



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



Sobre a existência de correlação entre o Índice de Ligação e o pK_a molecular

João Rodolfo Quaresma Faria

Orientador: Kleber Carlos Mundim

Brasília
2011

Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Sobre a existência de correlação entre o Índice de Ligação e o pK_a molecular

João Rodolfo Quaresma Faria

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 em Química, na área de Físico-Química.

Orientador: Kleber Carlos Mundim

Brasília
2011

Aluno, João Rodolfo Quaresma Faria.

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de Brasília.

1. Índice de ligação
2. pK_a
3. Ligação multicêntrica

Comissão Julgadora:

Prof. Dr.
José Roberto dos Santos Politi

Prof. Dr.
Glauciete Sarmiento Maciel

Prof. Dr.
Kleber Carlos Mundim

Aos meus amigos e à minha família.

No changes are permanent, but change is.

Neil Peart

Agradecimentos

Aos meus amigos Cícero, Rodrigo H., Guilherme, Rafael e Daniel por todos os anos de amizade.

Ao meu amigo Rodrigo W. por ter dado tantas sugestões neste e em outros trabalhos, por ter me ensinado programação e por tantas discussões em ciências e assuntos diversos. Inclusive, grande parte do código usado neste texto é de sua autoria.

À minha mãe e à minha irmã pelo apoio incondicional e pela convivência.

À minha namorada, Renata, pela compreensão e pelo carinho. Além de ter revisado o português.

Ao meu orientador, professor Kleber Mundim, pela troca de conhecimento durante esses anos. Ao meu colega de laboratório, Fernando, pelas valiosas sugestões.

Ao meu distante pai.

Resumo

É notório que toda a informação química está contida na função de onda, porém extrair conceitos químicos clássicos de maneira a ajudar a explicar e prever diversos tipos de fenômenos é uma tarefa extremamente difícil. Métodos de análise de populações tentam determinar o número de elétrons associados a um átomo em uma molécula e quantificar e localizar ligações químicas. Um desses métodos é o índice de ligação multicêntrico. Este texto introduz os fundamentos da teoria envolvida e examina o grupo carboxilato presente em moléculas de ácidos carboxílicos e ácidos benzóicos. Além disso, é mostrado que o índice de ligação de três centros do grupo carboxilato em bases conjugadas de ácidos carboxílicos e benzóicos correlaciona com o pK_a bem como o índice de ligação de dois centros da hidroxila nos ácidos neutros.

Palavras-chave: Índice de ligação, pK_a , ligação multicêntrica

Abstract

It is well known that all the chemical information is contained in the wavefunction, but unfortunately it is an extremely difficult task to extract classical chemical concepts in a way that helps one to explain and predict various types of phenomena. Population analysis methods attempt to determine the number of electrons associated with a particular atom in a molecule and to quantify and to localize chemical bonds. One of such methods is the so-called multicenter bond index. This text introduces its fundamental background theory and examines the carboxylate group present in carboxylic acids and benzoic acids. Furthermore, it is shown that the three center bond index of carboxylate group in conjugate bases of carboxylic and benzoic acids correlates with pK_a as well as the two center bond index of the hydroxyl in the neutral acids.

Keywords: Bond index, pK_a , multicenter bond

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentos de química quântica	5
2.1	Equação de Schrödinger	5
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	5
2.2.1	Centro de massa e coordenadas relativas	6
2.2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	10
2.3	Método Hartree-Fock	12
2.4	Método Variacional	17
2.5	Equações de Hartree-Fock	20
2.6	Equações de Roothaan-Hall	22
3	Análise de populações	24
3.1	Operador de projeção	24
3.2	A matriz-P	27
3.3	Densidade eletrônica	29
3.4	Análise populacional de Mulliken e Löwdin	32
4	Índice de ligação	34
4.1	Exemplos	36
4.1.1	Exemplo analítico	36
4.1.2	Exemplo numérico	39
4.2	Ligações multicêntricas	41
4.2.1	Ligações 2c-2e	42
4.2.2	Ligações 3c-2e	44
4.2.3	Ligações 3c-4e	45
5	Detalhes computacionais	49

6	Índice de ligação e pK_a	51
6.1	Acidez	51
6.1.1	Ácidos carboxílicos e benzóicos	52
6.1.2	Estrutura e acidez	52
6.1.2.1	Efeito indutivo e efeito de campo	52
6.1.2.2	Efeito de ressonância	53
6.2	Relação entre índice de ligação e pK_a	55
6.2.1	pK_a e I_{OH}	56
6.2.2	pK_a e I_{OCO^-}	60
7	Conclusões	70

Lista de Tabelas

1	Índice de ligação de 2 centros para moléculas biatômicas homonucleares em função de bases mínimas em suas distâncias experimentais. ¹	42
2	Índice de ligação de 2 centros para moléculas biatômicas em função das bases de Pople em suas distâncias experimentais. ¹	43
3	Índice de ligação de 2 centros para moléculas biatômicas em função das bases de Dunning em suas distâncias experimentais. ¹ ND = não disponível.	43
4	Índice de ligação de dois centros para a ligação C=C, $I_{C=C}$, usando a matriz de Mulliken (DS) e a matriz de Löwdin (L) em função das bases.	44
5	Índice de ligação de dois e três centros para a ligação para moléculas triatômicas usando a matriz de Mulliken (DS) e a matriz de Löwdin (L) nas bases STO-2G e 6-31G.	47
6	Cargas de Mulliken e de CHELPG para os átomos de carbono e oxigênio no ânion carboxilato para a molécula de ácido acético.	54
7	pK_a de ácidos benzóicos com substituintes, R_1 , na posição <i>meta</i> e na posição <i>para</i> de acordo com a Figura 12. ²	57
8	Índice de ligação para a ligação OH da carboxila, I_{OH} , em ácidos benzóicos substituídos, R_1 , nas posições <i>meta</i> e <i>para</i> utilizando a matriz de Mulliken (DS) e a matriz de Löwdin (L) nas bases STO-3G, 3-21G e 6-311G*. O coeficiente de correlação, r^2 , situa-se na última linha.	58
9	pK_a de ácidos carboxílicos com substituintes R . ²	58
10	Índice de ligação para a ligação OH da carboxila, I_{OH} , em ácidos carboxílicos substituídos, R , utilizando a matriz de Mulliken (DS) e a matriz de Löwdin (L) nas bases STO-3G, 3-21G e 6-311G*. O coeficiente de correlação, r^2 , situa-se na última linha.	59
11	Comparação entre as moléculas de acetato e trifluoroacetato utilizando ângulos, distâncias de ligação em ângstrom, cargas de Mulliken e índices de ligação. Função de base 6-31G.	63

12	Índice de ligação para a ligação OCO^- do carboxilato, I_{OCO^-} , em ácidos carboxílicos substituídos, R , utilizando a matriz de Mulliken (DS) e a matriz de Löwdin (L) nas bases STO-3G, 3-21G e 6-311G. O coeficiente de correlação, r^2 , situa-se na última linha.	64
13	Índice de ligação para a ligação OCO^- do carboxilato, I_{OCO^-} , em ácidos carboxílicos substituídos, R , utilizando a matriz de Mulliken (DS) e a matriz de Löwdin (L) na base 6-311G*.	65
14	Índice de ligação para a ligação OCO da carboxila, I_{OH} , em ácidos benzóicos substituídos, R_1 , nas posições <i>meta</i> e <i>para</i> utilizando a matriz de Mulliken (DS) e a matriz de Löwdin (L) nas bases STO-3G, 3-21G e 6-311G. O coeficiente de correlação, r^2 , situa-se na última linha.	66

