger multi-eletrônica assume a forma;

$$\left[ \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_N(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + V_e(\vec{r}) + V_N(\vec{R}) \right] \sum_i \phi_i(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}_A\}) \chi_i(\{\vec{R}\}) = E \sum_i \phi_i(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}_A\}) \chi_i(\{\vec{R}\})$$

ou ainda,

$$\sum_i \left\{ \hat{T}_N(\phi_i \chi_i) + \hat{T}_e(\phi_i \chi_i) + V_N(\phi_i \chi_i) + V_e(\phi_i \chi_i) + V_{Ne}(\phi_i \chi_i) \right\} = E \sum_i \phi_i \chi_i$$

A equação acima pode ser ainda expressa na seguinte forma geral

$$\sum_i \left\{ - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 (\phi_i \chi_i) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 (\phi_i \chi_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} (\phi_i \chi_i) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} (\phi_i \chi_i) + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} (\phi_i \chi_i) \right\} = E \sum_i \phi_i \chi_i$$

Contudo:

$$\begin{aligned} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 (\phi_i \chi_i) &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} [(\nabla_A^2 \phi_i) \chi_i + (\nabla_A^2 \chi_i) \phi_i + (\nabla_A \phi_i)(\nabla_A \chi_i)] = \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} (\nabla_A^2 \phi_i) \chi_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} (\nabla_A^2 \chi_i) \phi_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} (\nabla_A \phi_i)(\nabla_A \chi_i) \end{aligned}$$

Destas duas últimas equações tira-se que;

$$\begin{aligned} \sum_i \left\{ - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} (\nabla_A^2 \phi_i) \chi_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} (\nabla_A^2 \chi_i) \phi_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} (\nabla_A \phi_i)(\nabla_A \chi_i) \right\} = \\ \sum_i \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 (\phi_i \chi_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} (\phi_i \chi_i) - \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} (\phi_i \chi_i) - \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} (\phi_i \chi_i) + E \phi_i \chi_i \right\} \end{aligned}$$

Para cada valor de “i” existe uma equação diferencial e essas equações não podem ser resolvidas analiticamente para sistemas de muitos corpos. Para possibilitar tal resolução é necessário separá-la em duas partes, uma eletrônica e

outra nuclear. Então, multiplica-se a última equação por  $1/\chi_i\phi_i$  e a seguinte expressão pode ser obtida:

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \frac{1}{\phi_i} (\nabla_A^2 \phi_i) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{1M_A} \frac{1}{\chi_i} (\nabla_A^2 \chi_i) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \frac{1}{\phi_i \chi_i} (\nabla_A \phi_i)(\nabla_A \chi_i) \right] =$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{1}{\phi_i} (\nabla_i^2 \phi_i) - \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} + E$$

Neste instante faz-se a separação de variáveis entre as partes eletrônica e a nuclear. Vale lembrar que a única consideração que foi feita até agora foi assumir que o potencial é independente do tempo e que nenhuma aproximação foi feita, já que  $\phi_i(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$  e  $\chi_i(\vec{R}_A)$  são conjuntos completos de funções.

O valor de  $\nabla_A^2 \phi_i$  é muito pequeno, e sendo dividido por  $M_A$  (a massa do núcleo que é cerca de 2000 vezes maior que a massa do elétron) pode-se considerar este valor aproximadamente igual a zero. A mesma consideração pode ser feita para o termo  $\nabla_A \phi_i$ . Essa aproximação é conhecida como aproximação de *Born-Oppenheimer*. Neste contexto o operador Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{1M_A} \frac{1}{\chi_i} (\nabla_A^2 \chi_i) - E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{1}{\phi_i} (\nabla_i^2 \phi_i) - \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}}$$

Consideramos que a localização dos núcleos é constante isto é, assumimos que eles estão fixos. Quando isso acontece, tanto o lado esquerdo quanto o lado direito da equação acima tornam-se iguais a uma constante relativa aos valores fixados para os vetores de distância entre os núcleos. Então, separando-se a parte nuclear da eletrônica teremos duas equações, a primeira expressa a equação de Schrödinger para a parte nuclear e a segunda para a parte eletrônica.

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \frac{1}{\chi_i} (\nabla_A^2 \chi_i) - E = -\varepsilon_i(\bar{R})$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{1}{\phi_i} (\nabla_i^2 \phi_i) - \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} = -\varepsilon_i(\bar{R})$$

O lado esquerdo das duas igualdades se trata de uma constante de separação. Multiplicando-se os dois termos segunda equação acima por  $-\phi_i$ , tem-se:

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (\nabla_i^2 \phi_i) - \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi_i - \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \phi_i + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} \phi_i = -\varepsilon_i(\bar{R}) \phi_i$$

O primeiro termo nada mais é que o termo correspondente à energia cinética dos elétrons ( $T_{el}\phi_i$ ), todos os outros termos do primeiro membro são correspondentes à energia potencial ( $V_{el}\phi_i$ ). Sendo assim, a equação de autovalor para a parte eletrônica de uma molécula poliatômica pode ser expressa por:

$$(T_{elet} + V_{elet})\phi_i(\vec{r}; \bar{R}) = H_{elet}\phi_i(\vec{r}; \bar{R}) = \varepsilon_i(\bar{R})\phi_i(\vec{r}; \bar{R})$$

Neste caso, a equação para a parte nuclear da molécula pode ser obtida usando-se o mesmo procedimento e multiplicando-a por  $-\chi_i$ , de onde se obtém,

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} (\nabla_A^2 \chi_i) + \varepsilon_i(\bar{R})\chi_i = +E\chi_i$$

A equação de autovalor para a parte eletrônica de uma molécula poliatômica pode ser expressa por:

$$T_N \chi_i(\bar{R}) + \varepsilon(\bar{R})\chi_i(\bar{R}) = H_N \chi_i(\bar{R}) = E\chi_i(\bar{R})$$

Onde  $T_N$  é o operador de energia cinética referente ao núcleo e  $\varepsilon(\bar{R})$  funciona como potencial para o movimento nuclear.



O Hamiltoniano nuclear é composto pela energia cinética dos núcleos ( $T_N$ ) e pela energia potencial ( $\varepsilon$ ), neste caso  $\varepsilon(\bar{R})$  é responsável por fornecer a expressão de potencial para  $H_{\text{Núcleo}}$ . Na verdade o segundo termo é a própria superfície de potencial (SEP) na qual a movimentação nuclear ocorre. Então  $\varepsilon$  é um autovalor do sistema para cada configuração nuclear, pois depende parametricamente das coordenadas nucleares. Mudando-se as coordenadas nucleares a função que descreve o comportamento eletrônico muda e passa a fornecer um outro autovalor. Tem-se, então, um valor de energia eletrônica para cada configuração nuclear. Achando uma função que forneça os valores das energias eletrônicas em função das coordenadas nucleares fica determinada a função de potencial, e é desejável que se faça isso sem ter que resolver a equação de Schrödinger eletrônica para cada configuração nuclear.

Em suma, ao ponderar que os elétrons se movem com maior rapidez que os núcleos, pois, comparativamente as massas dos núcleos são elevadas, em relação às dos elétrons, estes se ajustam quase que instantaneamente à troca de posição do núcleo levando à aproximação de se separar a equação de Schrödinger em duas funções de onda. Uma relativa ao núcleo e outra referente ao comportamento eletrônico [19]. Neste caso, a função de onda depende somente da posição do núcleo e não do momento de inércia, portanto a repulsão núcleo-núcleo pode ser considerada constante e a energia cinética do núcleo pode ser desprezada. A equação referente ao comportamento dos elétrons é:

$$\hat{H}_{elet} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} \right) \Psi + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi = E_{elet}. \quad (5)$$

Devido as dificuldades computacionais necessárias para solução do termo da repulsão eletrônica, quando se trata de sistemas multieletrônicos, Hartree propôs dividir o termo da repulsão eletrônica em contribuições monoeletrônicas, representado por:

$$\left( \hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{V}_{Ai}(Ne) + \hat{V}_i(ee) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (6)$$

onde  $\hat{t}_i$  é o operador de energia cinética do  $i$ -ésimo elétron,  $\hat{V}_{A_i}(Ne)$  é o operador correspondente à atração de todos os  $N$  núcleos pelo  $i$ -ésimo elétron e  $\hat{V}_i(ee)$  é o operador de energia potencial de repulsão eletrônica do  $i$ -ésimo elétron.

Assim, a energia eletrônica total do sistema seria dada pela soma das energias parciais  $\varepsilon_i$ , ou seja:

$$E_{elet} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i. \quad (7)$$

Neste caso função de onda multieletrônica total  $\Psi(1,2,\dots,n)$  é dada pelo produto de todas as funções orbitais mono-eletrônicas  $\phi_i$  como descrito na equação a seguir,

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n). \quad (8)$$

A função de onda descrita pela equação (8) é conhecida pelo nome de produto de Hartree ou modelo de partículas independentes, pois, esta função sugere que um elétron qualquer é completamente independente de todos os outros elétrons.

Em um trabalho posterior e pioneiro que tinha como objetivo solucionar o problema dos elétrons totalmente independente uns dos outros, Hartree propôs que o termo da repulsão eletrônica seria a soma das interações médias de cada elétron do sistema com o campo médio produzido pela presença dos elétrons restantes, somadas a interação dos núcleos presentes no sistema. Como exemplo, o  $\text{NH}_3$ , a molécula ao todo tem 10 elétrons, assim, calcularia a energia de cada elétron interagindo com o campo médio criado pelos nove elétrons restantes e com os quatro núcleos atômicos [20].

Portanto, segundo Hartree, em um sistema que contém dois elétrons, ao se colocar o elétron 1 em determinada posição do espaço, a energia potencial de repulsão desse elétron em relação ao campo médio produzido pelo elétron 2 em todo o espaço será:

$$\hat{v}_1(ee) = \int \frac{\phi_2^* \phi_2}{r_{12}} d\tau_2, \quad (9)$$

desta forma, ao considerar que o sistema possui número qualquer de elétrons, a energia de repulsão do  $i$ -ésimo elétron em relação a todos os outros elétrons do sistema será:

$$\hat{v}_i(ee) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_j^* \phi_j}{r_{ij}} d\tau_j. \quad (10)$$

Como o somatório ocorre sobre todos os elétrons do sistema, a mesma interação  $e_i - e_j$  e  $e_j - e_i$  será somada duas vezes. Portanto, para que a repulsão intereletrônica não seja contada em dobro, faz-se:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{2n} v_i(ee). \quad (11)$$

É importante ressaltar que neste procedimento não se considera a indistinguibilidade eletrônica e a correlação entre elétrons de spin não paralelos. Para resolver o problema geral Fock e Slater propuseram escrever o estado fundamental de um sistema por meio de um único determinante de Slater que é a combinação linear dos operadores de Hartree-Fock. De acordo com este modelo ao considerar um sistema com dois elétrons, onde o elétron 1 ocupa o spin orbital  $\chi_i(1)$  e o elétron 2 o *spin orbital*  $\chi_j(2)$ , função de onda será dada pelo produto,

$$\psi_{ij}(1,2) = \chi_i(1)\chi_j(2). \quad (12)$$

Para satisfazer a condição da indistinguibilidade eletrônica e anti-simetria, a equação 12 é descrita na forma de determinante. Neste formalismo, a função de onda de um elétron pode ser escrita como o produto de um orbital espacial,  $\phi(r)$ , e uma função das funções spin up e down, isto é,

$$\chi_i(r) = \begin{cases} \phi(r)\alpha \\ \phi(r)\beta \end{cases}$$

e

$$\psi(\chi_i(1), \chi_j(2)) = 2^{-1/2} |\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)|, \quad (13)$$

o qual é conhecido como determinante de Slater, onde  $2^{-1/2}$  é o fator de normalização.

$$\psi(\chi_i(1)\chi_j(2)) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(1) & \chi_j(1) \\ \chi_i(2) & \chi_j(2) \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Para descrever a função de onda de um sistema com  $n$  elétrons ocupando  $N$  orbitais atômicos faz-se a generalização da equação 14, resultando em.

$$\psi(\chi_1, \chi_2 \cdots \chi_N) = N^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_N(n) \end{vmatrix}. \quad (15)$$

Note que nesta forma determinantal a função de onda  $\psi(\chi_1, \chi_2 \cdots \chi_N)$  é anti-simétrica em relação troca de posição entre dois elétrons quaisquer já que o determinante inverte o sinal quando se permuta a posição entre duas linhas ou colunas. Esta propriedade equivale ao princípio da exclusão de Pauli, o qual estabelece que dois elétrons não podem ter todos os números quânticos iguais a nível atômico e molecular.

Apesar do método de Hartree Fock ser bastante difundido, não era possível utilizá-lo para moléculas devido às barreiras computacionais da época em que foi introduzido. Um outro avanço importante nesta formulação foi a proposta de Roothaan o qual introduziu o conceito de base atômica. Isto permitiu tratar a solução da equação de Schrödinger como uma combinação linear de funções de bases atômicas, transformando problema de resolver uma equação diferencial parcial multi-variacional em um problema de soluções de equações algébricas. Essa nova concepção possibilitou o uso de técnicas e propriedades da álgebra linear para resolver as chamadas equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Com isto foi possível estender a aplicabilidade do método HF aos sistemas moleculares [21].

### 3.2 A Matriz Densidade

O método conhecido como LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) foi proposto por Lennard-Jones e reescrito para o cálculo de moléculas por Roothaan. O método de Roothaan tornou-se bastante popular porque suas equações podem ser aplicadas para a resolução de problemas em sistemas moleculares, assim ele é hoje muito utilizado na química computacional. De acordo com Roothaan, o orbital molecular é descrito como combinação linear de orbitais atômicos, conforme a seguir:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M C_{ij} \phi_j \quad (16a)$$

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1M} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N1} & C_{N2} & \cdots & C_{NM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_M \end{pmatrix} \quad (16b)$$

onde  $\psi_i$  representa a função de onda do  $i$ -ésimo orbital molecular,  $C_{ij}$  são os coeficientes de combinação linear dos orbitais atômicos e  $\phi_j$  são as  $M$  funções de base que descrevem os orbitais atômicos.

A matriz densidade se origina a partir dos coeficientes de expansão dos orbitais atômicos, onde cada elemento da matriz  $P_{\mu\nu}$  é o somatório dos produtos dos coeficientes de expansão multiplicados pelo número de ocupação orbital, tendo assim significado probabilístico:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_{oc} C_{\mu i} C_{\nu i} \quad \text{com } n_{oc} = \begin{cases} 0 \\ 1, \\ 2 \end{cases} \quad (17)$$

onde  $n_{oc}$  é o número de ocupação do  $i$ -ésimo orbital molecular, e  $M$  o número de funções de base

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & P_{1M} \\ P_{21} & P_{22} & \cdots & P_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{M1} & P_{M2} & \cdots & P_{MM} \end{pmatrix} \quad (18)$$

No sentido de tornar claro estes conceitos, discutiremos o caso do metano (CH<sub>4</sub>) a seguir usando uma base mínima e os orbitais moleculares duplamente ocupados. Nesse caso, o carbono (C) é descrito por cinco funções atômicas e os hidrogênios por uma função atômica cada como descrito a seguir.

$$\text{Carbono} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \\ \phi_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s \\ 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} \quad \text{e os 4 hidrogênios} \quad \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \\ H_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_6 \\ \phi_7 \\ \phi_8 \\ \phi_9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s \\ 1s \\ 1s \\ 1s \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Existirão cinco orbitais moleculares duplamente ocupados já que o sistema molecular (CH<sub>4</sub>) contém dez elétrons. Neste caso, os orbitais moleculares serão descritos pela relação:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{19} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{29} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{51} & C_{52} & \cdots & C_{59} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_9 \end{pmatrix}. \quad (20)$$

E a matriz densidade obtida será real e simétrica, como descrito a seguir.

$$\mathbf{P} = 2\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger = 2 \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{19} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{29} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{51} & C_{52} & \cdots & C_{59} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & C_{21} & \cdots & C_{51} \\ C_{12} & C_{22} & \cdots & C_{52} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{19} & C_{29} & \cdots & C_{59} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & P_{19} \\ P_{21} & P_{22} & \cdots & P_{29} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{91} & P_{92} & \cdots & P_{99} \end{pmatrix} \quad (21)$$

### 3.3 Cargas Atômicas Parciais

A sobreposição dos orbitais atômicos não é levada em consideração pela matriz densidade ( $P$ ), porém a combinação dos orbitais atômicos é importante para a racionalização da distribuição eletrônica nos sistemas, assim, por meio das cargas atômicas se descreve de forma simples e eficiente a densidade de carga na molécula.

A metodologia de Mulliken, conhecida como análise populacional de Mulliken, é um dos métodos utilizados para descrição da carga atômica de um sistema. Este método se fundamenta na Teoria dos Orbitais Moleculares, e por este procedimento a densidade eletrônica total de um sistema é racionalizada, por meio dos orbitais atômicos; assim, ao considerar um orbital molecular  $\psi_i$  normalizado, este será formado pela combinação linear dos  $M$  orbitais atômicos [22]. Usando a equação (16a), pode-se definir a densidade de carga eletrônica pela relação:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^* \psi_i. \quad (22)$$

Integrando a equação (22) em todo espaço, obtemos o número total de elétrons contidos no sistema molecular, isto é:

$$\begin{aligned} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} &= \int \sum_{i=1}^N \psi_i^* \psi_i d\vec{r} = \int \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i}^* \phi_{\mu}^* \sum_{v=1}^M C_{vi} \phi_v d\vec{r} \\ &= \sum_{\mu,v=1}^M \sum_i C_{\mu i}^* C_{vi} \int \phi_{\mu}^* \phi_v d\vec{r} = \frac{1}{2} \sum_{\mu,v=1}^M P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = N_e. \end{aligned} \quad (23)$$

onde temos usado as seguintes definições para a matriz densidade e matriz de sobreposição eletrônica ou matriz de *overlap*, respectivamente:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{M/2} C_{\mu i}^* C_{vi}, \quad (24)$$

e

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \phi_v d\vec{r}, \quad (25)$$

em que ambas as matrizes são hermitianas.

A população de recobrimento entre os orbitais atômicos  $\mu$  e  $\nu$  é dada por equação 26, a qual relaciona a força de ligação entre os centros atômicos.

$$n_{ij} = 2P_{ij}S_{ij} = 2 \sum_{K=1}^K (C_{iK}C_{jK})S_{ij}. \quad (26)$$

A densidade eletrônica entre os núcleos pode ser dividida entre os átomos individualmente, gerando:

$$N_j = n_j + \frac{1}{2} \sum_{j \neq K} n_{jK}. \quad (27)$$

Como o número total de elétrons é dado pela somatória de todas as populações da molécula tem-se,

$$N = \sum_i^K N_i. \quad (28)$$

A carga atômica é calculada como:

$$Q_A = Z_A - N_A, \quad (29)$$

onde:

$$N_A = \sum_{i \in A} N_i \quad (30)$$

Sendo  $N_A$  a população do átomo A.

A descrição da distribuição eletrônica nos sistemas pode ser calculada por vários métodos como AIM (*Atoms in Molecules*), ESP (*Electrostatic Potential Surface*) porque não há um operador quântico que estabelece correspondência com a propriedade, cargas atômicas.

O método de Mulliken é um dos métodos utilizados para a descrição da densidade eletrônica de um sistema, sendo que apresenta desvantagens porque este procedimento não considera a diferença de eletronegatividade entre os átomos, de forma que a análise da população varia com a função de base utilizada e as populações podem ter valores que não apresentam significado físico [23]:



Löwdin propôs uma análise de população que leva em consideração a diferença de eletronegatividade entre os átomos, este método se fundamenta na ortogonalização das bases atômicas, equação 31 [24]. Assim,

$$\text{Matriz de Löwdin} = S^{1/2} P S^{1/2} \quad (31)$$

onde P é a matriz densidade de primeira ordem e S é a matriz de sobreposição;

$$N = \text{Tr}(S^{1/2} P S^{1/2}) = \sum_{\mu=1}^K (S^{1/2} P S^{1/2})_{\mu\mu} \quad (32)$$

sendo N o número de elétrons e K o número de camadas.

A densidade de carga sobre cada átomo será dada por:

$$\rho_L(A) = \sum_{\mu \in A} (S^{1/2} P S^{1/2})_{\mu\mu}. \quad (33)$$

Neste caso, a carga atômica será:

$$Q_A = Z_A - \rho_L(A). \quad (34)$$

#### 4. ÍNDICES E VALÊNCIA DE UM GRUPO ATÔMICO

Neste capítulo, discutiremos a respeito da generalização dos conceitos de índices e valência de grupos atômicos. A valência foi um dos primeiros conceitos químicos [25] usados na tentativa de descrever ligações e/ou afinidades químicas. É interessante notar que o primeiro termo usado pelos químicos no sentido do estudo quantitativo das afinidades de átomos e radicais foi a basicidade. A basicidade foi introduzida primeiramente por Williansom [26], em 1852, para caracterizar radicais monobásicos, dibásicos etc. Em 1857, Kekulé [27,28] introduziu outro termo denominado atomicidade (radicais monoatômicos e diatômicos) para o mesmo fim. Por outro lado, Couper [29] introduziu o termo “grau de afinidade” para descrever a habilidades de átomos formarem compostos. Mas nenhum destes conceitos foi bem aceito pelos químicos.

Em um livro texto, publicado em 1865, Hoffmann [30] sugeriu que o termo atomicidade fosse trocado por quantivalente, em inglês *quantivalence*, e que os elementos fossem descritos como monovalentes, bivalentes, trivalentes e tetravalentes. O termo quantivalente foi adotado nos livros e revistas editados em inglês. Ele foi também usado por Roscoe (1871), Cooke (1874) e Stalo (1882) [25], e no *Journal of Chemical Society-London* a partir de 1882.

Mas, já no fim de 1860, o termo valência, em inglês *valency*, tornou-se de uso comum na literatura em química. Primeiro ele apareceu na Alemanha em 1867 nos artigos de Kekulé [31]. Russel sugeriu (em conversa privada com amigos) que Kekulé teria usado o termo *valency* no lugar de *quantivalence* antes de 1867, isto é, antes de ser usada correntemente na literatura. Mais tarde, este termo foi usado por Wichelhaus [32], discípulo de Kekulé, em artigo publicado em março de 1868 e em segundo artigo publicado em julho do mesmo ano. Wichelhaus interpretou este termo da seguinte forma: *valency (valenz) is shorter word for quantivalence introduced with the same meaning by Hoffmann*, como reportado por Mundim [33].

Russel [34], após análise etimológica da palavra valência (*valency*), mostrou que esta é derivada do latim e que seu radical apresenta vários significados:

*valens*: força, poder energia e habilidade;

*valere*: primeiro no sentido de ser forte e segundo no sentido de ser importante;

*valentia*: significando valor em latim medieval.

Como temos notado, o termo valência foi introduzido na química por diferentes caminhos. O diagrama abaixo apresenta esquema proposto por Russel [34] para descrever a trajetória do conceito de valência.

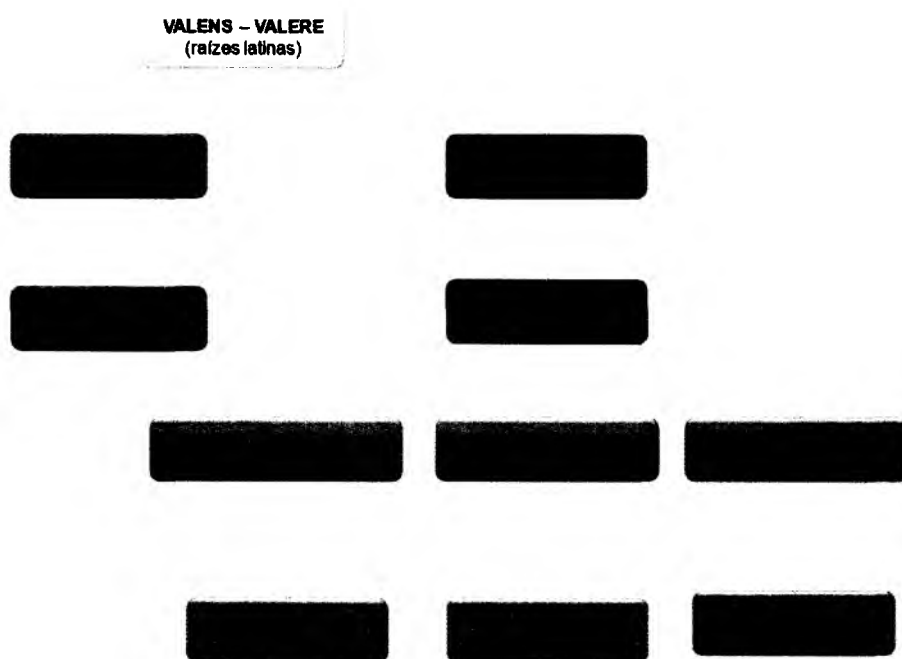


Figura 4 – Esquema proposto por Russel [34] para descrever a evolução do conceito de valência.

Na literatura russa (científica e pedagógica), os termos atomicidade e equivalência continuaram sendo usados até o início do século XX. Todas as publicações de Mendeleev, em russo, contêm os termos atomicidade e equivalência. Somente as traduções de W. Ostwald contêm o termo valência (*valency*) [35].

A compreensão deste conceito e o relacionamento deste com outros importantes conceitos em química – afinidade, ligações químicas e energia de ligação – foram melhores compreendidos após o surgimento da mecânica quântica no início do século XX. No sentido de contribuir para a evolução destes conceitos, Mundim [tese de doutorado] propôs generalização dos conceitos de valência e índices de ligação de átomos para grupos funcionais [33]. A generalização foi feita usando metodologia alternativa para a mecânica quântica com base nas álgebras de Grassmann. Este trabalho teve por base as ideias mais recentes propostas por Wiberg em 1968.

Wiberg, em 1968, propôs a equação para o cálculo de índice de ligação de dois centros, como

$$W_{AB} = \sum_{\substack{a \in A \\ b \in B}} P_{ab}^2, \quad (35)$$

onde  $a$  e  $b$  são orbitais localizados nos diferentes centros atômicos  $A$  e  $B$ , respectivamente,  $P$  é uma matriz densidade de primeira ordem, para orbitais ortogonais. Os índices para ligações simples, duplas e triplas são números positivos e próximos a 1, 2 e 3 respectivamente [36].

Em 1973, Armstrong e Perkins desenvolveram teoria alternativa baseada na matriz densidade obtida pelo método semiempírico CNDO para cálculo de propriedades eletrônicas usando o campo autoconsistente na teoria do orbital molecular [37]. Neste trabalho, os conceitos de valência e anisotropia de um átomo foram derivados quantitativamente. Nesta formulação, conclui-se que o traço da matriz densidade é igual duas vezes o número de elétrons no sistema atômico ou molecular em estudo, isto é:

$$Tr(P^2) = 2N, \quad (36)$$

onde  $P$  é uma matriz densidade de primeira ordem e  $N$  o número de elétrons. Assim, para descrever os índices de ligação generalizados nas novas formulações teóricas, empregam-se as equações 37 para camada fechada (RHF), 38 para camada aberta (UHF) e 39 para camada aberta (ROHF):

$$I_{AB...K}(RHF) = \sum_a^A \sum_b^B \dots \sum_k^K P_{ab} P_{bc} \dots P_{ka}. \quad (37)$$

Esta forma representa o índice de ligação no caso dos sistemas onde os orbitais atômicos estão duplamente ocupados.  $K$  representa o número de centros atômicos.

$$I_{AB...K}(UHF) = 2^{K-1} \sum_{\sigma} I_{AB...K}^{\sigma}. \quad (38)$$

sendo ( $\sigma$ ) os spins eletrônicos que podem assumir os estados alfa ou beta. Nesse caso, o índice de ligação é dado pela soma das contribuições dos índices calculados para diferentes spins.

Para o caso ROHF, método em que a função de onda tem o valor do spin desejado, os índices de ligação são as somas entre os índices referentes à camada fechada e os índices referentes à camada aberta:

$$I_{AB\dots K}(ROHF) = I_{AB\dots K}^c + 2^{K-1} \sum_{\sigma} I_{AB\dots K}^{\sigma}, \quad (39)$$

sendo (c) indicador do índice da parte de camada fechada e ( $\sigma$ ) indicador do índice da parte de camada aberta.

As equações 37, 38 e 39 são originadas a partir do traço das matrizes geradas pelo lado esquerdo das equações, 40, 41 e 42:

$$P^K = 2^{K-1} P, \quad (40)$$

$$2^{K-1} \sum_{\sigma} (P^{\sigma})^K = 2^{K-1} \quad \sigma = \alpha, \beta, \quad (41)$$

$$(P^c)^K + 2^{K-1} (P^{\sigma})^K = 2^{K-1} P. \quad (42)$$

Assim, o número total de elétrons em um sistema molecular é calculado, por meio da soma de todos os índices:

$$2^{K-1} \sum_A \sum_B \dots \sum_K I_{AB\dots K} = N. \quad (43)$$

E a valência de um átomo pode ser definida como a soma do índice deste átomo com todos os outros átomos do sistema. A valência atômica é descrita como:

$$V_A = \sum_{B \neq A} I_{AB}, \quad (44)$$

sendo A e B diferentes centros.

Mundim e Giambiagi generalizaram o conceito de valência para valência de grupo utilizando álgebra de Grassmann. Portanto, a valência de um grupo químico fica definida como [38]:

$$V_G = \sum_{\substack{A \in G \\ B \in G}} I_{AB}. \quad (45)$$

Esta definição é muito útil porque avalia o quanto dois grupos atômicos estão ligados por meio da distribuição eletrônica molecular. No caso de dois grupos atômicos (G1 e G2), a valência de grupo é definida como:

$$V_G \equiv I_{G1G2} = \sum_{\substack{A \in G1 \\ B \in G2}} I_{AB}. \quad (46)$$

E por meio dessas generalizações é possível quantificar as interações entre os grupos atômicos.

## 5 ÍNDICE DE LIGAÇÃO E AS INTERAÇÕES DE HIDROGÊNIO E DIHIDROGÊNIO

### 5.1 Ligações de Hidrogênio e Dihidrogênio

O campo das ligações de hidrogênio é amplo, sendo estas classificadas em convencionais (clássicas, que são as ligações de hidrogênio) e não convencionais (não clássicas, que são as ligações dihidrogênio).

As clássicas são formadas pela interação de um hidrogênio carregado positivamente, um próton-doador, ligado a um elemento eletronegativo, como O, N ou halogênio, sendo sua representação  $H^{\sigma+}-X$  (X é elemento eletronegativo como O, N ou halogênio) o par de elétron do elemento eletronegativo, atuando como receptor de próton.

Nas interações dihidrogênio, o hidrogênio atua também como receptor de próton e são representadas por  $GXH^{\sigma+} \dots H^{\sigma-}M$  onde, X é um átomo mais eletronegativo que o átomo de hidrogênio, M menos eletronegativo que o átomo de hidrogênio e G um átomo ou grupo de átomos ligado a X, como representado no exemplo da figura 5:

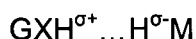


Figura 5 – Exemplo de interação dihidrogênio.

As ligações dihidrogênio vêm recebendo muita atenção ultimamente porque podem interagir com estruturas de compostos em solução, em estado sólido,

gasoso, na reatividade e seletividade de reações e na síntese de macromoléculas [2-7].

Kubas, em 1984, verificou que as interações dihidrogênio podem atuar como ligantes em complexos de metais de transição, sendo que nestes tipos de sistemas o metal não está ligado separadamente a cada orbital do átomo de hidrogênio que participa da interação dihidrogênio. O orbital  $\sigma$  preenchido da ligação entre os átomos de hidrogênio ocupa orbital vazio do metal que tem simetria sigma. E esta interação é compensada com retrodoação do orbital d preenchido do metal com os orbitais  $\sigma^*$  da interação dihidrogênio [39]:

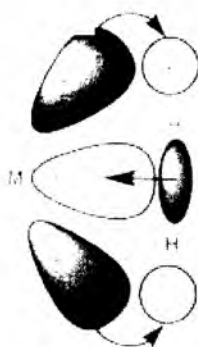


Figura 6 – Ligação entre um metal de transição M e a interação dihidrogênio.

Com relação às energias de ligação dihidrogênio, Orlova e Schneider verificaram que nas ligações de hidrogênio convencional a energia eletrostática é maior que a energia de transferência de carga e a contribuição da energia de polarização é muito pequena; enquanto nas interações dihidrogênio a energia eletrostática é maior que a energia de transferência de carga, porém o somatório das energias, eletrostática com energia de transferência de carga, é aproximadamente igual à energia de polarização [40]. Ou seja,

$$\begin{aligned} E_{\text{eletrostática}} &> E_{\text{transferência de carga}} \\ E_{\text{eletrostática}} + E_{\text{transferência de carga}} &\cong E_{\text{polarização}} \end{aligned}$$

Nas ligações dihidrogênio, os ângulos são aproximadamente de  $180^\circ$  e as distâncias entre  $H^{\sigma^+} \dots H^{\sigma^-}$  são menores que  $2,4 \text{ \AA}$  [41].