Lista de Figuras

1	(a) Molécula de fenilalanina e (b) a superfície isoeletrônica da densidade eletrônica da molécula fenilalanina.	2
2	Fluxograma do conteúdo deste texto.	3
3	Arranjo molecular para os elétrons i, j e para os núcleos A, B e suas distâncias.	10
4	Projeção ortogonal de \mathbf{r}	25
5	Ilustração do sistema molecular H_3^+ , com a distância interatômica de 0,889 ângstroms, índice de ligação de 2 centros 0,444 e de 3 centros 0,296.	37
6	Conformação geométrica de clusters de boro: (a) B_2H_6 , (b) B_4H_{10} e (c) B_5H_{11} . ³	45
7	Equilíbrio de um ácido carboxílico em água.	52
8	Moléculas (a) de eteno e (b) de fluoroeteno.	53
9	Estruturas de ressonância do grupo carboxilato.	53
10	Orbitais moleculares do carboxilato: (a) ligante, (b) não ligante e (c) antiligante.	54
11	Interações dos orbitais do tipo p no ânion carboxilato.	55
12	Posição de substituintes na posição: (a) <i>meta</i> do ácido benzóico, (b) <i>meta</i> da base conjugada, (c) <i>para</i> do ácido benzóico e (d) <i>para</i> da base conjugada.	56
13	Gráfico da relação entre pK_a e I_{OH} para ácidos benzóicos substituídos, usando a matriz \mathbf{DS} e base STO-3G.	60
14	Gráfico da relação entre pK_a e I_{OH} para ácidos carboxílicos substituídos, usando a matriz \mathbf{L} e base 6-311G*.	61
15	Moléculas de: (a) acetato, (b) fluoroacetato, (c) difluoroacetato, (d) trifluoroacetato e seus respectivos ângulos da ligação OCO do grupo carboxilato e índices de ligação I_{OO} e I_{OCO^-} . Função de base 6-31G e matriz de Löwdin (\mathbf{L}).	62

16	Gráfico da relação entre pK_a e I_{OCO^-} para bases conjugadas de ácidos carboxílicos substituídos, usando a matriz L e base STO-3G.	65
17	Gráfico da relação entre pK_a e I_{OCO^-} para bases conjugadas de ácidos carboxílicos substituídos, usando a matriz L e base 6-311G*.	67
18	Gráfico da relação entre pK_a e I_{OCO^-} para bases conjugadas de ácidos benzóicos substituídos, usando a matriz L e base STO-3G.	68
19	Gráfico da relação entre pK_a e I_{OCO^-} para bases conjugadas de ácidos benzóicos substituídos, usando a matriz L e base 6-311G*.	69

1 Introdução

De que são feitas as moléculas?⁴ Várias respostas são possíveis. Dentre elas, moléculas são compostas por:

1. núcleos e elétrons;
2. ligações, pares de elétrons e elétrons deslocalizados;
3. átomos; e
4. grupos funcionais.

Apesar de todas as quatro respostas estarem corretas, cada uma fornece um significado e uma forma característica de obtê-lo. As subestruturas relevantes dependerá do tipo de análise empregada. A resposta número 1 é geralmente descrita por um físico. A de número 4 descritas por um bioquímico ou um químico interessado em síntese, por exemplo. As respostas 2 e 3 estão intrinsecamente relacionadas, embora a segunda não seja possível separar e isolar ligações e pares de elétrons, diferentemente da terceira. Decidir as subestruturas básicas para se analisar e obter informações úteis para um químico não é trivial. Portanto, a segunda resposta é consequência de uma espécie de efeito colateral da terceira, levando em conta as interações entre átomos. Desde a década de 1980, a análise quantitativa é largamente realizada por cálculos quânticos.

A função de onda produzida em um cálculo mecânico-quântico contém toda a informação química e é geralmente representada por uma extensa lista de coeficientes. Uma molécula de fenilalanina, por exemplo, num cálculo do tipo Hartree-Fock com função de base 6-311G* produz 147 orbitais atômicos e 25 orbitais moleculares ocupados, com um total de 3675 coeficientes. Interpretar tais coeficientes é uma tarefa extremamente complicada, não só porque cada coeficiente multiplica uma determinada função de formatos distintos,ⁱ mas também porque a função de onda não possui significado físico. Este somente é manifestado pelo quadrado da função de onda, chamado de densidade eletrônica, que descreve a probabilidade de encontrar um elétron num determinado elemento de volume. Portanto, examinar a densidade eletrônica parece mais valioso.

A Figura 1b mostra a superfície isoeletrônica da densidade eletrônica da molécula de fenilalanina, Figura 1a. É visível que a densidade eletrônica é dominada pelos elétrons mais centrados nos núcleos. Pela densidade eletrônica, não há elétrons π , que representa a clássica nuvem eletrônica π , tampouco o par eletrônico do grupo amina. Apesar de a densidade eletrônica ser uma observável física, não existe uma maneira de distinguir átomos em uma molécula. Por isso, a densidade eletrônica não revela de

ⁱFunções de onda do tipo gaussianas são as mais comuns e utilizadas.

maneira clara os conceitos químicos clássicos, embora toda a informação química esteja contida na função de onda.

O objetivo, então, é extrair da função de onda informações químicas relevantes, que ajudem a prever, e.g., mecanismos, reatividade e estabilidade de moléculas.

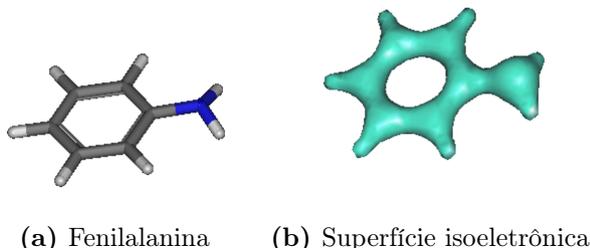


Figura 1: (a) Molécula de fenilalanina e (b) a superfície isoeletrônica da densidade eletrônica da molécula fenilalanina.

Químicos utilizam a ideia de que átomos em uma molécula possuem carga e durante décadas tem sido utilizada para prever sítios de ataques nucleofílicos, interpretar propriedades de solventes, ligações de hidrogênio, etc. Porém, como definir a região ocupada por um átomo? Ou paralelamente, como determinar a localização de ligações químicas? Essa dificuldade decorre de que carga atômica não é uma observável física, i.e., não pode ser medida. Em outras palavras, uma observável quântica está associada a um operador hermitiano. A quantidade física é obtida computando-se o valor esperado para esse operador, dada uma função de onda. Contudo, conceitos químicos, como carga atômica ou ordem de ligação, não estão necessariamente associados a tais operadores. Portanto, não existe operador de carga atômica nem operador de ordem de ligação. Sendo assim, qualquer definição desses conceitos é arbitrária. Pela sua importância, ordem de ligação tem sido definida utilizando análises mecânico quânticas rigorosas.

Usualmente, há três tipos de métodos, conhecidos como análise populacional, para se definir um átomo em uma molécula e, portanto, estabelecer tanto carga atômica quanto ordem de ligação: particionamento da densidade eletrônica em domínios atômicos, esquemas de ajuste e particionamento da função de onda em termos das funções de base.⁵ Toda análise populacional empenha em determinar o número de elétrons em uma determinada ligação ou em um determinado átomo na molécula. A primeira metodologia foi desenvolvida por Richard Bader,^{6,7} no final da década 1980, e baseada na teoria de átomos em moléculas (AIM).ⁱⁱ A teoria AIM analisa a variação da densidade eletrônica no espaço da molécula. Ou seja, é uma análise topológica da densidade

ⁱⁱDo inglês, *Atoms in Molecules*.

eletrônica no espaço real tridimensional. Dessa forma, propriedades são derivadas sem a necessidade de interações orbitais. Esquemas de ajustes utilizam o potencial eletrostático da molécula. Dentre esses métodos, CHELPGⁱⁱⁱ se destaca como um dos mais confiáveis.⁸ O método CHELPG consiste em ajustar cargas atômicas para reproduzir o potencial eletrostático em vários pontos da molécula.