No estado sólido, as interações dihidrogênio geralmente são observadas, experimentalmente, por meio de raios-X ou da difração de nêutrons. Uma das estruturas, em que as interações dihidrogênios foram determinadas



experimentalmente por R. Custelcean e colaboradores utilizando a difração de nêutrons é o ciclotrigalazano (figura 7) [42]:

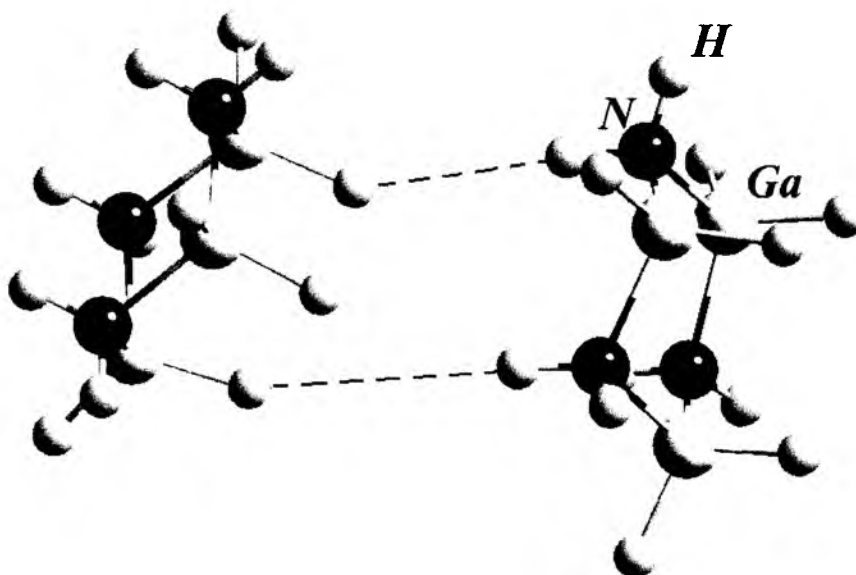


Figura 7 – Ciclotrigalazano Estrutura determinada experimentalmente por Custelcean e colaboradores utilizando a difração de nêutrons.

E em solução, a formação das interações dihidrogênio podem ser determinada experimentalmente utilizando espectroscopia IV [43].

## 5.2 Três centros-dois elétrons (3c-2e)

Três centros-dois elétrons (3c-2e) são sistemas multicêntricos em que três núcleos atômicos estão ligados por dois elétrons. Em compostos deste tipo, geralmente a ligação é deslocada para dois dos três centros atômicos. O exemplo mais simples de um sistema 3c-2e é o do íon  $H_3^+$ , a qual é formada pela combinação dos orbitais 1s dos três hidrogênios.

Outro exemplo é o composto hexametilalumínio,  $Al_2(CH_3)_6$ . Esta ligação pode ser descrita como multicêntrica do tipo 3c-2e, porque neste sistema ocorre a existência de somente dois elétrons em três orbitais, ou seja, ocorre a interação de um orbital  $sp^3$  do C e dois orbitais  $sp^3$ , um de cada átomo de Al. Assim, esta também é uma ligação que ocorre a deficiência de elétrons.

Outro composto é o diborano  $B_2H_6$ . Nesse sistema, os dois átomos centrais do hidrogênio estão simultaneamente ligados a ambos os átomos de boro, formando ponte BHB, sendo assim também caracterizada como ligação do tipo 3c-2e.

As estruturas idealizadas para os sistemas que apresentam interação do tipo três centros-dois elétrons (3c-2e) estão descritas na figura 8 [44]:

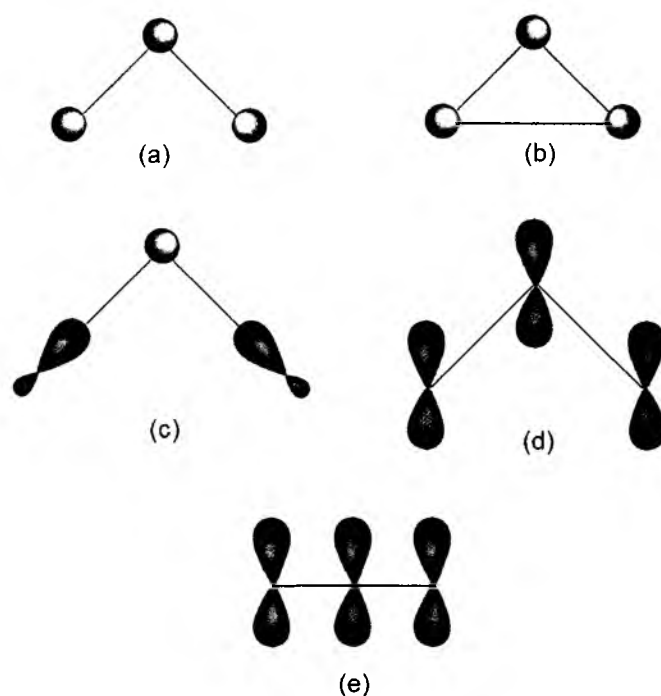


Figura 8 – Estruturas idealizadas para os sistemas que apresentam interação do tipo três centros-dois elétrons (3c-2e).

Os valores idealizados para estes índices da figura 8 são: 0,250 para as estruturas (a), (e) e (c) e 0,296 para as estruturas (b) e (d).

No caso do íon  $H_3^+$  os valores dos índices concordam com os valores idealizados e corresponde a figura 8 (b). Já em outras espécies químicas geralmente os valores não concordam com os idealizados porque os valores idealizados são fundamentados numa estrutura simples de três centros três elétrons, assim contribuições orbitais importantes para a formação da ligação podem não ser levadas em consideração. Portanto, para uma melhor descrição da delocalização da densidade eletrônica entre os centros envolvidos, o acréscimo de funções difusas e de polarização, é fundamental. Pois, a delocalização da densidade eletrônica e a

natureza simétrica e ortogonalizada dos orbitais de Löwdin levam os valores dos índices a não concordar com os valores idealizados, pois estes dois fatores, proporcionam o aumento dos valores dos índices de três centros.

Foi verificado por Robert Ponec e colaboradores que os índices de ligação demonstram extrema dependência da base, porque, são sensíveis as alterações nos conjuntos de base, o que pode resultar em valores que não representam de forma adequada o sistema estudado [45].

### 5.3 Três centros-quatro elétrons (3c-4e)

O conceito da ligação do tipo três centros-quatro elétrons tem sido frequentemente estudado e vem sendo utilizado para interpretar compostos ricos em elétrons, que são aqueles sistemas nos quais a camada de valência apresenta 10, 12 elétrons.

Alguns exemplos de compostos que têm sido interpretados como ligação de três centros-quatro elétrons são:  $[F_3]^-$ ,  $CH_2=N=N$ ,  $PF_5$ ,  $SF_4$  e outros. Estes sistemas são racionalizados como orbitais híbridos ( $dsp$  e  $d^2sp$ ). Porém, Rundle e Pimentel propuseram que nestes tipos de compostos descritos como híbridos, ocorreria uma delocalização dos elétrons nos orbitais  $p$  de valência, e a utilização dos orbitais  $d$  seria pouco provável [46-47]. A figura mostra os orbitais moleculares para o modelo de ligação três centros-quatro elétrons da molécula  $[F_3]^-$ :

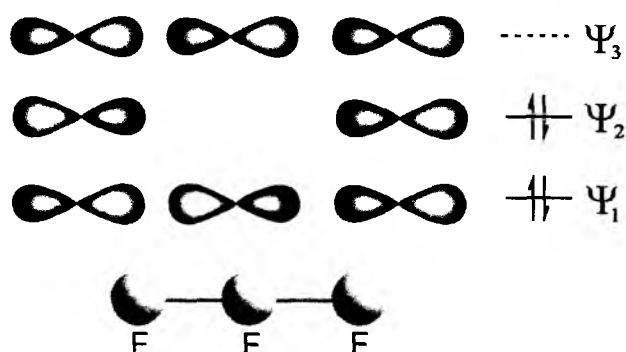


Figura 9 – Orbitais moleculares para o modelo de ligação 3 centros-4 elétrons do íon  $[F_3]^-$ .

Na figura 9 o par eletrônico que ocupa o orbital molecular ligante  $\Psi_1$  está delocalizado entre os três centros atômicos, Já no orbital molecular  $\Psi_2$  os elétrons estão localizados nos átomos periféricos.

Nos últimos anos, uma das polêmicas que surgiu em torno dos índices de ligação multicêntrico foram os seus sinais. Para Robert Ponec e colaboradores, os valores positivos dos índices de ligação caracterizam ligações do tipo 3 centros-2 elétrons, enquanto os valores negativos dos índices indicariam que a ligação do sistema seria do tipo 3c-4e. Giambiagi e colaboradores sugeriram que o sinal negativo do índice de ligação indicaria o alongamento da ligação XH e diminuição do comprimento da ligação HM.

Conforme dados citados por Giambiagi e colaboradores no composto NCH...HLi, a distância da ligação  $R_{CH}$  é de 1,087Å, já no sistema NCH a distância  $R_{CH}$  é 1.069 Å, portanto, ocorre alongamento da ligação CH no sistema que sofre interação dihidrogênio.

Com relação à distância  $R_{HLi}$  ocorre diminuição do comprimento da ligação: no composto FH...HLi, a distância de ligação  $R_{HLi}$  é de 1,583Å enquanto no sistema HLi o comprimento de ligação é igual a 1,599Å.

## **6 PROCEDIMENTO PARA OS CÁLCULOS DOS ÍNDICES E ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS**

### **6.0 Procedimentos considerados para os cálculos dos índices**

- ✓ Utilizou-se o método Møller–Pleset (MP2) e a base usada foi 6-311G\*\*.
- ✓ Otimizou-se a geometria molecular, em seguida calculou, por meio ,da análise populacional de Löwdin os índices de ligação.
- ✓ E finalmente, correlacionaram-se os índices de ligação com as energias e com as distâncias interatômicas.

### **6.1 A Relação entre energia de ligação e os índices de ligação para as interações dihidrogênio**

A existência de uma correlação entre os índices de ligação e energia de ligação seria de suma importância para a descrição das interações eletrônicas. Os nossos resultados mostram uma correlação linear entre a energia e os índices de ligação. Porém, essa relação deverá ser analisada somente para os casos em que os efeitos gerados pela eletronegatividade e eletropositividade dos átomos ligados ao hidrogênio são similares, porque quando essas propriedades dos átomos ligados aos hidrogênios não são semelhantes, estas provocam diferentes alterações na intensidade da interação de dihidrogênio .

Na Tabela 1, são mostrados os valores da energia de ligação dihidrogênio (Kcal/moi), índices de ligação de três centros  $I_{XHH}$ , índices de ligação de dois centros  $I_{HH}$ , índices de ligação de três centros  $I_{HH'M}$  e distâncias  $R_{HH'}$  (Å).

Tabela 1 – Energia de ligação dihidrogênio, índices de ligação de três centros  $I_{XHH}$ , índices de ligação de dois centros  $I_{HH'}$ , índices de ligação de três centros  $I_{HH'M}$  e distâncias  $R_{HH'}$ .

Sistemas moleculares	Energia de ligação (kcal/mo)	$I_{XHH}$	$I_{HH'}$	$I_{HH'M}$	$R_{HH'}$ (Å)
HCCH---HMgH	-1,3357	-0,0010	0,0128	0,0105	1,4870
FCCH---HMgH	-1,4267	-0,0010	0,0135	0,0111	2,3200
CICCH---HMgH	-1,6373	-0,0011	0,0149	0,0121	2,1225
HCCCCH---HMgH	-1,6948	-0,0011	0,0155	0,0126	2,3000
CICCCCH---HMgH	-1,7905	-0,0012	0,0160	0,0129	1,6552
(NaNCCCH) <sup>+</sup> ---HMgH	-5,3333	-0,0034	0,0386	0,0289	2,0700
(LiNCCCH) <sup>+</sup> ---HMgH	-5,8982	-0,0038	0,0425	0,0306	1,5989

Os resultados destas tabelas estão melhores representados nas figuras 10, 11 e 12 as quais mostram que existe uma correlação entre os índices de ligação quando se analisam sistemas moleculares em que o elemento químico, metal (Mg), que está ligado ao hidrogênio não varia, pois, observa-se que estes gráficos, apresentam uma boa correlação linear  $I_{XHH}$  ( $R^2 = 0,998$ ),  $I_{HH'}$  ( $R^2 = 0,998$ ) e  $I_{HH'M}$  ( $R^2 = 0,998$ ).

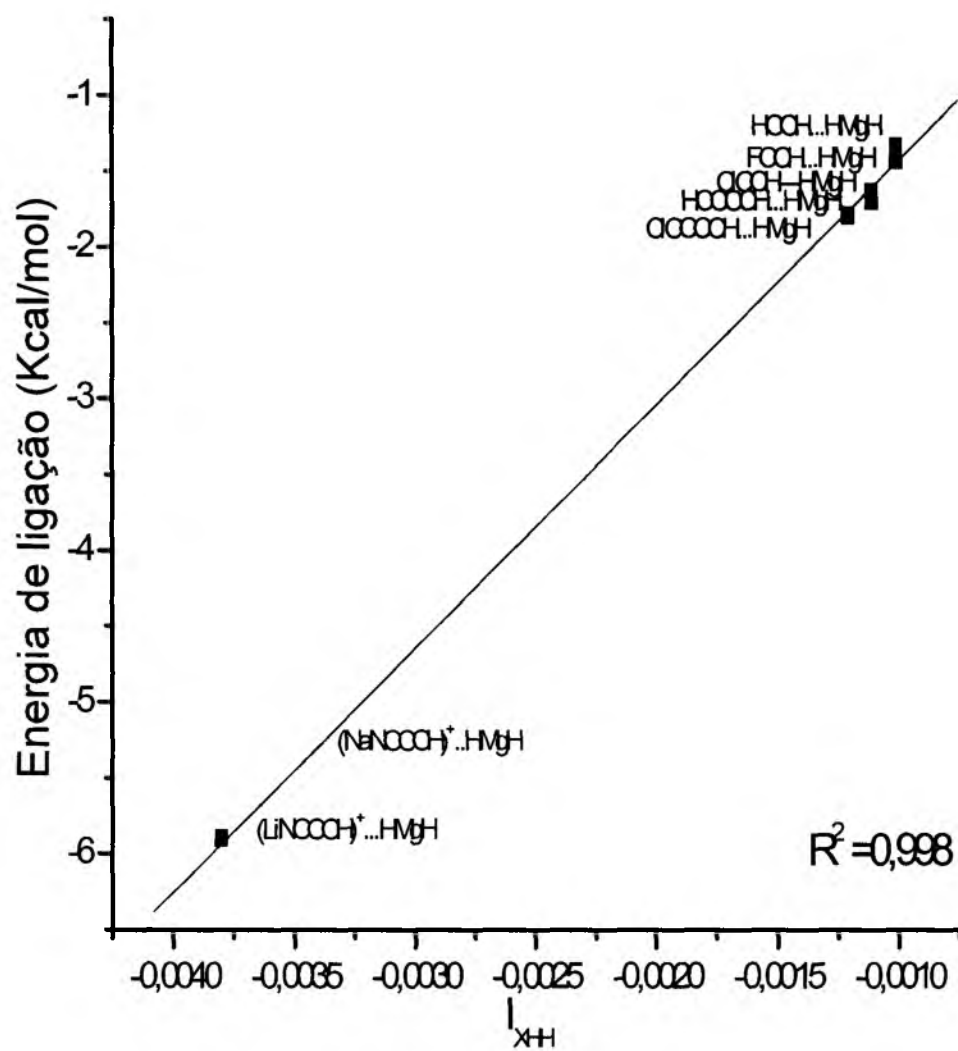


Figura 10 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros  $I_{XHH}$ .

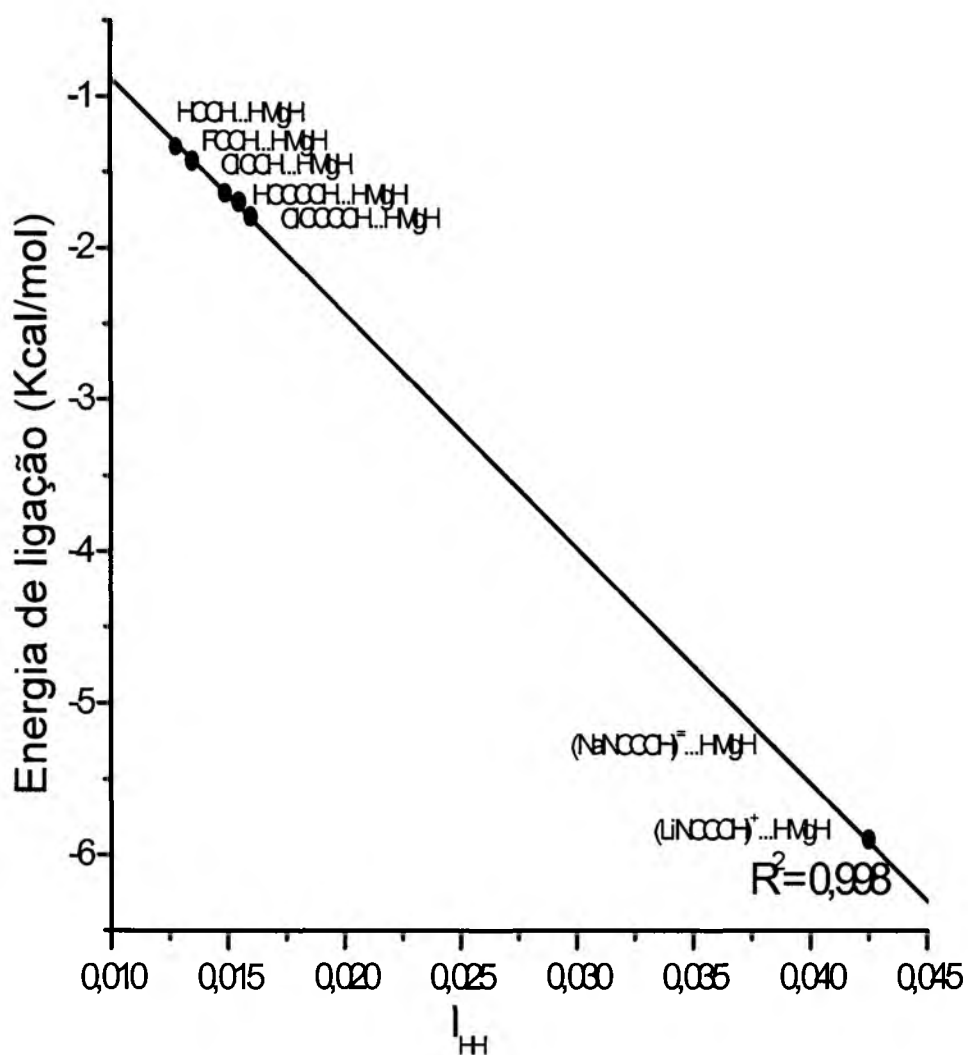


Figura 11 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de dois centros  $I_{HH}$ .

Os gráficos das figuras 10 e 11 mostram que a relação entre índices de ligação e energia ocorre tanto para os índices de ligação de três centros ( $I_{XHH}$ ) como para os índices de ligação de dois centros ( $I_{HH}$ ) quando estes apresentam o mesmo metal (M) ligado ao hidrogênio.

O gráfico da figura 12 faz a correlação entre índices de ligação de três centros ( $I_{HH'M}$ ) e energia para os sistemas da tabela 1



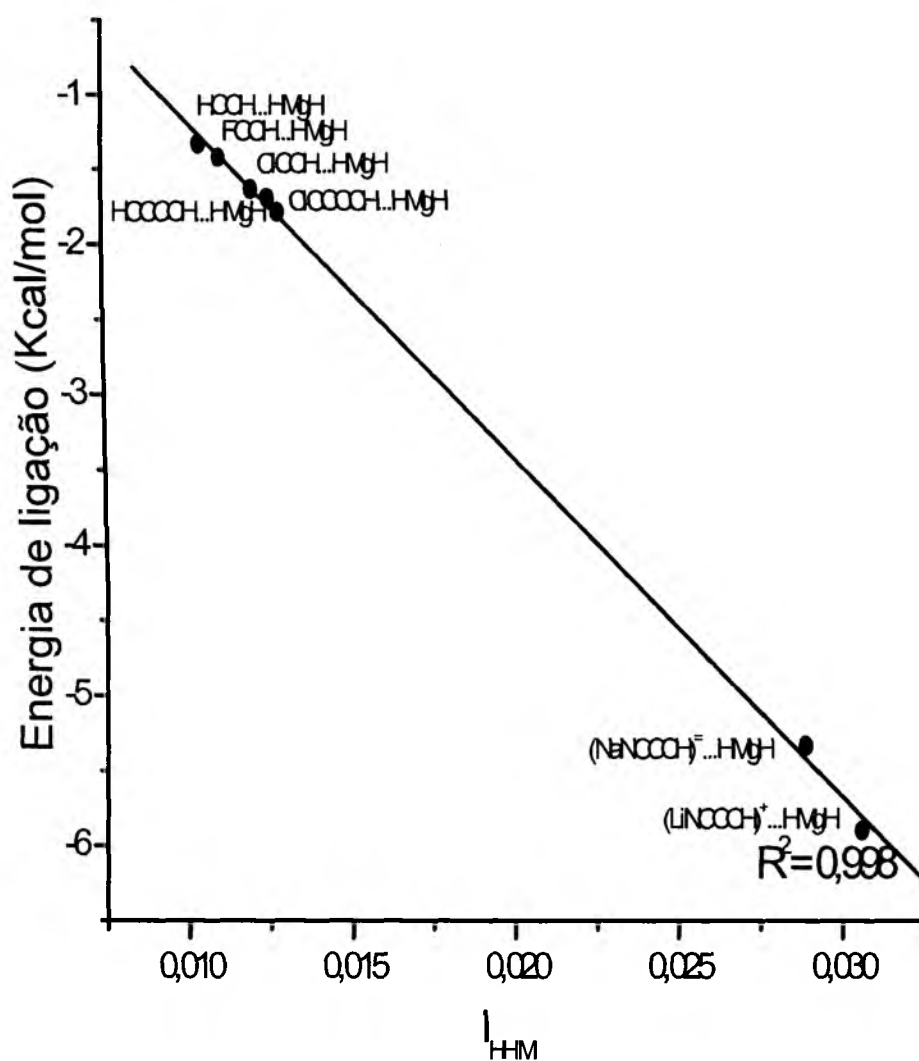


Figura 12 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros  $I_{HHM}$ .

O gráfico da figura 13 apresenta a correlação das energias em função das distâncias para os sistemas da tabela 1

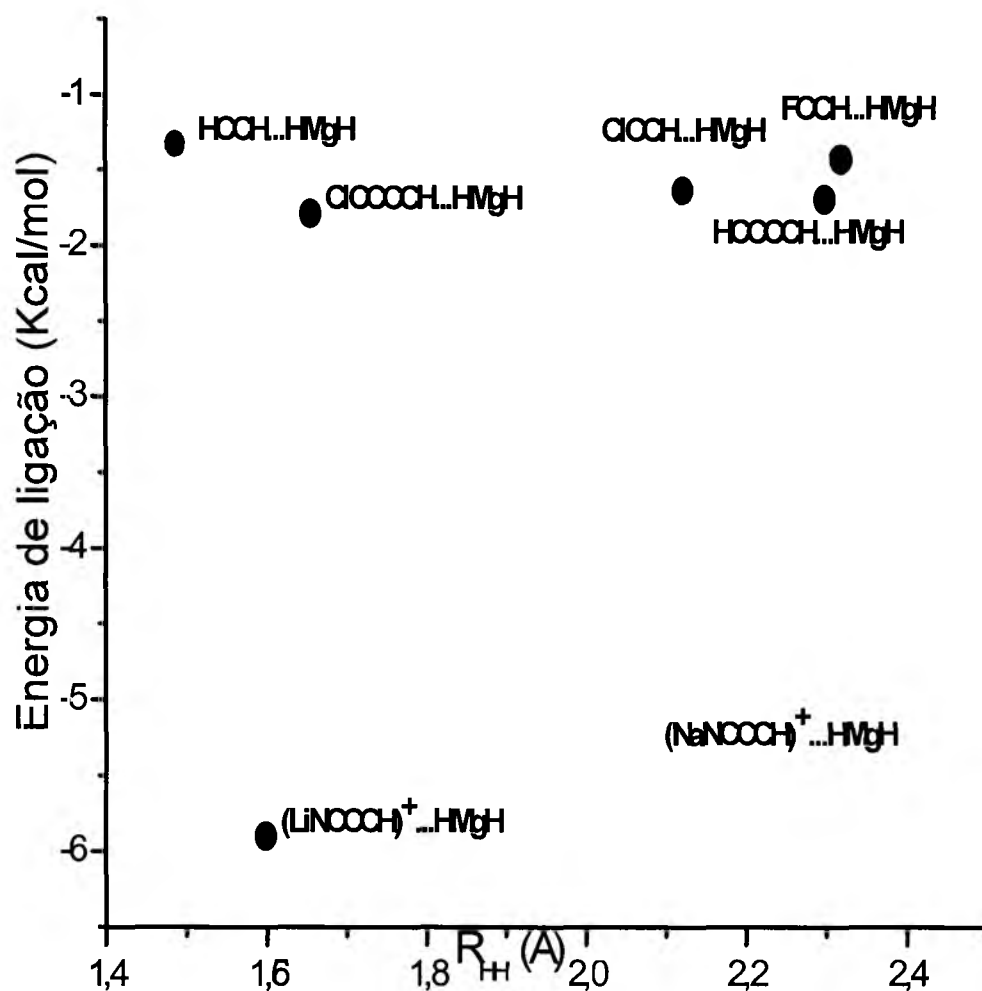


Figura 13 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e distâncias  $R_{HH'}$  (Å).

Estes resultados demonstram que as energias em função das distâncias não apresentam qualquer correlação

No entanto, as energias de ligação apresentam boa correlação em função dos índices, figuras 10, 11 e 12,  $I_{XHH}$  ( $R^2 = 0.998$ ),  $I_{HH'}$  ( $R^2 = 0.998$ ) e  $I_{HH'M}$  ( $R^2 = 0.998$ ), respectivamente, o que leva a deduzir que esse tipo de interação se estabiliza no sentido de formação das interações multicêntricas.

A tabela 2 apresenta os dados referentes à energia de ligação dihidrogênio (Kcal/mol), a soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ) e a soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'M}$ ) para os mesmos sistemas da tabela 1.

Tabela 2 – Energia de ligação dihidrogênio, soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ), soma dos índices de ligação ( $I_{XHH'} + I_{HH'M}$ ) para os mesmos sistemas da tabela 1. O resultados destas tabelas estão melhores representados nos gráficos 14 e 15.

Sistemas moleculares	Energia de ligação (kcal/mol)	$I_{XHH} + I_{HH'}$	$I_{XHH'} + I_{HH'M}$
HCCH---HMgH	-1,3357	0,0118	0,0095
FCCH---HMgH	-1,4267	0,0125	0,0101
CICCH---HMgH	-1,6373	0,0138	0,0110
HCCCCH---HMgH	-1,6948	0,0144	0,0115
CICCCCH---HMgH	-1,7905	0,0148	0,0117
(NaNCCCH) <sup>+</sup> ---HMgH	-5,3333	0,0352	0,0255
(LiNCCCH) <sup>+</sup> ---HMgH	-5,8982	0,0387	0,0268

Os gráficos das figuras 14 e 15 referentes à tabela 2, energia de ligação em função da soma dos índices, demonstram que tanto a soma dos índices ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ) quanto a dos índices ( $I_{XHH'} + I_{HH'M}$ ) conservam as correlações lineares. No gráfico, figura 14 ( $R^2 = 0.999$ ) e no gráfico, figura 15 ( $R^2 = 0.997$ ):

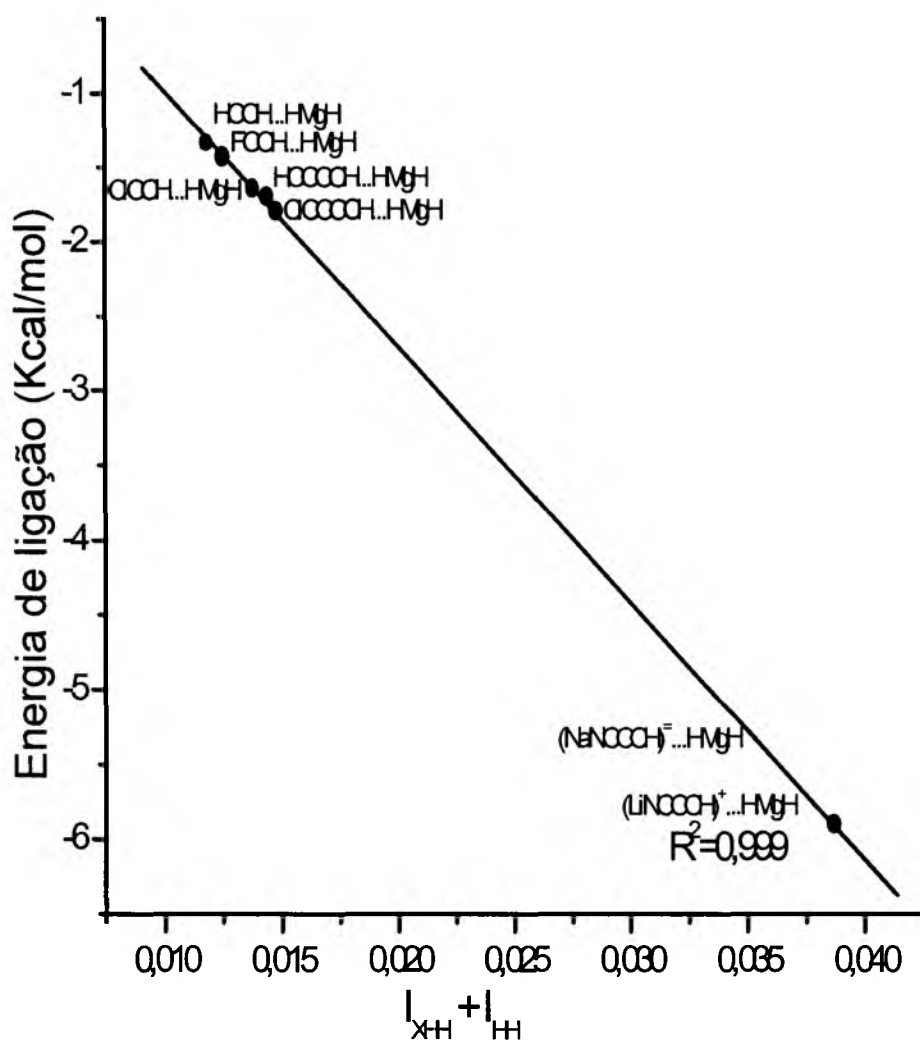


Figura 14 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e soma dos índices de ligação ( $I_{XH} + I_{HH}$ ).

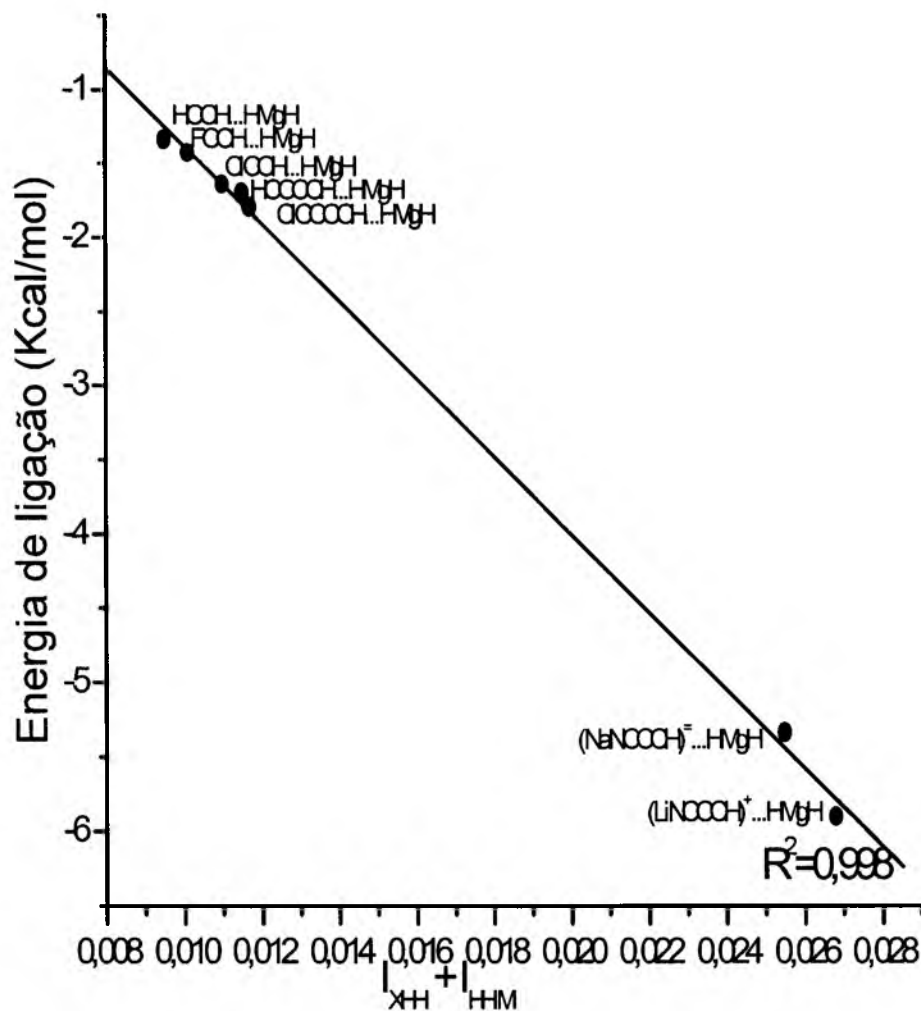


Figura 15 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HHM}$ ).