A terceira análise populacional, e objeto de estudo neste texto, é uma análise no espaço de Hilbert,⁹ em que os elétrons estão distribuídos em átomos numa molécula composta por orbitais atômicos. Assim, o espaço de Hilbert é subdividido onde esses orbitais estão centrados. Em 1955, Robert Mulliken introduziu um procedimento para determinar a população atômica numa molécula,¹⁰⁻¹³ por isso leva o nome de análise populacional de Mulliken. Essa análise foi desenvolvida baseada na teoria LCAO-MO,^{iv} em que orbitais moleculares são formados a partir de uma combinação linear de orbitais atômicos centrados em átomos, e distribuídos de acordo com sua ocupação orbital. Portanto, definiram-se cargas atômicas e ligações químicas quantitativamente.

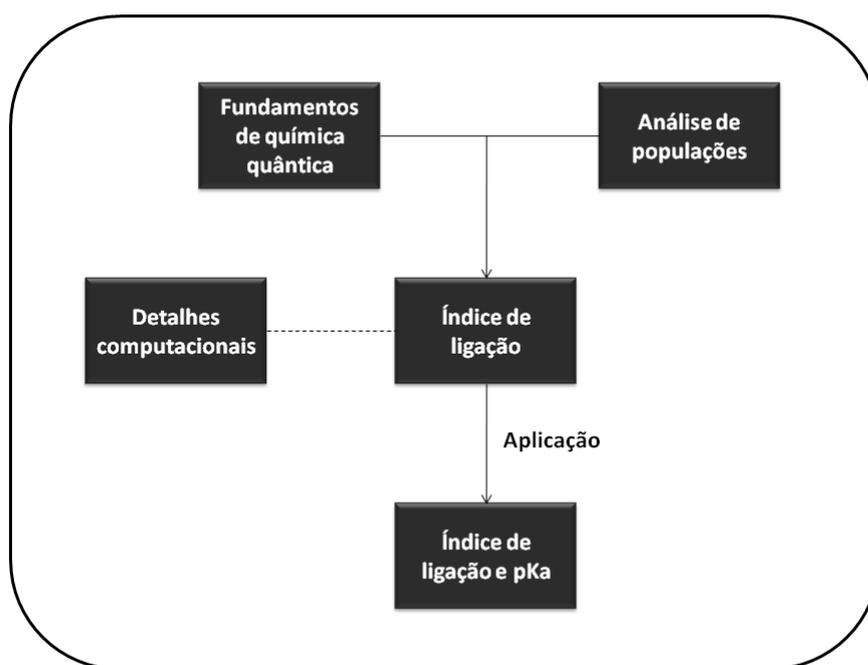


Figura 2: Fluxograma do conteúdo deste texto.

Malgrado o grande avanço na definição dessas quantidades, químicos utilizavam com frequência o conceito de multiplicidade de uma ligação química, na mesma linha de pensamento de Lewis em sua racionalização de estruturas. No entanto, os cálculos da análise de Mulliken não reproduziam as multiplicidades mesmo em moléculas

ⁱⁱⁱDo inglês, *CHarges from Electrostatic Potentials using a Grid based methodology*.

^{iv}Do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbitals*.

simples. O índice de ligação foi definido com o intuito de superar essa desvantagem, sendo desenvolvida apropriadamente para ser utilizada em teoria *ab initio* e avaliar ligações químicas não convencionais. Ao lado do índice de ligação, o modelo chamado de *pair population analysis* objetiva caracterizar ligações multicêntricas,¹⁴ porém o procedimento é estruturado na função densidade de dois elétrons.

Este texto é dividido em três partes, como ilustra o fluxograma na Figura 2. A primeira parte, seção 2, é introdutória, em que se apresenta alguns conceitos básicos de química quântica e os principais métodos de aproximação. Essa parte também consiste na seção 3, Análise de populações, responsável por delinear os fundamentos algébricos que levaram ao particionamento proposto por Mulliken. A segunda parte contém a seção 4, Índice de ligação, que apesar de ser uma análise de população, é tratada em separado pela sua importância. Nela, é explorado em detalhe a definição do índice de ligação, exemplos e os tipos mais comuns de ligações multicêntricas. Ainda, a seção 5, Detalhes computacionais, explica como todos os dados foram gerados, suas justificativas e os programas usados. A última parte, seção 6, Índice de ligação e pK_a , mostra os resultados da aplicação do índice de ligação nos centros hidroxila e carboxilato em ácidos carboxílicos e benzóicos, assim como analisa a correlação entre o índice de ligação e o pK_a .

2 Fundamentos de química quântica

2.1 Equação de Schrödinger

A química quântica requer, na maioria de suas aplicações, a solução (aproximada) da equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística com o uso da aproximação de Born-Oppenheimer,

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \epsilon\Psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (2.1)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, que contém as contribuições cinéticas \hat{T} e potenciais \hat{V} , $\Psi(R_1, R_2, \dots, R_M, r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a função de onda para todos os M núcleos $\vec{R} = \{R_1, R_2, \dots, R_M\}$ e N elétrons $\vec{r} = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$, e ϵ é a energia total associada a essa função de onda. Tais funções são denominadas *funções de onda de estados estacionários*, por serem independentes do tempo. De um lado, a independência temporal é justificada por se usar um potencial de interação independente do tempo, i.e. $V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$. Por outro lado, efeitos relativísticos são desprezados, pois apenas moléculas orgânicas serão estudadas.^v

O primeiro passo para se resolver a equação de Schrödinger é encontrar as coordenadas que facilitam a separação de variáveis para alcançar a solução. O segundo é fazer aproximações que permitam essa separação de variáveis. Em seguida, resolver essas equações separáveis com alguma técnica matemática. A próxima seção discute os primeiro e segundo passos, abordando nesse último a aproximação de Born-Oppenheimer. Nas seções seguintes, serão apresentados o método Hartree-Fock e suas equações e em seguida o tratamento matemático desenvolvido por Roothan-Hall, respectivamente.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é extremamente importante para o conceito de estrutura molecular, pois é por meio dela que existe a separação entre o movimento nuclear e eletrônico que a superfície de energia potencial. Uma estrutura de equilíbrio, por exemplo, corresponde a um mínimo em sua superfície. Além disso, reduz a aproximação de Born-Oppenheimer o cálculo da equação (2.1) a um problema de estrutura eletrônica. Embora a aproximação tenha sido introduzida pela primeira vez em 1927 por Born e Oppenheimer aplicando a teoria de perturbação à equação (2.1),¹⁶ o trata-

^vElétrons possuem velocidade maior perto de núcleos grandes. Esse é um motivo pelo qual correções relativísticas devem ser feitas para elementos químicos pesados, muito comum em química inorgânica.¹⁵

mento moderno, o qual consta neste texto, é devido a Born e Huang.¹⁷

2.2.1 Centro de massa e coordenadas relativas

Inicialmente, mostrar-se-á que um problema de dois corpos pode ser decomposto em dois problemas de um corpo.¹⁸ O Hamiltoniano de duas partículas é escrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.2)$$

em que

$$\hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

é o operador da energia cinética da partícula i , com $i = 1, 2$, e

$$\Delta_i \equiv \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.4)$$

é o operador Laplaciano. A energia potencial $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ só depende das posições relativas entre as partículas e, portanto, podemos escrever o Hamiltoniano como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad (2.5)$$

sendo a massa total do sistema $M = m_1 + m_2$. Agora, definem-se as novas coordenadas para descrever o centro de massa (C.M) do sistema, \vec{R} , e o seu movimento relativo, \vec{r} , em suas componentes cartesianas:

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{i}(x_1 - x_2) + \vec{j}(y_1 - y_2) + \vec{k}(z_1 - z_2) = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z \quad (2.6)$$

$$\vec{R} = \sum_{n=1}^2 \frac{m_n}{M} [\vec{i}x_n + \vec{j}y_n + \vec{k}z_n] = \vec{i}X + \vec{j}Y + \vec{k}Z. \quad (2.7)$$

Tem-se, assim, para as equações (2.6) e (2.7):

$$x = x_1 - x_2 \quad (2.8)$$

$$X = \frac{m_1}{M}x_1 + \frac{m_2}{M}x_2 \quad (2.9)$$

e analogamente para y , z , Y e Z . O próximo passo é analisar a soma

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2}, \quad (2.10)$$

a qual consta no Hamiltoniano da equação (2.5), para a transformação de variáveis.