O fato das correlações lineares se conservarem após a soma dos índices, figura 14 e 15, ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ) e ( $I_{XHH} + I_{HHM}$ ), respectivamente, indica que as contribuições dos índices de três centros e dois elétrons e dois centros e dois elétrons se redistribui eletronicamente.

## 6.2 Relação entre energia de ligação e o índice das ligações dihidrogênio

A seguir, na Tabela 3, são apresentados os valores da energia de ligação dihidrogênio (Kcal/mol), índices de ligação de três centros  $I_{XHH}$ , índices de ligação de dois centros  $I_{HH'}$ , índices de ligação de três centros  $I_{HH'M}$  e distâncias  $R_{HH'}$  (Å) para sistemas semelhantes aos da tabela 1 alterando o metal. Nos sistemas da tabela 1, utilizou-se magnésio (Mg) e nos compostos da tabela 3, mudou-se o elemento químico magnésio (Mg) por lítio (Li). O resultados destas tabelas estão melhor representados nos gráficos a seguir.

Tabela 3 – Energia de ligação dihidrogênio, índices de ligação de três centros  $I_{XHH}$ , índices de ligação de dois centros  $I_{HH'}$ , índices de ligação de três centros  $I_{HH'M}$  e distâncias  $R_{HH'}$  para os sistemas que apresentam lítio (Li).

Sistemas moleculares	Energia de ligação (kcal/moi)	$I_{XHH}$	$I_{HH'}$	$I_{HH'M}$	$R_{HH'}$ (Å)
H <sub>3</sub> CCCH---HLi	-2,1996	-0,0022	0,0198	0,0001	2,3000
HSiCCCH---HLi	-2,2522	-0,0024	0,0222	0,0183	1,7296
HCCH---HLi	-3,1044	-0,0026	0,0242	0,0197	1,6000
FCCH---HLi	-3,3821	-0,0029	0,0252	0,0001	1,7800
CiCCH---HLi	-3,8991	-0,0031	0,0280	0,0225	1,7800
HCCCCH---HLi	-4,0044	-0,0032	0,0293	0,0235	1,3680
CiCCCCH---HLi	-4,2821	-0,0033	0,0305	0,0244	1,7800
NCCCH---HLi	-6,4748	-0,0044	0,0403	0,0313	1,5000
(NaNCCCH) <sup>+</sup> ---HLi	-14,872	-0,0080	0,0720	0,0516	1,7288
(LiNCCCH) <sup>+</sup> ---HLi	-16,308	-0,0089	0,0796	0,0563	1,7288

Os gráficos das figuras 16 e 17 mostram que a correlação entre os índices de ligação em função da energia permanece quando se analisam sistemas moleculares em que o elemento químico metal (M) que está ligado ao hidrogênio não varia, pois para os sistemas, energia de ligação em função do índice de três centros ( $I_{XHH}$ ), e energia de ligação em função do índice de dois centros ( $I_{HH'}$ ), os gráficos das figuras 16 e 17, respectivamente, apresentam boa correlação linear  $I_{XHH}$  ( $R^2 = 0.998$ ),  $I_{HH'}$  ( $R^2 = 0.998$ )

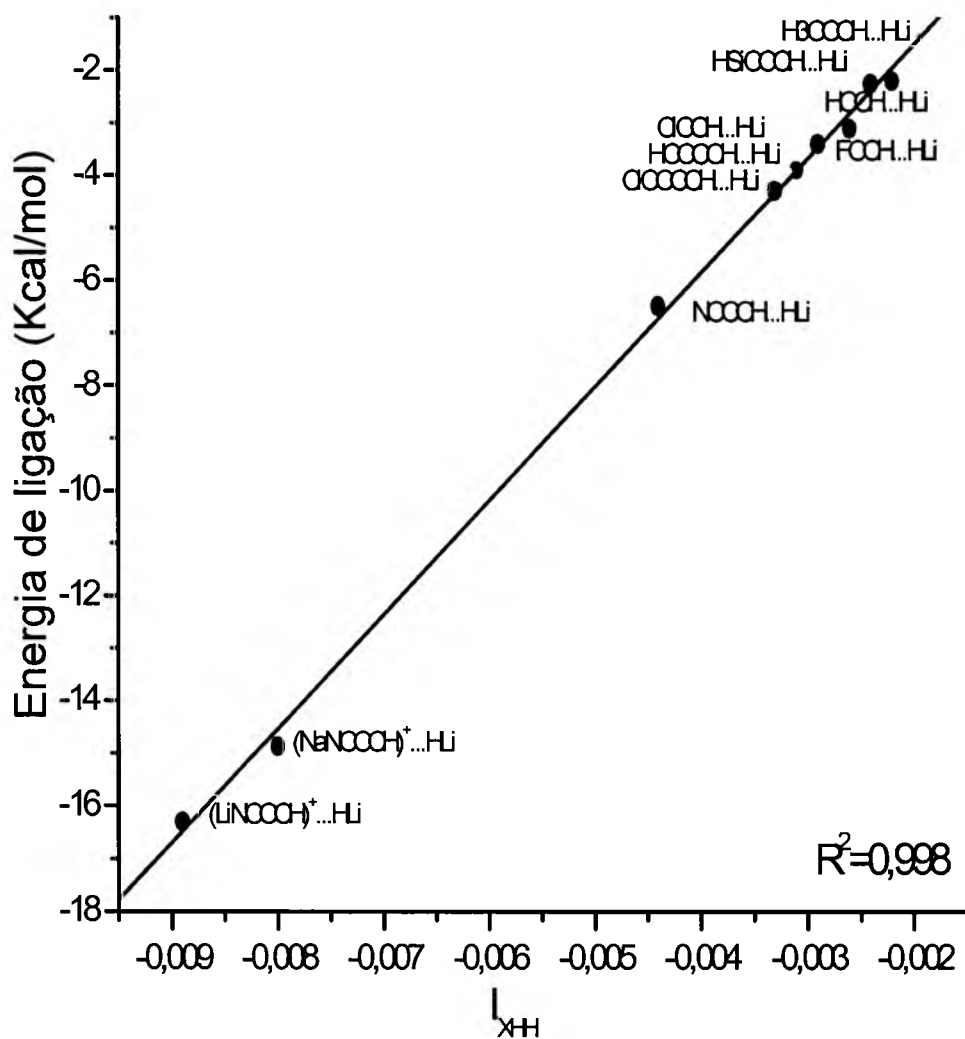


Figura 16 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros I<sub>XHH</sub>.

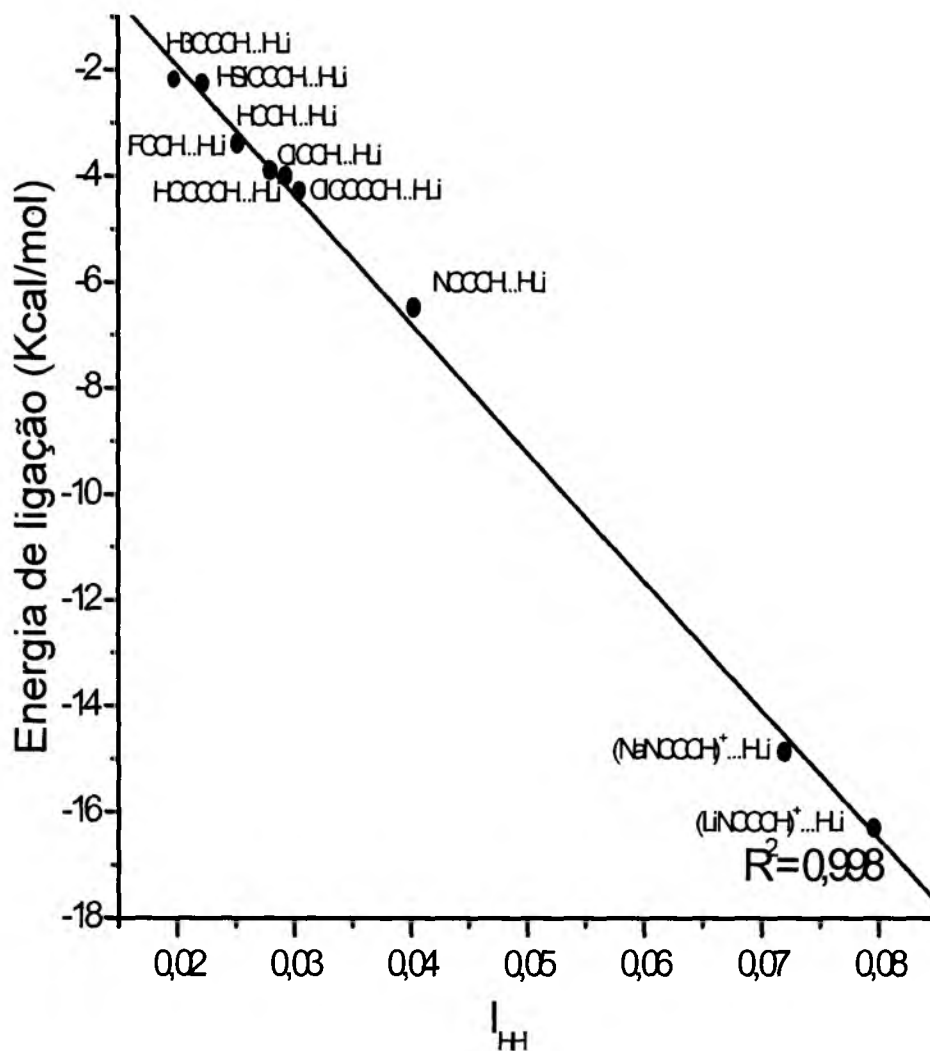


Figura 17 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação dois centros  $I_{HH}$ .

O gráfico da figura 18 apresenta a energia de ligação em função dos índices  $I_{HH^*M}$ :



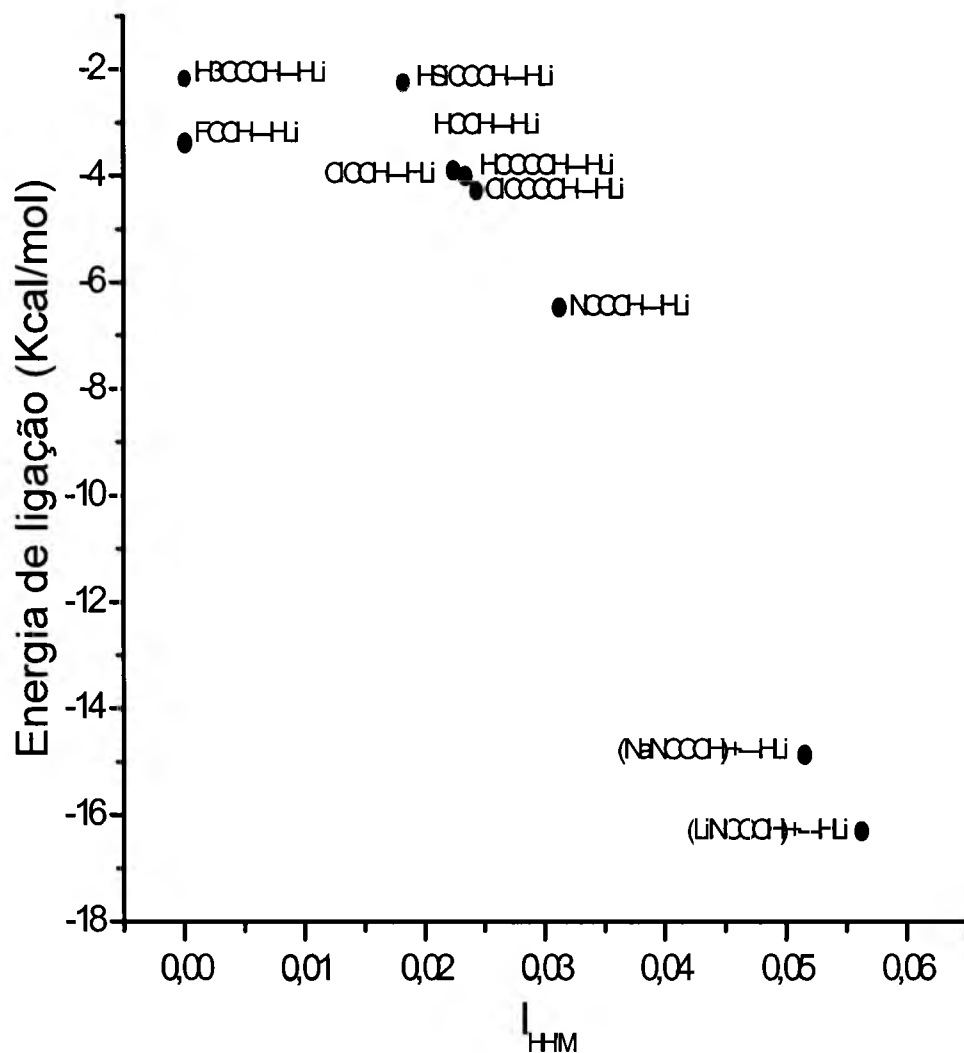


Figura 18 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros  $I_{HH^M}$ .

Esses resultados mostram a ocorrência de correlação entre energias de ligação e os índices de três centros ( $I_{XHH}$ ), gráfico da figura 16, enquanto não ocorreu relação da energia de ligação em função das interações de três centros ( $I_{HH^M}$ ), gráfico da figura 18, demonstrando que as contribuições descritas pelos índices ( $I_{XHH}$ ) são aparentemente predominantes nas interações dihidrogênio, o que corresponde às ligações do tipo 3c-4e (três centros-quatro elétrons).

O gráfico da figura 19 mostra a relação das energias de ligação dihidrogênio em função das distâncias  $R_{HH'}$ .

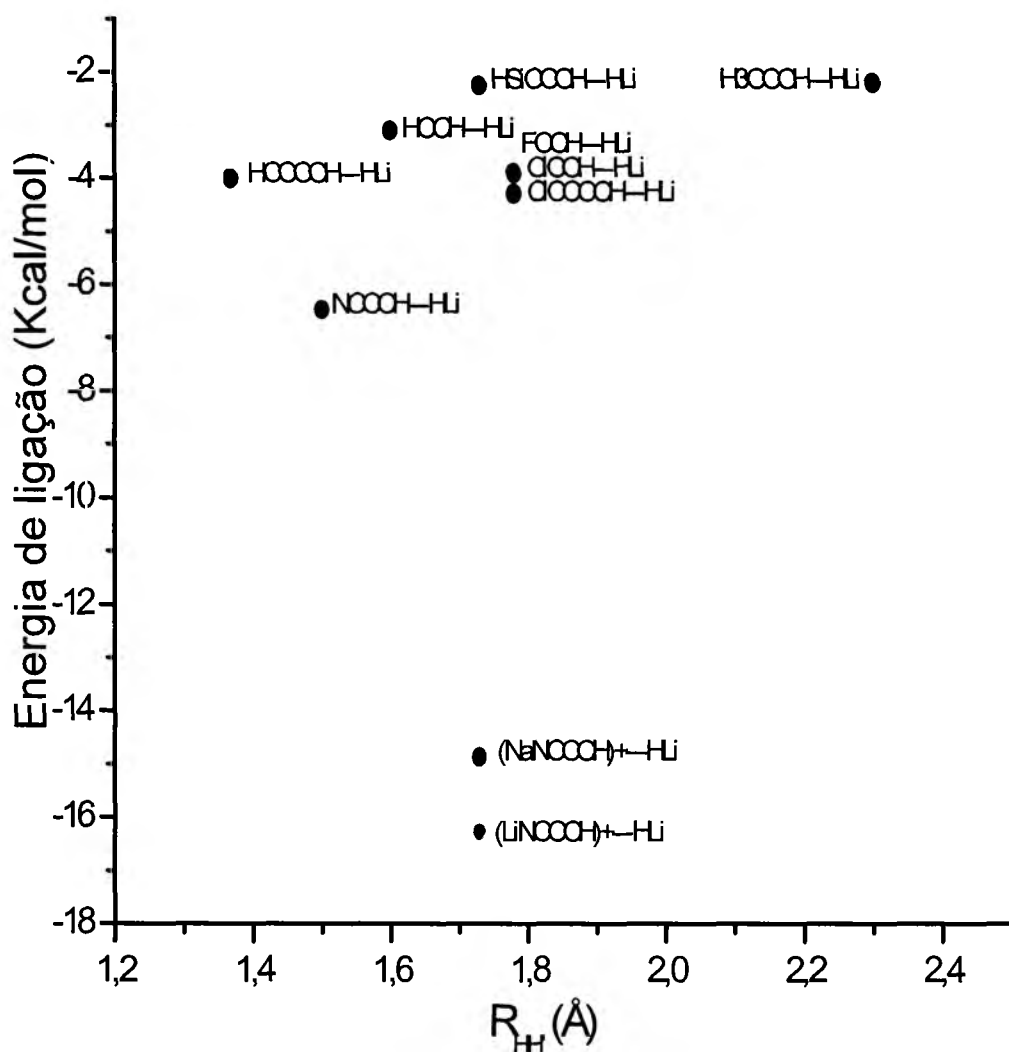


Figura 19 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e distâncias  $R_{HH'}$  (Å).

Nesse caso, a energia de ligação em função da distância  $R_{HH'}$  não apresentou correlação. Isso sugere que essas interações tendem a se consolidar na direção da formação das ligações do tipo 3c-4e.

A seguir, a tabela 4 apresenta os dados referentes à energia de ligação dihidrogênio, a soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ) e a soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'M}$ ) para os mesmos sistemas da tabela 3.

Tabela 4 – Energia de ligação dihidrogênio (kcal/moi), soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ), soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH'M}$ ) para os mesmos sistemas da tabela 3.

Sistemas moleculares	Energia de ligação (kcal/mol)	$I_{XHH} + I_{HH'}$	$I_{XHH} + I_{HH'M}$
H <sub>3</sub> CCCH---HLi	-2,1996	0,0176	-0,0012
HSiCCCH---HLi	-2,2522	0,0198	0,0159
HCCH---HLi	-3,1044	0,0216	0,0171
FCCH---HLi	-3,3821	0,0223	-0,0028
CiCCH---HLi	-3,8991	0,0249	0,0194
HCCCCH---HLi	-4,0044	0,0261	0,0203
CiCCCCH---HLi	-4,2821	0,0272	0,0211
NCCCH---HLi	-6,4748	0,0359	0,0269
(NaNCCCH) <sup>+</sup> ---HLi	-14,872	0,0640	0,0436
(LiNCCCH) <sup>+</sup> ---HLi	-16,308	0,0707	0,0474

A seguir, os gráficos das figuras 20 e 21 referentes à tabela 4 apresentam energia de ligação em função da soma dos índices ( $I_{XHH} + I_{HH'}$ ) e ( $I_{XHH} + I_{HH'M}$ ):

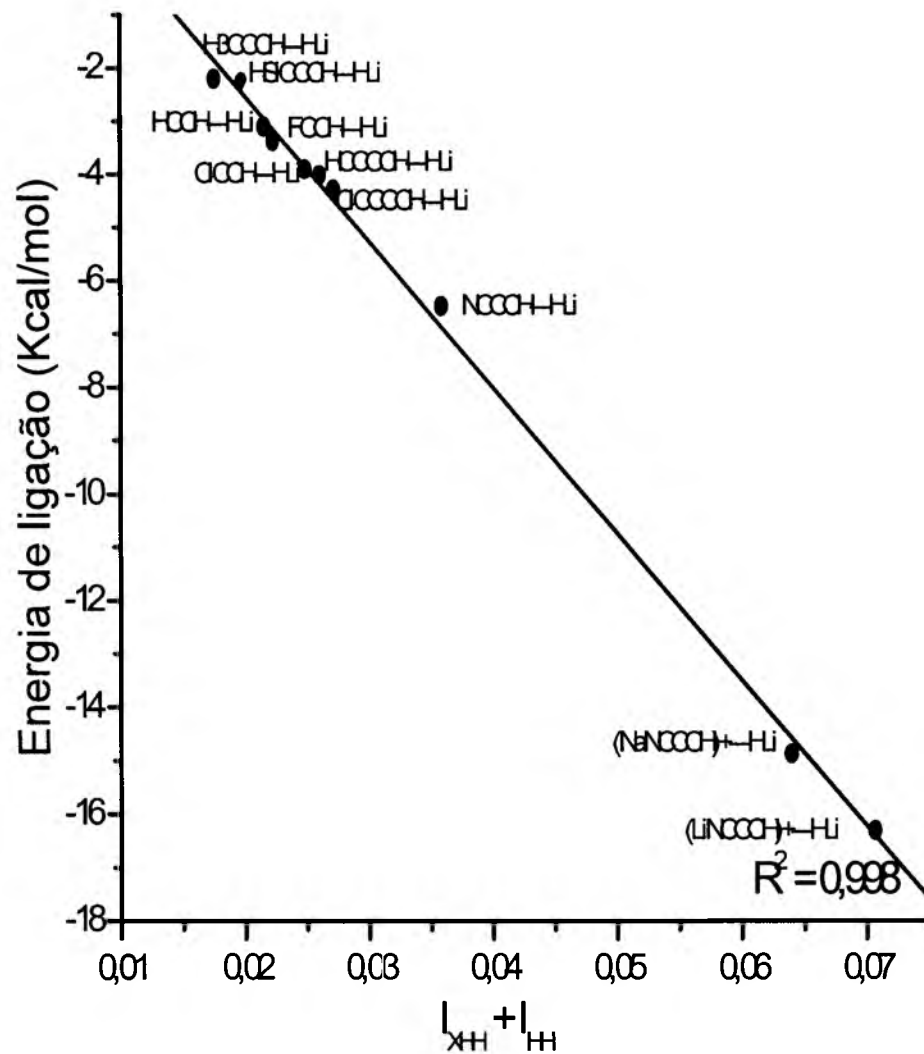


Figura 20 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HH}$ ).

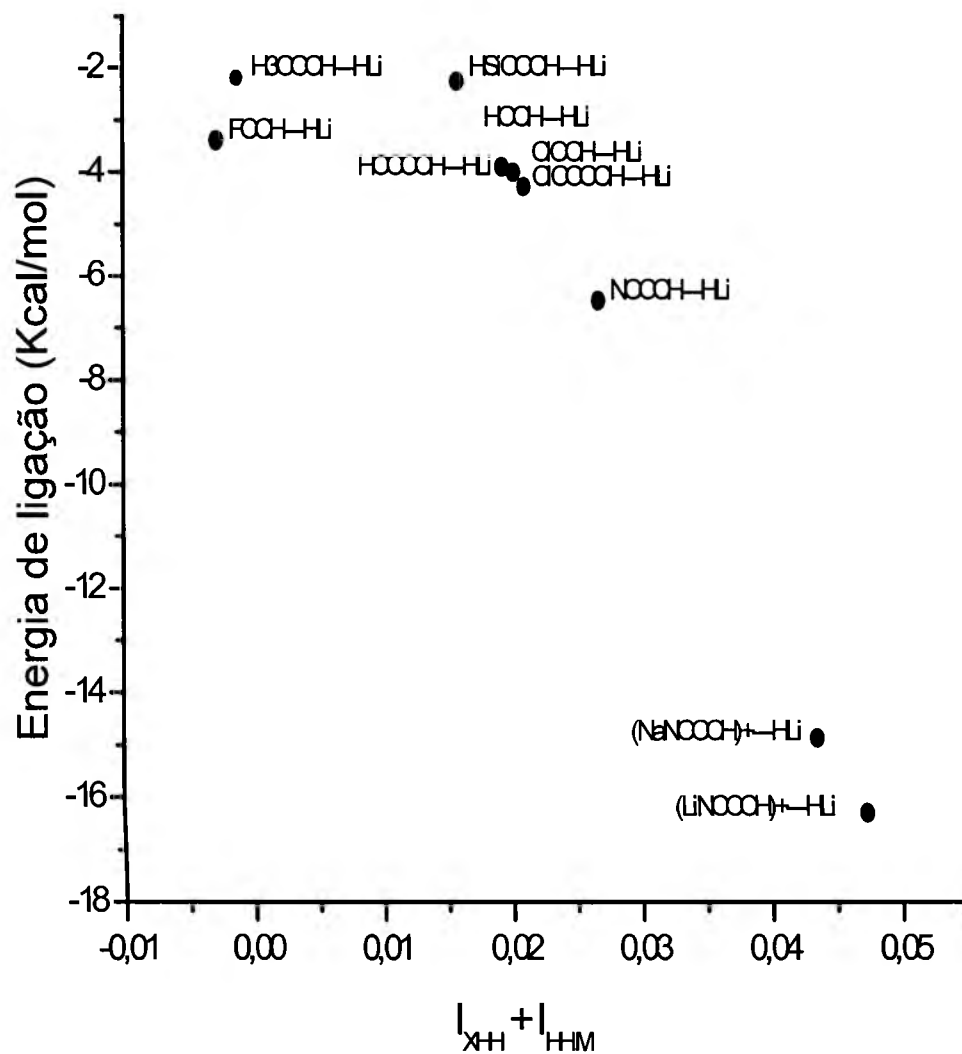


Figura 21 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e soma dos índices de ligação ( $I_{XHH} + I_{HHM}$ ).

O gráfico da figura 20 demonstra que a correlação linear se conserva ( $R^2 = 0.998$ ). Porém, no gráfico da figura 21 a correlação linear não se conservou, o que sugere que a contribuição dos índices  $I_{XHH}$  e  $I_{HH'}$  é predominante nestes sistemas.

### 6.3 A correlação entre energia de ligação e os índices para os sistemas das tabelas 1 e 3

Os gráficos das figuras 22 e 23 confirmam que a correlação linear entre energia de ligação e os índices de ligações  $I_{XHH}$  e  $I_{HH'}$  ocorre quando nos sistemas analisados o metal não altera, pois, não se obteve uma correlação linear quando as moléculas da tabela 1, que apresentam magnésio (Mg), e da tabela 3, que contém lítio (Li), estão no mesmo gráfico.

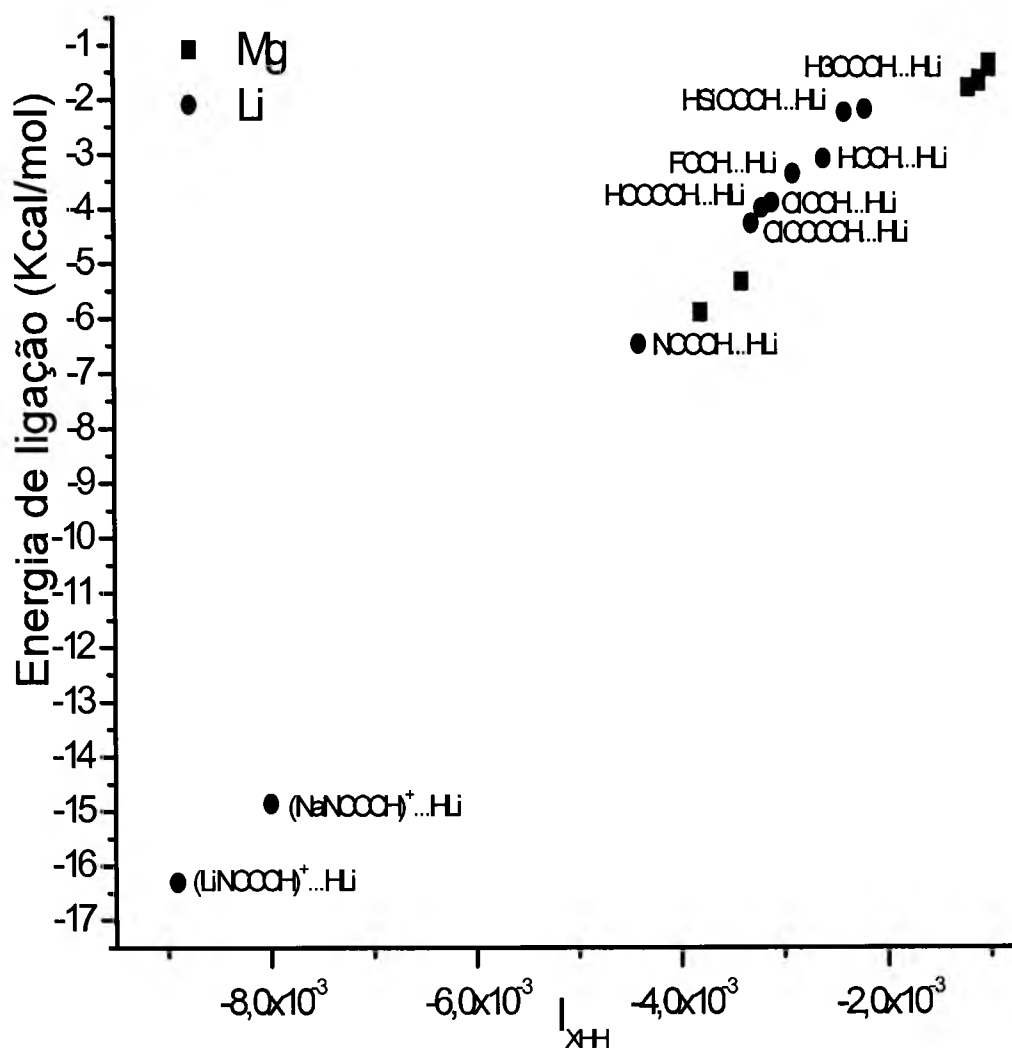


Figura 22 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros  $I_{XHH}$  para os sistemas da tabela 1 e 3.

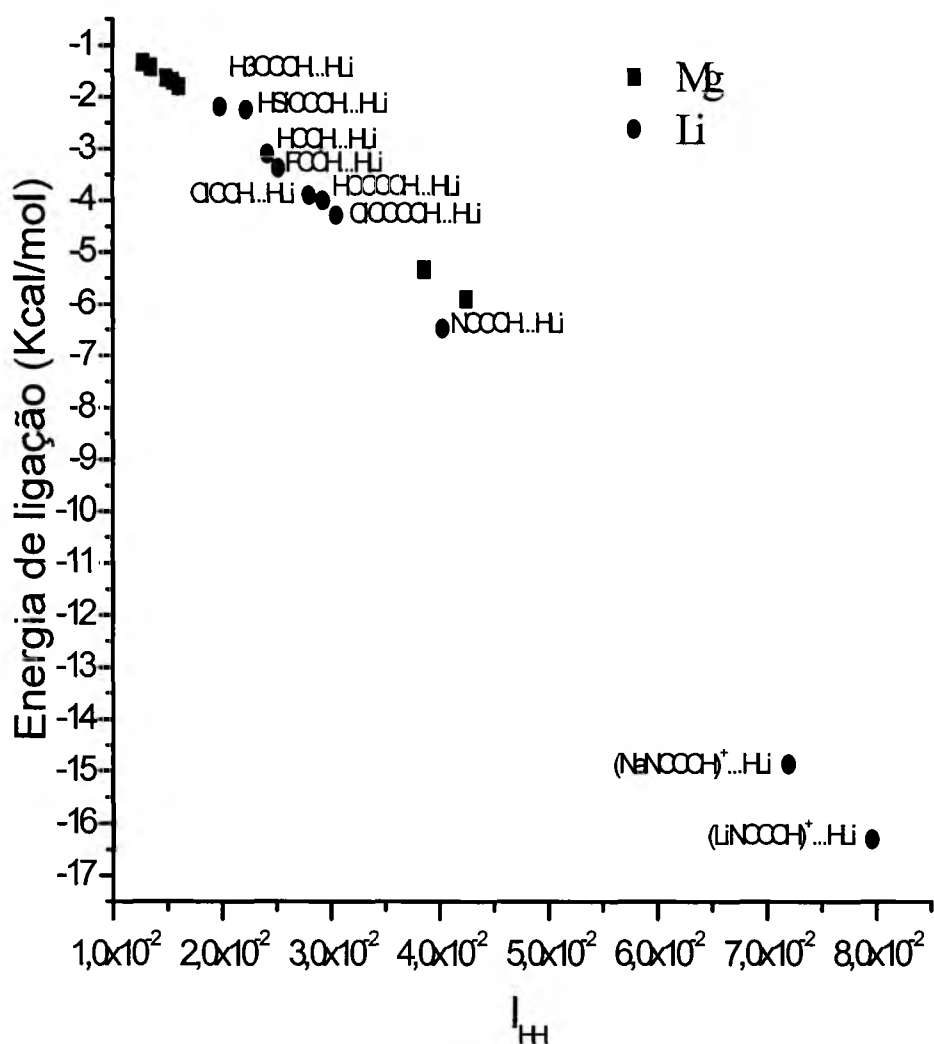


Figura 23 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de dois centros  $I_{HH}$  para os sistemas das tabelas 1 e 3.

Os gráficos das figuras 22 e 23 sugerem que para se obter a relação linear entre energia e índice de ligação a eletropositividade dos metais ligados ao hidrogênio deve ser semelhante. A diferença de eletropositividade influencia na intensidade de ligação porque quanto maior a eletropositividade do metal ligado ao hidrogênio, maior a polarização do hidrogênio ligado ao metal, causando, assim, aumento na densidade eletrônica.

## 6.4 Relação entre índice de ligação e energia de ligação em átomos da alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio

A tabela 5 mostra os valores da energia de ligação (Kcal/mol) em função dos índices  $I_{XHH}$ ,  $I_{HH'}$ ,  $I_{HH'M}$  e distância  $R_{HH'}$  (Å) para sistemas que se têm átomos de elevada eletronegatividade ligados ao hidrogênio.

Tabela 5 – Energia de ligação dihidrogênio, índices de ligação de três centros  $I_{XHH}$ , índices de ligação de dois centros  $I_{HH'}$ , índices de ligação de três centros  $I_{HH'M}$  e distâncias  $R_{HH'}$  para os sistemas contendo átomos de elevada eletronegatividade vizinhos ao hidrogênio.