Para facilitar, aplicar-se-á o operador $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ a uma função Ψ e escrever-se-á $\Psi(x_1, x_2) = \Psi(\vec{r}, \vec{R})$, i.e. as coordenadas externas serão transformadas em coordenadas internas (relativas). Isso será feito usando-se a regra da cadeia.^{vi} Ainda, usaremos as equações (2.8) e (2.9), bem como suas derivadas parciais. Assim,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_1} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right) \Psi \quad (2.11)$$

e tomando a segunda derivada parcial,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right)^2 \Psi = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2 \frac{m_1}{M} \frac{\partial^2}{\partial x \partial X} + \left(\frac{m_1}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \Psi. \quad (2.12)$$

Do mesmo modo, obtém-se

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} = \left(-\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right)^2 \Psi = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2 \frac{m_2}{M} \frac{\partial^2}{\partial x \partial X} + \left(\frac{m_2}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \Psi. \quad (2.13)$$

Agora, retorna-se à equação (2.10) e a reescreve-se com Ψ em função de x e X somando as equações (2.12) e (2.13)

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} = \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{m_1 + m_2}{M^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \Psi. \quad (2.14)$$

Define-se a massa reduzida μ como

$$\mu = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}. \quad (2.15)$$

Usando μ e $M = m_1 + m_2$ a equação (2.14) fica

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} = \left(\frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right) \Psi. \quad (2.16)$$

O processo é o mesmo para as variáveis y e z , que serão expressas como \vec{r} , para coordenadas relativas, e \vec{R} , para a coordenadas do C.M. Desta forma, torna-se possível escrever o Hamiltoniano nas novas coordenadas (Jacobi)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} + V(\vec{r}). \quad (2.17)$$

Por sua vez, divide-se o Hamiltoniano em dois; um correspondendo ao movimento

^{vi}Consulte e.g. a referência¹⁹.

relativo das partículas e denotado pelo vetor \vec{r} , e outro pelo movimento do C.M denotado pelo vetor \vec{R} :

$$\hat{H}_{\vec{r}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}) \quad (2.18)$$

$$\hat{H}_{\vec{R}} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\vec{R}} \quad (2.19)$$

A equação (2.18) representa o Hamiltoniano de uma partícula de massa reduzida μ e o potencial de interação entre as partículas, que não se alterou, pois $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r})$. Paralelamente, a equação (2.19) representa o Hamiltoniano de uma partícula livre de massa M . Por conseguinte, um problema de dois corpos foi decomposto em dois problemas de um corpo.

Nota-se que o Hamiltoniano das equações (2.18) e (2.19) são independentes por não possuírem variáveis em comum. Isso significa que é possível escrever a autofunção total de (2.17) como produto das autofunções correspondentes, i.e.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{r})\Theta(\vec{R}) \quad (2.20)$$

em que $\Phi(\vec{r})$ é a solução de Schrödinger independente do tempo para o C.M e $\Theta(\vec{R})$ para o movimento relativo:

$$\hat{H}_{\vec{r}}\Phi(\vec{r}) = E_{\vec{r}}\Phi(\vec{r}) \quad (2.21)$$

$$\hat{H}_{\vec{R}}\Theta(\vec{R}) = E_{\vec{R}}\Theta(\vec{R}), \quad (2.22)$$

e a energia total ϵ é a soma $E_{\vec{r}} + E_{\vec{R}}$.

Em linhas gerais, tal procedimento pode ser generalizado para mais do que duas partículas. Por exemplo, ser houver três partículas, trata-se as duas primeiras exatamente como feito anteriormente. Logo após, considera-se uma partícula como $m_{12} = m_1 + m_2$ e a terceira partícula m_3 e repete-se o procedimento. Desse modo, para um sistema de N partículas, deve-se separar o movimento do C.M e escolher um conjunto (arbitrário) de $3N - 3$ coordenadas relativas.

Similarmente, escolhe-se uma partícula como referência e considera-se as coordenadas Cartesianas (na forma de um vetor \vec{r}) das partículas remanescentes como as coordenadas relativas. Portanto, é conveniente escolher o núcleo como a partícula de referência. Percebe-se que o C.M não coincide com o núcleo, pois sua massa não é infinita. A coordenada do C.M será

$$\vec{R} = \frac{m_N}{M} \vec{R}_N + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{m_i}{M} \vec{r}_i, \quad (2.23)$$

em que m_N e \vec{R}_N correspondem, respectivamente, à massa e o vetor posição do núcleo, m_i e \vec{r}_i correspondem, respectivamente, à massa e o vetor posição do elétron i , seu número total é N_e e a massa total do sistema é $M = m_N + \sum_{i=1}^{N_e} m_i$. As coordenadas relativas dos elétrons em relação ao núcleo fica

$$\vec{s}_i = \vec{r}_i - \vec{R}_N. \quad (2.24)$$

Percebe-se que $\vec{R}_N = \vec{i}X_N + \vec{j}Y_N + \vec{k}Z_N$ são as coordenadas do núcleo. As coordenadas externas (cartesianas) dos elétrons e as do C.M permanecem as mesmas das equações (2.6) e (2.7), porém com outro significado. Usando a regra da cadeia novamente, verificam-se os resultados das derivadas parciais como

$$\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} = \sum_{i=1}^{N_e} \left[\left(\frac{m_i}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + 2 \frac{m_i}{M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial s_i} + \frac{\partial^2}{\partial s_i^2} \right] \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial X_N^2} = \left(\frac{m_N}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - 2 \frac{m_N}{M} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\partial^2}{\partial X \partial s_i} + \sum_{i,j=1}^{N_e} \frac{\partial^2}{\partial s_i \partial s_j}. \quad (2.26)$$

Dividindo pelas respectivas massas, m_N e m_i , e somando as duas equações, atinge-se a expressão contida no Hamiltoniano e similar à equação (2.10):

$$\frac{1}{m_N} \frac{\partial^2}{\partial X_N^2} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} = \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial s_i^2} + \frac{1}{m_N} \sum_{i,j=1}^{N_e} \frac{\partial^2}{\partial s_i \partial s_j}. \quad (2.27)$$

O mesmo pode ser obtido para as coordenadas y e z , de tal forma que o Hamiltoniano é escrito como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M} \Delta(\vec{R}) + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{m_i} \Delta(\vec{s}_i) + \frac{1}{m_N} \sum_{i,j=1}^{N_e} \nabla(\vec{s}_i) \nabla(\vec{s}_j) \right) + V. \quad (2.28)$$

Novamente, o movimento do C.M e relativo ao C.M não estão correlacionados. Contudo, o termo $\nabla(\vec{s}_i) \nabla(\vec{s}_j)$ da equação (2.28) revela que o movimento das coordenadas relativas (internas) possuem derivadas parciais mistas, concluindo-se então que possui termos acoplados. A omissão de tal termo é o resultado da aproximação de

Born-Oppenheimer, que é equivalente a considerar $m_N \rightarrow \infty$.

2.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Ao se considerar os núcleos como fixos, ou analogamente, tendo massa infinitamente maior do que os elétrons, a energia eletrônica total dependerá de \vec{R} ou, genericamente, de $\sum_{A=1}^M \vec{R}_A$. Para tanto, retorna-se ao formato da equação (2.5), mas desta vez considerar-se-á um caso de M núcleos e N elétrons, em que se resolve a equação (2.1). O Hamiltoniano será escrito de acordo com a convenção de símbolos da Figura (3).