Sistemas moleculares	Energia de ligação (kcal/mol)	$I_{XHH}$	$I_{HH'}$	$I_{HH'M}$	$R_{HH'}$ (Å)
CNH---HBeH	-1,8686	-0,0005	0,0263	0,0227	1,8287
FH---HBeH	-3,3342	-0,0051	0,0375	0,0310	1,7038
FH---HMgH	-4,8545	-0,0022	0,0619	0,0456	1,3400
FH---HLi	-10,113	-0,0061	0,1023	0,0729	0,9200
FH---HNa	-11,020	-0,0087	0,1285	0,0807	2,2708
CNH---HLi	-13,643	-0,0233	0,0754	0,0602	1,5887
CNH---HNa	-15,123	-0,0315	0,1128	0,0777	1,4463

Os gráficos das figuras 24, 25 e 26 mostram que, quando os átomos vizinhos aos hidrogênios apresentam elevada eletronegatividade, não ocorre correlação entre energia de ligação em função dos índices para estes sistemas da tabela 5:



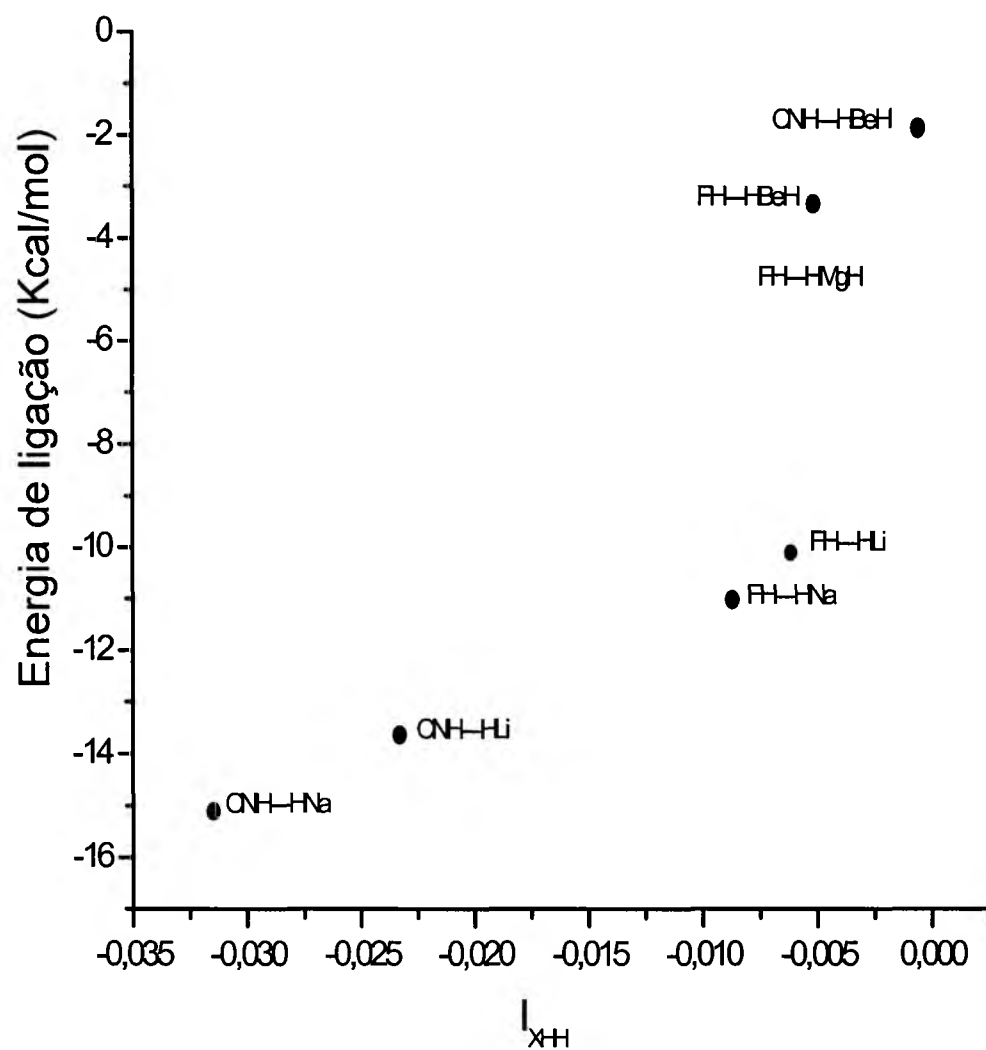


Figura 24 – Gráfico da relação entre energia de ligação e índice  $I_{XH}$  em átomos de alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio.

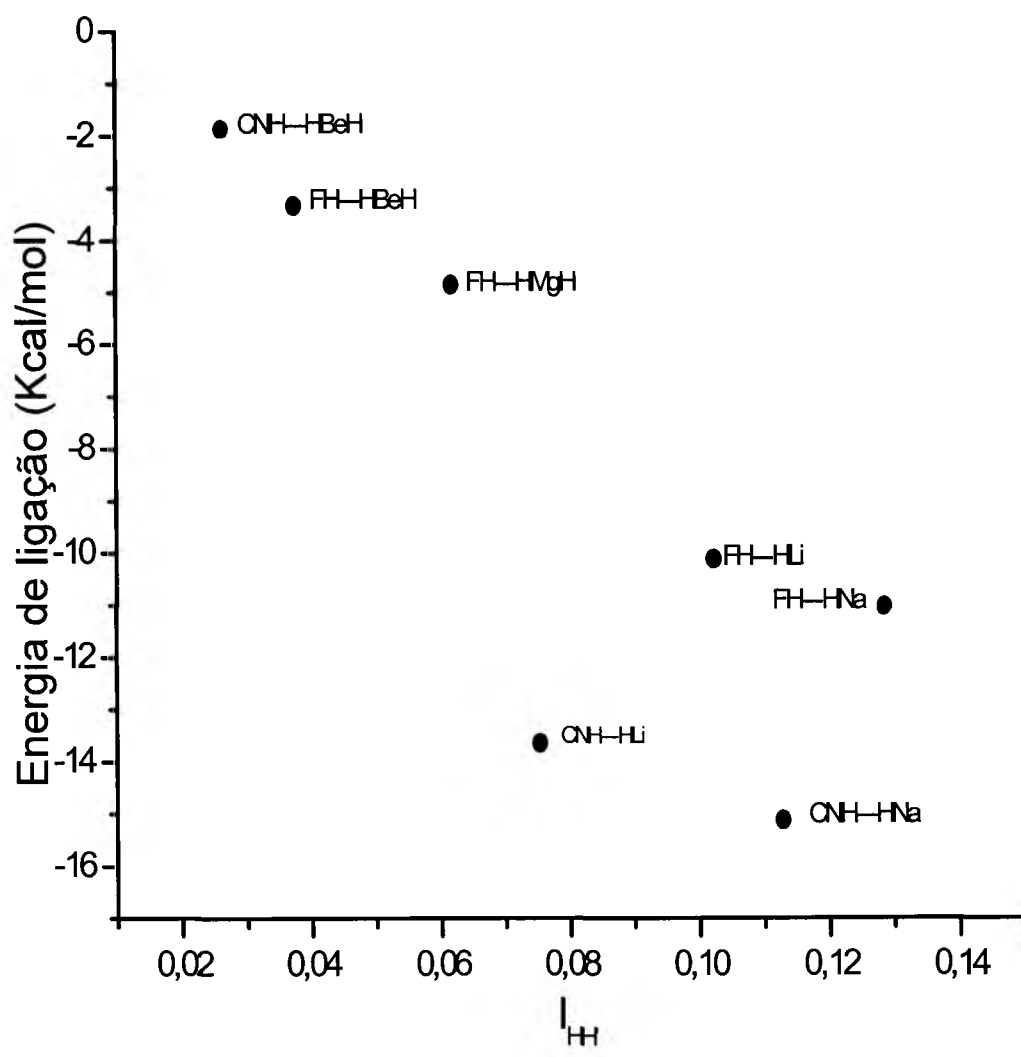


Figura 25 – Gráfico da relação entre energia de ligação e índice  $I_{HH}$  em átomos de alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio.

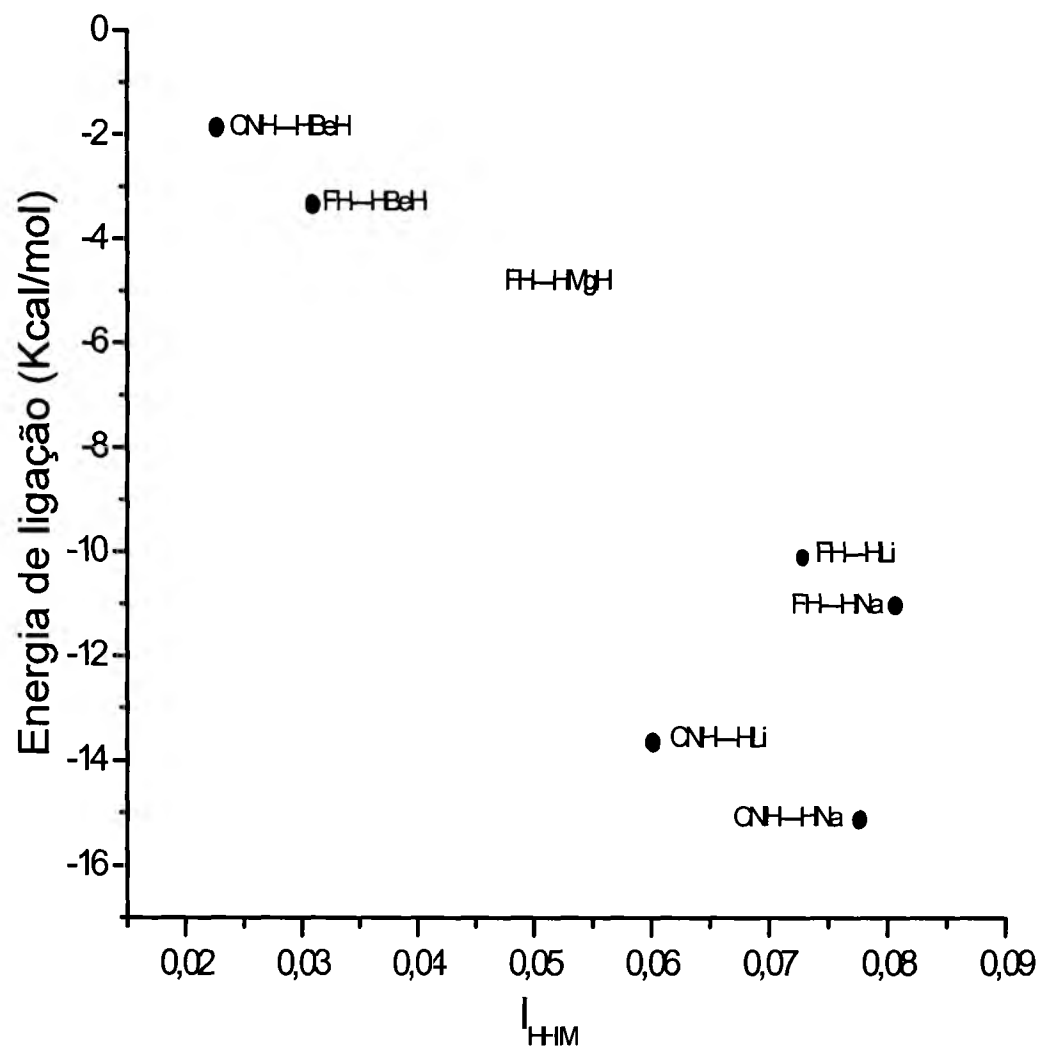


Figura 26 – Gráfico da relação entre energia de ligação e índice  $I_{HHM}$  em átomos de alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio.

Pela análise dos gráficos das figuras 24, 25 e 26, observa-se que os efeitos gerados pela eletronegatividade causam o deslocamento da curva. Quando se têm átomo com elevada eletronegatividade ligado ao hidrogênio, ocorre deslocamento das energias de ligação devido aos efeitos eletrostáticos, pois ocorre maior transferência de carga para a ligação H-H, o que acarreta aumento da densidade eletrônica na região entre os hidrogênios e este contribui para causar o deslocamento da curva.

O gráfico da figura 27 apresenta energia de ligação em função da distância ( $R_{HH'}$ ) para átomos de elevada eletronegatividade ligados ao hidrogênio:

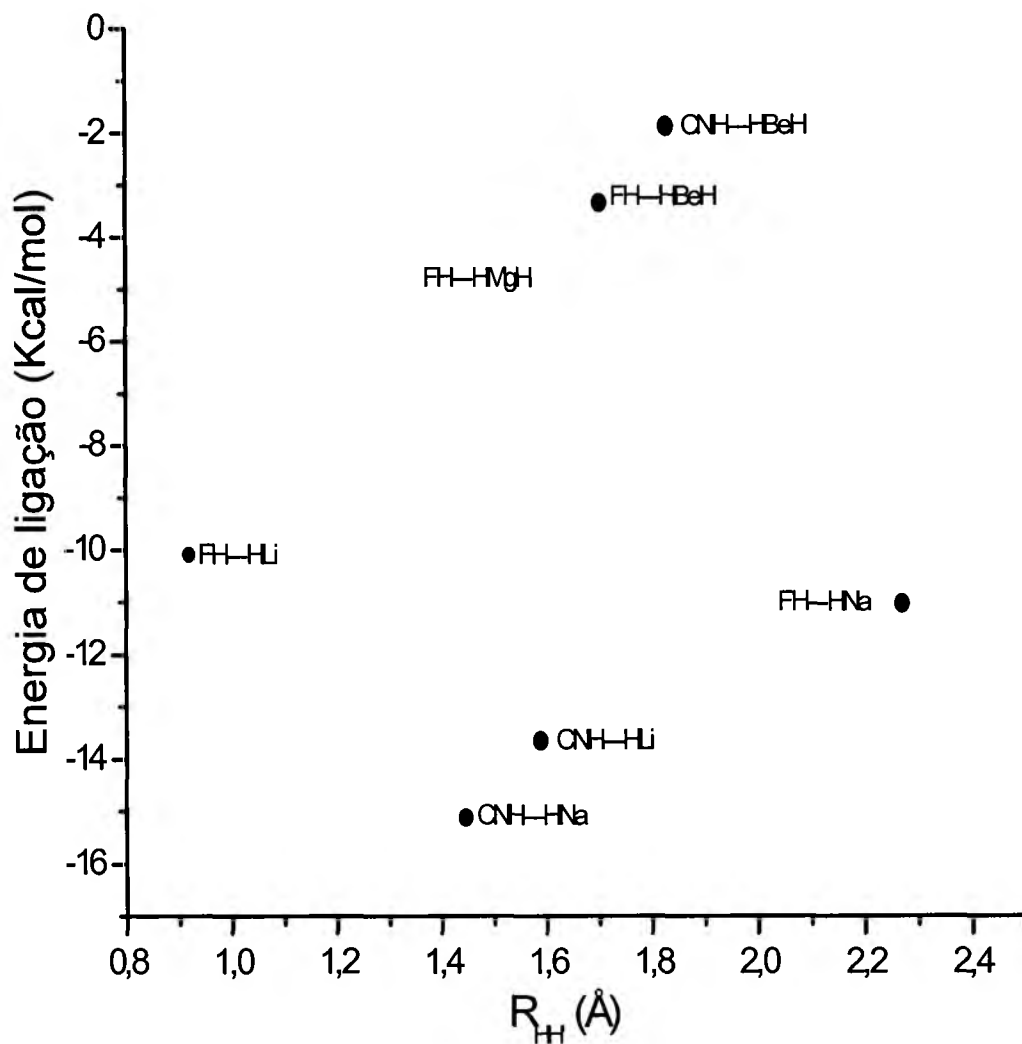


Figura 27 – Gráfico da relação entre energia de ligação em função da distância  $R_{HH'}$  em átomos de alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio.