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i}_{\hat{T}_i} + \underbrace{\sum_{A=1}^M -\frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta_A}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{eZ_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{iA}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{V}_{ij}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}}_{\hat{V}_{AB}}, \quad (2.29)$$

em que \hat{T}_i e \hat{T}_N são as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Os três últimos, \hat{V}_{iA} , \hat{V}_{ij} , \hat{V}_{AB} , são, em ordem, os potenciais de atração elétron-núcleo, de repulsão elétron-elétron e de repulsão núcleo-núcleo, que totalizam a energia potencial total $V(\vec{R}, \vec{r})$.

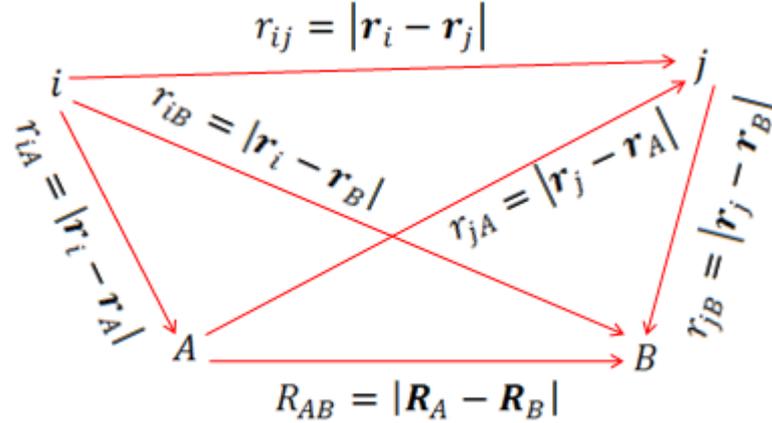


Figura 3: Arranjo molecular para os elétrons i, j e para os núcleos A, B e suas distâncias.

A aproximação de Born-Oppenheimer baseia-se na separação de uma função de onda nuclear e outra eletrônica e,²⁰ consequentemente, que seu produto seja a nova função de onda total, exposta como

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \cong \Psi_e(\vec{R}; \vec{r}) \Psi_N(\vec{R}), \quad (2.30)$$

em que $\Psi_e(\vec{R}; \vec{r})$ é função de onda eletrônica, utilizando \vec{R} constante - e por isso

se diz parametrizada -, e $\Psi_N(\vec{R})$ é a função de onda nuclear. Nesse caso, produz-se uma equação de Schrödinger eletrônica e outra nuclear. De tal maneira que a parte eletrônica fica:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{R}; \vec{r}) = E(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}; \vec{r}), \quad (2.31)$$

em que

$$\hat{H}_e = \underbrace{\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i}_{\hat{T}_i} + V(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.32)$$

é o Hamiltoniano eletrônico. É importante frisar que as energias e funções de onda são calculadas com \vec{R} fixo, ou seja, para cada arranjo dos núcleos, verifica-se uma distribuição eletrônica $|\Psi_e(\vec{R}; \vec{r})|^2$ com energia $E(\vec{R})$. A parte nuclear apresenta a forma:

$$\hat{H}_N \Psi_N(\vec{R}) = \epsilon \Psi_N(\vec{R}) \quad (2.33)$$

em que

$$\hat{H}_N = \underbrace{\sum_{A=1}^M -\frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta_A}_{\hat{T}_N} + E(\vec{R}), \quad (2.34)$$

para a qual a função de onda depende somente de \vec{R} .

Com o intuito de analisar mais profundamente essa aproximação, substitui-se o lado direito da equação (2.30) na equação (2.1):

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) \Psi_e(\vec{R}; \vec{r}) \Psi_N(\vec{R}). \quad (2.35)$$

Para simplificar, sugere-se omitir o domínio (\vec{R}, \vec{r}) quando for óbvio. O termo que origina os acoplamentos é o operador da energia cinética nuclear, \hat{T}_N . Aplicando Δ_A - conforme definição na equação (2.4) - em $\Psi_e \Psi_N$ e expandindo somente para a variável X , tem-se:

$$\frac{\partial^2 (\Psi_e \Psi_N)}{\partial X_A^2} = \Psi_e \frac{\partial^2 \Psi_N}{\partial X_A^2} + 2 \frac{\partial \Psi_e}{\partial X_A} \frac{\partial \Psi_N}{\partial X_A} + \Psi_N \frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial X_A^2}, \quad (2.36)$$

assim como para as variáveis Y e Z . Logo, nas três coordenadas, a aplicação do operador \hat{T}_N apresenta-se da seguinte forma:

$$\sum_{A=1}^M -\frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta_A (\Psi_e \Psi_N) = \sum_{A=1}^M -\frac{\hbar^2}{2m_A} [\Psi_e \Delta_A \Psi_N + 2\nabla_A \Psi_e \nabla_A \Psi_N + \Psi_N \Delta_A \Psi_e] \quad (2.37)$$

Os dois últimos termos da equação (2.37) são as derivadas da função de onda eletrônica com respeito às coordenadas nucleares, e não aparecem nas equações (2.31) e (2.33), e representam os termos de acoplamento. Torna-se claro, portanto, que o produto do lado direito da equação (2.30) não é uma autofunção exata da equação de Schrödinger, (2.1). Isso pode ser atestado simplificando a equação (2.37)

$$\sum_{A=1}^M -\frac{\hbar^2}{2m_A} \Psi_e \Delta_A \Psi_N + \underbrace{\sum_{A=1}^M -\frac{\hbar^2}{2m_A} [2\nabla_A \Psi_e \nabla_A \Psi_N + \Psi_N \Delta_A \Psi_e]}_{ACP}. \quad (2.38)$$

Expandindo - incluindo os operadores energia cinética e energia potencial -, e resolvendo para a equação (2.35):

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi_e \Psi_N &= ACP + \Psi_e \sum_{A=1}^M -\frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta_A \Psi_N + \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \Psi_e \Psi_N + V \Psi_e \Psi_N \\ &= ACP + \Psi_e \hat{T}_N \Psi_N + \hat{T}_i \Psi_e \Psi_N + V \Psi_e \Psi_N \\ &= ACP + \Psi_e \hat{T}_N \Psi_N + (\hat{T}_i \Psi_e + V \Psi_e) \Psi_N \\ &= ACP + \Psi_e \hat{T}_N \Psi_N + \Psi_e E \Psi_N \\ &= ACP + \Psi_e (\hat{T}_N + E) \Psi_N \\ &= ACP + \epsilon \Psi_e \Psi_N \end{aligned} \quad (2.39)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer²¹ é desprezar o termo ACP (também chamado de massa de polarização),²² o que equivale a não ter a energia cinética dos núcleos. Born e Oppenheimer mostraram que devido a pequenas amplitudes dos movimentos nucleares em comparação com as distâncias internucleares no equilíbrio, ACP pode ser desprezado para modos rotacionais e vibracionais baixos.

2.3 Método Hartree-Fock

Douglas Hartree^{23,24} teve raciocínio similar ao desenvolvido por Born e Oppenheimer. Qualquer átomo com mais de dois elétrons não possui solução analítica para a equação de Schrödinger, (2.29), devido aos termos de repulsão eletrônica, \hat{V}_{ij} . Esse termo torna a equação não separável, no sentido de não se poder escrever a função de

onda total como um produto de funções de um elétron:

$$\Psi_i = \psi_0(\vec{r}_1)\psi_0(\vec{r}_2)\dots\psi_0(\vec{r}_N), \quad (2.40)$$

em que Ψ_i é a função de onda total para a aproximação i e $\psi(\vec{r}_N)$ é a função de onda de um elétron, conhecida como orbital atômico, e \vec{r}_N são as coordenadas do elétron N . É importante notar que Ψ_i é autofunção exata para o operador Hamiltoniano de um elétron:

$$h_i = \underbrace{\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i}_{\hat{T}_i} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{eZ_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{iA}}, \quad (2.41)$$

e não do Hamiltoniano da equação (2.29). A equação (2.41) revela que os elétrons são tratados independentemente, sem o termo de repulsão eletrônica, e que a energia total é a soma das energias eletrônicas de um elétron. Dessa forma, Hartree prosseguiu com essa aproximação e considerou um termo que substituísse a repulsão eletrônica, um campo eletrostático médio, comumente conhecido como potencial efetivo. Então o Hamiltoniano na aproximação de Hartree se apresenta da seguinte forma:

$$\hat{H}'_i = \hat{T}_i + \hat{V}_{iA} + \hat{V}'_i, \quad (2.42)$$

para o qual \hat{V}'_i é o potencial efetivo

$$\hat{V}'_i(\vec{r}_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \psi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (2.43)$$

O processo consiste em resolver para o elétron 1 a equação (2.41) em que o termo de repulsão elétron-elétron agora é calculado como sendo a interação entre o elétron 1 e os $N - 1$ elétrons restantes, i.e., um campo eletrostático médio compreendido por $\psi_0(\vec{r}_2)\psi_0(\vec{r}_3)\dots\psi_0(\vec{r}_N)$, e representado por \hat{V}'_i . Tal cálculo resultará $\psi_1(\vec{r}_1)$, a primeira aproximação referente a $\psi_0(\vec{r}_1)$. Repete-se o cálculo para $\psi_0(\vec{r}_2)$, com o campo eletrostático médio $\psi_1(\vec{r}_1)\psi_0(\vec{r}_3)\dots\psi_0(\vec{r}_N)$, e assim sucessivamente até o elétron N , obtendo-se:

$$\Psi_1 = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)\dots\psi_1(\vec{r}_N). \quad (2.44)$$

para o primeiro ciclo, e da mesma maneira para os ciclos seguintes. A fim de formular um processo sistemático, a equação de Schrödinger correspondente ao Hamiltoniano de Hartree, \hat{H}' , é

$$\widehat{H}'_i(\vec{r}_i)\psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}_i). \quad (2.45)$$

A equação (2.45) não é uma equação de autovalor tão simples, pelo fato de \widehat{V}'_i depender das funções monoelétrônicas dos elétrons restantes, conforme a equação (2.43). Por isso, deve-se saber a solução da equação (2.45) antes de se conhecer o Hamiltoniano \widehat{H}'_i . Portanto, escolhe-se uma função inicial ψ_i que será usada para o cálculo de \widehat{V}'_i . Posteriormente, segue-se para o cálculo de (2.45), de onde se obtém uma nova função, ψ_{i+1} . A nova função é usada para se calcular um novo campo \widehat{V}'_i e repete-se o processo novamente até que a diferença entre as funções esteja dentro de um limite pré determinado. O ciclo descrito é conhecido como Campo Auto Consistente, denotado por SCF.^{vii}

Outro aspecto importante é notar que a energia eletrônica total não corresponde a soma das energias dos orbitais

$$\epsilon_{total} \neq \sum_{i=1}^N \epsilon_i, \quad (2.46)$$

pelo simples fato de que a energia de interação elétron-elétron é somada duas vezes. Assim, é possível subtrair essa energia como

$$\epsilon_{total} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \epsilon_{ee}. \quad (2.47)$$

Dois problemas surgem quando se considera o produto de orbitais monoelétrônicos na equação (2.40). O primeiro problema identificado é que as partículas elementares, dentre elas o elétron, possuem um momento angular intrínseco denominado spin. Como consequência direta configura-se a impossibilidade de mais de dois elétrons não poderem ocupar o mesmo orbital atômico ou molecular, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. O esquema do SCF de Hartree implementava essa condição diretamente, não colocando mais do que dois elétrons na função de onda. O segundo problema é a indistinguibilidade eletrônica. Se trocarmos as posições de duas partículas a função de onda deve também trocar ou não de sinal. Em outras palavras, deve permanecer igual ou ter seu inverso. Considera-se o spin, incluindo-o na parte espacial multiplicando por α para $s_z = +\hbar/2$ ou β para $s_z = -\hbar/2$:

^{vii}O termo SCF vem da sigla em inglês para *Self Consistent Field* e será usado ao longo do texto.

$$\psi_1(x, y, z, \sigma) = \psi_1(x, y, z)\alpha(\sigma) = \psi_1(\vec{r})\alpha(\sigma), \quad (2.48)$$

$$\psi_2(x, y, z, \sigma) = \psi_1(x, y, z)\beta(\sigma) = \psi_1(\vec{r})\beta(\sigma), \quad (2.49)$$

em que a função $\Psi(x, y, z, \sigma)$ é chamada de spin-orbital, formada pelas partes espacial e spin. Denota-se $\Psi(x, y, z, \sigma) \equiv \Psi(\tau)$, de agora em diante, tendo em mente que para cada parte espacial, produz-se duas funções spin-orbitais (uma com spin α e outra com spin β). Ainda, α e β são ortonormais:

$$\sum_{\sigma} \alpha(\sigma)^* \alpha(\sigma) = 1 = \sum_{\sigma} \beta(\sigma)^* \beta(\sigma) \quad (2.50)$$

$$\sum_{\sigma} \alpha(\sigma)^* \beta(\sigma) = 0 = \sum_{\sigma} \beta(\sigma)^* \alpha(\sigma) \quad (2.51)$$

A simetria da função de onda decorre da indistinguibilidade dos elétrons. Considera-se dois elétrons no espaço descritos pela função de onda normalizada $\Psi(\tau_1, \tau_2)$. Então, devido à indistinguibilidade:

$$|\Psi(\tau_1, \tau_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (2.52)$$

que representa a probabilidade de encontrar o elétron 1 em $d\tau_1$ e o elétron 2 em $d\tau_2$. E também:

$$|\Psi(\tau_2, \tau_1)|^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (2.53)$$

que representa a probabilidade de encontrar o elétron 2 em $d\tau_1$ e o elétron 1 em $d\tau_2$. Segue que:

$$|\Psi(\tau_1, \tau_2)|^2 = |\Psi(\tau_2, \tau_1)|^2, \quad (2.54)$$

que acarreta em:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \pm \Psi(\tau_2, \tau_1). \quad (2.55)$$

O mesmo vale para N partículas. Por conseguinte, ficou demonstrado que a função de onda é simétrica ou antisimétrica em relação a troca de posição entre duas partículas. Experimentos revelaram que as funções de onda eletrônicas são antisimétricas em relação à referida troca.

Os defeitos na metodologia de Hartree foram corrigidos por John Slater e Vladimir

Fock em 1930. Do ponto de vista matemático, a indistinguibilidade requer que se escreva uma combinação linear envolvendo todos os *labels* dos elétrons.^{viii} Por simplicidade, considera-se o caso de dois elétrons, como no átomo de hélio. A função de onda pode ser de dois tipos:

$$\Psi_s(\tau_1, \tau_2) = \psi_1(\tau_1)\psi_2(\tau_2) + \psi_2(\tau_1)\psi_1(\tau_2), \quad (2.56)$$

para a função de onda simétrica, pois $\Psi_s(\tau_1, \tau_2) = +\Psi_s(\tau_2, \tau_1)$, e

$$\Psi_a(\tau_1, \tau_2) = \psi_1(\tau_1)\psi_2(\tau_2) - \psi_2(\tau_1)\psi_1(\tau_2), \quad (2.57)$$

para a função de onda antisimétrica, pois $\Psi_a(\tau_1, \tau_2) = -\Psi_a(\tau_2, \tau_1)$. Considera-se somente o caso antisimétrico, por isso o subscrito *a* será negligenciado. Diante disso, Slater introduziu o uso de determinantes para construir funções de onda antisimétricas. É possível então reescrever a equação (2.57) como:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_2(\tau_1) \\ \psi_1(\tau_2) & \psi_2(\tau_2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) \end{vmatrix}, \quad (2.58)$$