Como nos casos anteriores, figura 13 e 19, o gráfico da figura 27, energia de ligação em função da distância, não obteve correlação linear. A melhor correlação obtida foi nos casos de energia de ligação em função dos índices  $I_{XHH}$  (gráfico da figura 10 e da figura 16), o que sugere que as contribuições descritas são aparentemente predominantes nas interações dihidrogênio, significando que o sinal

O gráfico da figura 27 apresenta energia de ligação em função da distância ( $R_{HH'}$ ) para átomos de elevada eletronegatividade ligados ao hidrogênio:

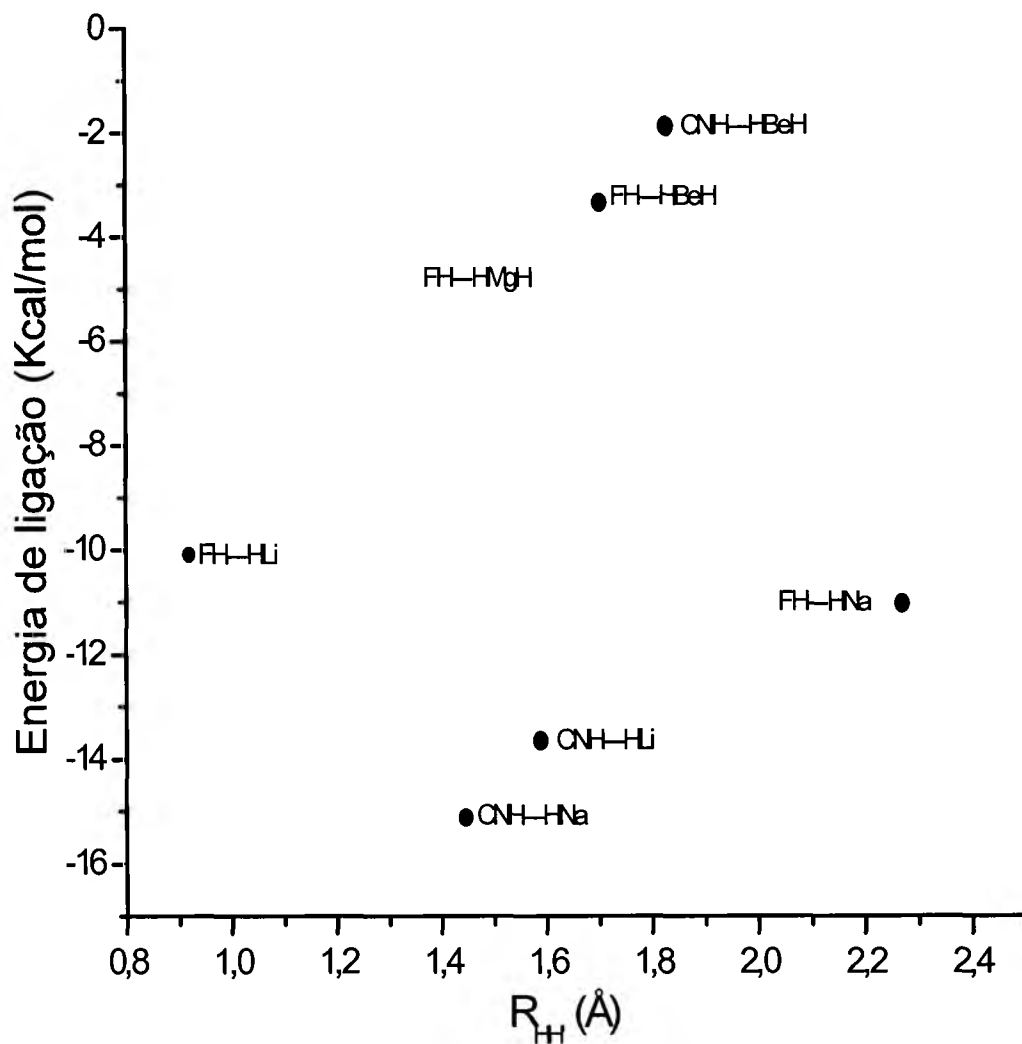


Figura 27 – Gráfico da relação entre energia de ligação em função da distância  $R_{HH'}$  em átomos de alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio.

Como nos casos anteriores, figura 13 e 19, o gráfico da figura 27, energia de ligação em função da distância, não obteve correlação linear. A melhor correlação obtida foi nos casos de energia de ligação em função dos índices  $I_{XHH}$  (gráfico da figura 10 e da figura 16), o que sugere que as contribuições descritas são aparentemente predominantes nas interações dihidrogênio, significando que o sinal

negativo dos índices e a linearidade são indícios deste tipo de ligação ser de 3 centros e 4 elétrons.

Assim, da relação entre energia de ligação em função dos índices ( $I_{XHH}$ ) se obtém a equação da reta para os sistemas que contém lítio e magnésio (figura 28):

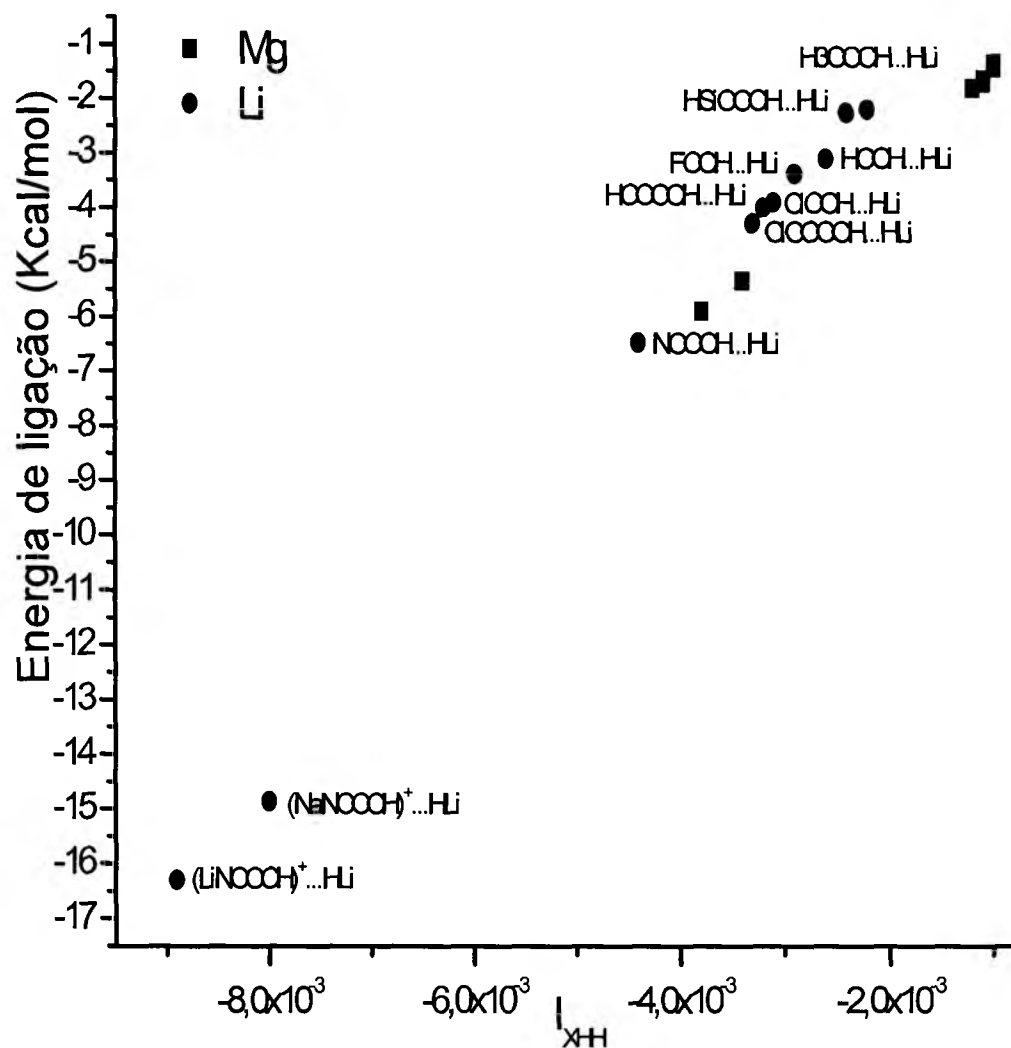


Figura 28 – Gráfico da relação entre energia de ligação dihidrogênio (kcal/mol) e índice de ligação de três centros  $I_{XHH}$  para os sistemas das tabelas 1 e 3.

Para os sistemas que contém lítio, a equação da reta é representada por  $E_{XHH} = 2168,88I_{HH} + 2,8146$  e para os sistemas que contém magnésio, a equação é representada por  $E_{XHH} = 1619,54I_{HH} + 0,1838$ .

## 7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação foi apresentada a evolução do conceito de ligação química desde a antiguidade até sua descrição atual.

Foi realizado o estudo dos índices de ligação em sistemas multicêntricos, que apresentam ligação dihidrogênio, os quais são representados por  $GXH^{\sigma+} \dots H^{\sigma-}M$  onde, X é um átomo mais eletronegativo que o átomo de hidrogênio, M menos eletronegativo que o átomo de hidrogênio e G um átomo ou grupo de átomos ligado a X, este tipo de interação, além de não ser racionalizado pelos modelos clássicos, não é considerada usual porque o átomo de hidrogênio atua também como receptor de prótons.

Algumas das principais características da ligação dihidrogênio são: as distâncias entre os átomos de hidrogênio ser menores que 2,4Å, os ângulos deste tipo de interação são aproximadamente de 180° e a energia eletrostática nestes sistemas é maior que a de transferência de carga, sendo que o somatório da energia eletrostática com a de transferência de carga é aproximadamente igual à energia de polarização.

Com relação ao sinal dos índices de ligação em sistemas multicêntricos foram apresentadas às controvérsias e com referência a esta polêmica acreditamos que os sinais dos índices de ligação resultam das contribuições parciais de localização e delocalização da densidade eletrônica, assim, o sinal negativo do índice estaria relacionado com uma maior densidade eletrônica.

A existência de uma correlação linear entre os índices de ligação e energia de ligação seria de suma importância para a descrição das interações eletrônicas, porém, essa relação deverá ser analisada somente para os casos em que os efeitos gerados pela eletronegatividade e eletropositividade dos átomos ligados ao hidrogênio são similares.

Assim, foi correlacionada energia de ligação em função dos índices ( $I_{XHH}$ ,  $I_{HH'}$  e  $I_{HHM}$ ) e energia de ligação em função das distâncias  $R_{HH'}$  (Å), para sistemas que apresentam átomos (semelhantes e não semelhantes) ligados ao hidrogênio a melhor correlação obtida foi entre a energia de ligação e os índices  $I_{XHH'}$  - para sistemas que apresentam átomos semelhantes ligado ao hidrogênio. O que sugere que os índices  $I_{XHH}$  são aparentemente predominantes nas interações dihidrogênio,

portanto, o sinal negativo dos índices e a linearidade são indícios deste tipo de ligação ser de 3-centros e 4-elétrons. Pois, a correlação da energia em função das distâncias não foi obtida, demonstrando que a interação dihidrogênio tende a se estabilizar no sentido de formação das ligações do tipo 3c-4e.

Foi observado que a correlação linear entre os índices e energia de ligação nas interações dihidrogênios só será possível quando os efeitos dos átomos ligados ao hidrogênio forem semelhantes, pois átomos com alta eletronegatividade ligados ao hidrogênio provocam polarização da ligação  $XH^{\sigma+}$  e esta polarização ocasiona uma transferência de carga para a ligação  $H...H$ , aumentando a densidade eletrônica entre os sistemas envolvidos.

Nos casos em que os efeitos dos átomos ligados aos hidrogênios não são semelhantes não obteve a correlação linear, porém deve-se observar que pelas curvas obtidas pode se obter um outro tipo de correlação, o que sugere que para se analisar a energia de ligação de hidrogênio deve-se levar em conta a densidade eletrônica e os efeitos eletrostáticos.

A soma dos índices de dois centros  $I_{HH}$  com o índice de três centros  $I_{XHH}$  também apresentam uma boa correlação com as energias de ligação, isto se deve a redistribuição eletrônica dos sistemas.

Os índices de ligação demonstram serem eficientes para a racionalização de sistemas moleculares, porém, o cálculo dos índices de ligação é dependente do nível de aproximação quântica utilizada, pois, os valores dos índices são sensíveis a alterações nos conjuntos de base, demonstrando, assim, uma grande dependência das funções de base.

A racionalização das ligações dihidrogênio é importante, pois, ocorre à existência desta interação na fase gasosa, em solução, no estado sólido, além delas estarem presentes em estados intermediários de reação, assim, vários estudos práticos e teóricos sobre esta interação tem sido apresentado por vários pesquisadores como BaKhmutov nos Estados Unidos, Giambiagi no Brasil e outros.



Seria de extrema valia ampliar o cálculo dos índices de ligação para vários centros, pois, os índices de ligação ajudam na interpretação e racionalização dos sistemas multicentricos, o que facilitaria as pesquisas para síntese de novas moléculas, pois, por meio dos índices de ligação se tem informações a respeito da estabilidade e reatividade de sistemas multicentricos. E também poderá encontrar o significado físico das constantes a e b da equação da reta, o que seria de extrema importância para os cálculos dos valores de energia, pois diminuiria o tempo computacional utilizado para esse procedimento.

## BIBLIOGRAFIA

1. Ponec, R.; Yuzhakov, G.; Tantillo, D.J.; *J. Phys. Org. Chem.*, **2004**, *69*(9), 2992.
2. Shubina, E. S.; Belkova, N. V.; Krylov, A. N.; Vorontsov, E. V.; Epstein, L. M.; Gusev, D. G.; Niedermann, M.; Berke, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1105.
3. PaKiari, A. H.; Jamshidi, Z.; *J.Mol. Struct. Theochem.*, **2004**, *674*, 147.
4. Patwari, G. N.; Fujii, A.; Mikami, N.; *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 241103.
5. Bosque, R.; Maseras, F.; Eisenstein, O.; Patel, B. P.; Yao, W.; Crabtree, R.H.; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5505.
6. Planas, J. G.; Vinas, C.; Teixidor, F.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 3472.
7. Abramov, Y. A.; Brammer, L.; Klooster, W. T.; Bullock, R. M.; *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 6713.
8. Ponec, R.; Strnad, M.; *Int. J. Quantum Chem.*, **1994**, *50*, 43.
9. Ponec, R.; Mayer, I.; *J. Phys. Chem. A.*, **1997**, *101*, 1738.
10. Giambiagi, M. M. S.; Bultinck P.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2008**, *19*, 263.
11. Kossel, W.L.J.; *Annalen de Physik.*, **1916**, *49*, 229.
12. Lewis, G. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, *38*, 762.
13. Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1919**, *41*(6), 868.
14. Langmuir, I.; *Physical Review.*, **1921**, *17*, 339.
15. W. Heitler e F. London.; *Z. f. Phys.*, **1927**, *44*, 455.
16. Pauling, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, *53*, 1367.
17. Schrödinger, E.; *Annalen der Physik.*, **1926**, *79*, 36.
18. Oliveira, H. C. B.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; Nascimento, M. A. C., Malbouisson, L. A. C.; Mundim K. C.; *Int. J. Quantum Chem.*; **2008**, *108*, 2540.
19. Born, M; Oppenheimer, J.R.; *Annalen der Physik.*, **1927**, *84*, 457.
20. Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Phill. Soc.*, **1928**, *24*, 89.
21. Roothaan, C. C. J.; *Rev Mod Phys.*, **1951**, *23*, 69.
22. Mulliken, R. S.; *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23*(10), 1833.
23. Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E.; *Química Nova.*, **1956**, *2*, 148.
24. Löwdin, P. O.; *Adv. Quantum. Chem.*, **1970**, *5*, 185.
25. Kutznetov, V.I., "Theory of Valency in Progress", Mir Publ. Moscow (1980),
26. Williamson, A., *J. Chem. Soc.*, **1852**, *4*, 353.
27. Kekulé, A., *Ann.*, **1857**, *101*, 129.
28. Kekulé, A., *Ann.*, **1857**, *104*, 200.

29. Couper, A., *Phil. Mag.*, **1858**, 16,104.
30. Hoffmann, A.W., "Introduction to Modern Chemistry", Oxford University Press, London (1865).
31. Kekulé, A., *Z. Chem.*, **1867**, 3, 214.
32. Wichelhaus, G., *Ann. Suppl. Bd. VI.*, **1868**, 257-280.
33. Mundim, K.C., "Tese de doutorado", (1991), CBPF- Rio de Janeiro.
34. Russel, C. "The History of Valency", Pergamon Press, Oxford, (1971).
35. Ostwald, C.W., "Principles of Chemistry", Mir Publ. Moscow (1910).
36. Wiberg, K. A.; *Tetrahedron.*, **1968**, 24,1083.
37. Armstrong, D. R.; Perkins, P. G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 8, 838.
38. Mundim, K. C.; Giambiagi, M.; *J. Chem. Soc.; Faraday Trans.*, **1992**, 88, 2995.
39. Kubas, G. J.; *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21,120.
40. Orlova, G.; Schneider, S.; *J. Phys. Chem. A* ., **1998**,102, 260.
41. Kar, T.; Scheiner, S.; *J. Chem. Phys.*, **2003**,119,1473.
42. Custelcean, R.; Jackson, J. E.; *Chem. Rev.*, **2001**,101, 1963.
43. Aime, S.; Ferriz, M.; Gobetto, R., Valls, E. *Organometallics* ., **2000**,19, 707.
44. Rangel, F.C., "Dissertação de Mestrado", (2006), UnB - DF.
45. Ponec, R.; yuzhakov, G.; Cooper, D. L.; *Theor. Chem. Acc.*, **2004**, 112, 419.
46. Rundle, R. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (1), 112.
47. Pimentel, G. C.; *J. Chem. Phys.*, **1951**,19(4), 446.