chamada de função de onda determinantal,^{ix} em que a última igualdade evidencia que o determinante de uma matriz é igual ao determinante de sua matriz transposta. Mais duas propriedades são de interesse químico. O valor do determinante muda de sinal quando se trocam duas colunas (ou linhas), por isso funções de onda determinantis são sempre antisimétricas. A outra é que o determinante é igual a zero se duas colunas (ou linhas) são iguais, o que está de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, o qual afirma que dois elétrons não podem possuir o mesmo estado (coordenadas espaciais e de spin).^x Além disso, deve-se considerar uma função de onda determinantal normalizada. Para isso, deve-se tomar a função $C\Psi(\tau_1, \tau_2)$, para uma constante *C* e fazer

$$\int [C\Psi(\tau_1, \tau_2)]^* [C\Psi(\tau_1, \tau_2)] d\tau_1 d\tau_2 = 1, \quad (2.59)$$

e obtemos $C = 1/\sqrt{2}$. Generalizando para um sistema de *N* elétrons, usa-se um determinante $N \times N$, e uma constante de normalização $C = 1/\sqrt{N!}$:

^{viii}A palavra label significa rótulo, um identificador, que geralmente é numérico. Utilizar-se-á este termo em razão de seu amplo sentido e por ser habitualmente mencionado na literatura.

^{ix}O termo provém da tradução livre de *determinantal wave function*.

^xEssa é uma afirmação análoga ao exposto na página 14.

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_2(\tau_1) & \cdots & \psi_N(\tau_1) \\ \psi_1(\tau_2) & \psi_2(\tau_2) & \cdots & \psi_N(\tau_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\tau_N) & \psi_2(\tau_N) & \cdots & \psi_N(\tau_N) \end{vmatrix}, \quad (2.60)$$

em que ψ 's são funções monoelétrônicas do tipo spin-orbitais. Resta determinar a forma (ótima) dessas funções, e essa tarefa é realizada com o uso do método Hartree-Fock SCF, que utiliza o método variacional.

2.4 Método Variacional

Partindo da equação de Schrödinger (2.1), escreve-se

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.61)$$

em que E e Ψ representam, respectivamente, a energia e a autofunção para o operador \hat{H} . Multiplicam-se ambos os lados da equação (2.1) por Ψ^* ,^{xi} integra-se sobre todo o domínio $d\tau$ das coordenadas espaciais e de spin

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau, \quad (2.62)$$

e, dividindo os lados por $\int \Psi^* \Psi d\tau$, obtém-se

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.63)$$

A equação (2.63) é o valor esperado da energia, também conhecido como quociente de Rayleigh. Geralmente, há mais interesse no estado fundamental, denotado por E_0 . Se usadas funções de onda normalizadas, o denominador é igual a unidade. Consideram-se os casos de camada fechada com $2N$ elétrons, representadas por funções de onda espaciais duplamente ocupadas. Como discutido anteriormente, Ψ é o determinante da equação (2.60) e o Hamiltoniano eletrônico é da forma similar ao da equação (2.29) dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2N} -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \sum_{i=1}^{2N} \sum_{A=1}^M -\frac{eZ_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{2N} \sum_{j>i}^{2N} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.64)$$

O princípio variacional afirma que qualquer função aproximada usada na equação (2.63) resultará uma energia maior ou igual à energia do estado fundamental:

^{xi}O asterisco denota o complexo conjugado. Por exemplo, se $z = a + bi$, então $z^* = a - bi$.

$$E \geq E_0. \quad (2.65)$$

Sendo \hat{H} um operador hermitiano, seus autovetores ϕ_i formam um conjunto completo de funções ortonormalizadas e por isso a função de onda Ψ pode ser escrita como:

$$\Psi = \sum_i^{\infty} c_i \phi_i. \quad (2.66)$$

Substitui-se então na equação (2.63):

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \sum_i c_i \phi_i | \hat{H} | \sum_j c_j \phi_j \rangle}{\langle \sum_i c_i \phi_i | \sum_j c_j \phi_j \rangle} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle}{\sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle} \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j E_j \delta_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j \delta_{ij}} \\ &= \frac{\sum_i |c_i|^2 E_0}{\sum_i |c_i|^2}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Como $E_i \geq E_0$,

$$E \geq \frac{\sum_i |c_i|^2 E_0}{\sum_i |c_i|^2} = E_0. \quad (2.69)$$

Esse resultado garante que ao se usar qualquer função, que não seja a exata, calcula-se sempre uma energia maior do que E_0 . A igualdade é garantida quando se usa a função exata. De fato, pela expansão (2.66) e conhecendo as funções ϕ_i , a energia é função dos parâmetros variacionais $\mathbf{C} = (c_1, c_2, \dots, c_L)$:

$$E(\mathbf{C}) \geq E_0. \quad (2.70)$$

A busca então, é feita pelos valores ótimos de \mathbf{C} que minimizam a energia, de tal forma que temos o sistema de equações:

$$\frac{\partial E(\mathbf{C})}{\partial c_l} = 0, \quad l = 1, 2, \dots, L. \quad (2.71)$$

Essa tarefa não é trivial pois a busca é pelo mínimo global da função $E(\mathbf{C})$. A (hiper)superfície gerada pode conter uma quantidade enorme de mínimos locais, tornando a busca complicada e, dependendo do método, sem sucesso. Métodos de busca convencionais, baseados em derivadas, constantemente se atracam em mínimos locais e não conseguem explorar a superfície efetivamente. Cabe ressaltar ainda que, para fins práticos, o conjunto de bases ϕ_i usado tem tamanho finito L , em vez de uma base

completa de tamanho infinito. Quanto maior for o valor de L , isto é, quanto mais completo for o conjunto de bases, melhor representados serão os orbitais moleculares. Por isso, o tamanho da base, além do formato dos ϕ 's, está atrelado à acurácia da função de onda e da energia.

Quando Ψ depende somente de parâmetros variacionais lineares,^{xiii} o problema se reduz a um problema de diagonalização. Se usada a equação (2.67) e as seguintes definições:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle \\ S_{ij} &= \langle \phi_i | \phi_j \rangle, \end{aligned} \quad (2.72)$$

reescreve-se a equação (2.63) como

$$E = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}} \equiv \frac{N}{D}. \quad (2.73)$$

Para cada valor de l , resolve-se com a condição (2.71):

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\mathbf{C})}{\partial c_i^*} &= \left[\sum_j^L (c_j H_{ij}) D - \sum_j^L (c_j S_{ij}) N \right] \cdot \left[\frac{1}{D^2} \right] \\ &= \frac{\sum_j^L (c_j H_{ij})}{D} - \underbrace{\frac{N}{D}}_E \frac{\sum_j^L (c_j S_{ij})}{D} \\ &= \frac{\sum_j^L c_j (H_{ij} - E S_{ij})}{D} = 0. \end{aligned} \quad (2.74)$$

O sistema homogêneo de equações lineares é resolvido para os coeficientes c_j e para a energia E , uma vez que os valores de H_{ij} e S_{ij} são calculados previamente da equação (2.72). Esse sistema possui soluções não triviais se o determinante for zero:

$$|H_{ij} - E S_{ij}| = 0. \quad (2.75)$$

A equação (2.74) pode ser escrita como

$$\sum_j^L (H_{ij} c_j - E S_{ij} c_j) = 0 \longrightarrow H_{ij} c_j = E S_{ij} c_j. \quad (2.76)$$

Em notação matricial, considerando \mathbf{H} como a matriz H_{ij} de tamanho $l \times j$ e

^{xiii}Esse método recebe o nome de método de Ritz em homenagem ao físico suíço Walther Ritz.

analogamente para S_{lj} e E , e \mathbf{C} como um vetor coluna de dimensão $j \times 1$, tem-se a chamada equação secular

$$\mathbf{HC} = \mathbf{ESC}. \quad (2.77)$$

Se as bases forem ortonormais, $\mathbf{S} = \mathbf{1}$, resulta-se em

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC}, \quad (2.78)$$

que é um problema de autovalor. Se as bases não forem ortogonais, é possível ortogonalizá-las. De fato, a matriz \mathbf{S} , por ser hermitiana,^{xiii} $\mathbf{S} = \mathbf{S}^\dagger$, possui L autovetores linearmente independentes e, portanto, pode ser ortogonalizada.

Se por um lado a dependência linear é relativamente mais simples de se tratar, por outro a dependência não linear pode trazer significados físicos com mais facilidade. Porém, não há um modo sistemático de encontrar um conjunto ótimo de parâmetros e seu uso acarretaria cálculos computacionais extremamente difíceis para sistemas grandes.

2.5 Equações de Hartree-Fock

Como discorrido anteriormente, o método Hartree-Fock (HF) é um método variacional que usa como função de onda um único determinante de Slater. Encontraremos as equações de HF para um sistema de camada fechada, que consiste em possuir os orbitais espaciais duplamente ocupados e portanto com $2N$ elétrons distribuídos entre os spin-orbitais. Devemos, primeiramente, escrever o Hamiltoniano eletrônico e a função de onda para tal sistema:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2N} -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \sum_{i=1}^{2N} -\frac{eZ_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.79)$$

Podemos separar os operadores monoelétrônicos

$$\sum_{i=1}^{2N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \frac{eZ_A}{r_{iA}} \right) = \sum_{i=1}^{2N} \hat{h}_i, \quad (2.80)$$

e bi-elétrônicos:

$$\sum_{i=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \sum_{i=1}^{2N} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}. \quad (2.81)$$

^{xiii}Uma matriz A é hermitiana se $(A^T)^* \equiv A^\dagger = A$, em que \dagger significa tomar a matriz transposta, denotada por A^T , e em seguida o complexo conjugado dos elementos, denotado por A^* , ou vice-versa.

Assim,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2N} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{2N} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij} \quad (2.82)$$

A função de onda fica:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{2N}) = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_2(\tau_1) & \cdots & \psi_{2N}(\tau_1) \\ \psi_1(\tau_2) & \psi_2(\tau_2) & \cdots & \psi_{2N}(\tau_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\tau_{2N}) & \psi_2(\tau_{2N}) & \cdots & \psi_{2N}(\tau_{2N}) \end{vmatrix}. \quad (2.83)$$

Temos a energia:

$$E = \langle \Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{2N}) | \hat{H} | \Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{2N}) \rangle, \quad (2.84)$$

considerando as funções de onda normalizadas. Pode-se reescrever a equação (2.84) expandindo os termos do Hamiltoniano e considerando as propriedades de permutações:²⁵

$$E = 2 \sum_i^N I_i + \sum_i^N \sum_j^N (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.85)$$

em que

$$I_i = \langle \psi_i | \hat{h}_i | \psi_i \rangle \quad (2.86)$$

$$J_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | \hat{g}_{ij} | \psi_i \psi_j \rangle \quad (2.87)$$

$$K_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | \hat{g}_{ij} | \psi_j \psi_i \rangle. \quad (2.88)$$

Aplicando-se o principio variacional à equação (2.84) ou (2.85),^{22,26} chegamos às equações de HF

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.89)$$

em que ϵ_i são as energias orbitais de HF e o operador de Fock é dado por

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_j^N \left(2\hat{J}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_1) \right). \quad (2.90)$$

Temos então o operador monoelétrônico

$$\hat{h}(\mathbf{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i - \frac{eZ_A}{r_{iA}}, \quad (2.91)$$

o operador de Coulomb

$$\hat{J}_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \psi_i(\mathbf{r}_1)\langle\psi_j(\mathbf{r}_2)|\hat{g}_{12}|\psi_j(\mathbf{r}_2)\rangle \quad (2.92)$$

e o operador de troca

$$\hat{K}_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \psi_j(\mathbf{r}_1)\langle\psi_j(\mathbf{r}_2)|\hat{g}_{12}|\psi_i(\mathbf{r}_2)\rangle. \quad (2.93)$$

Da mesma forma que na equação (2.62), multiplicamos a equação (2.89) por $\psi_i^*(\mathbf{r}_1)$ e integramos:

$$\epsilon_i = I_i + \sum_j^N (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.94)$$

Para calcular a energia eletrônica total, combinamos as equações (2.94) e (2.85) para obter

$$E = \sum_i^N (I_i + \epsilon_i). \quad (2.95)$$

A energia total é computada somando-se o termo de repulsão nuclear, \hat{V}_{AB} , na equação (2.95). E mais uma vez verifica-se que a energia eletrônica total não é a soma das energia orbitais ϵ_i .

A equação (2.89) mostra o operador de Fock atuando em funções de onda monoelétrônicas e revertendo energia e a função de onda monoelétrica novamente. Contudo, essa não é uma equação de autovalor típico pois o operador de Fock depende das próprias funções ψ_i por meio dos operadores \hat{J} e \hat{K} . Assim, a equação (2.89) é chamada de equação de pseudo-autovalor e é resolvida comumente com o método SCF.

2.6 Equações de Roothaan-Hall

O procedimento para resolver as equações de HF é bem parecido com o descrito para o hartree SCF.^{xiv} Tratando-se de átomos, as soluções da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio são usadas para os orbitais atômicos ψ_i . Entretanto, esse uso não é sistemático para moléculas devido a sua complicada distribuição de elétrons e núcleos, e o cálculo de propriedades pode ter um significado vago, quicã enganoso. Em 1951, Clemens Roothaan²⁷ e George Hall²⁸ propuseram independentemente uma resolução

^{xiv}Veja página 14.

alternativa da equação (2.89). Em vez de tratar o problema do ponto de vista das equações diferenciais, transformaram para um problema de equações algébricas. Esse procedimento trouxe vários benefícios, tanto para fins computacionais como teóricos.

A proposta foi escrever os orbitais moleculares (OM) em combinações lineares de orbitais atômicos (OA), conhecido como LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*):

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.96)$$

em que ψ_i é o i -gésimo orbital molecular, expandido em K funções de base, sendo ϕ_{μ} a μ -ésima função de base e $c_{\mu i}$ o coeficiente da μ -ésima função de base do i -gésimo orbital molecular. Geralmente, as funções de base são centradas no núcleo ao qual pertence o elétron. Então, substitui-se a equação (2.96) na equação (2.89):

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) \left[\sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \right] = \epsilon_i \left[\sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \right] \quad (2.97)$$

e multiplica-se ambos os lados por ϕ_{ν}^* e integra-se:

$$\sum_{\mu=1}^K \left(\int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{F}(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right) c_{\mu i} = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^K \left(\int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right) c_{\mu i}. \quad (2.98)$$

Os termos em parênteses na equação (2.98) podem ser representados por matrizes:

$$\int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{F}(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \langle \phi_{\nu} | \hat{F} | \phi_{\mu} \rangle = \mathbf{F}_{\nu\mu} \quad (2.99)$$

$$\int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \langle \phi_{\nu} | \phi_{\mu} \rangle = \mathbf{S}_{\nu\mu}. \quad (2.100)$$

Por conseguinte, escreve-se em notação matricial

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC}, \quad (2.101)$$

em que as matrizes \mathbf{C} e ϵ são quadrada e diagonal, respectivamente, e de tamanho $K \times K$. Similarmente ao discutido na equação (2.77), se as bases forem ortnonormais, a matriz \mathbf{S} será uma matriz identidade e o problema é reduzido a um problema de autovalor. Porém novamente, assim como nas equações de HF, os melhores coeficientes são encontrados usando o procedimento SCF.

3 Análise de populações

Foi demonstrado que o determinante de Slater é determinado pelo subespaço dos orbitais ocupados, conforme a equação (2.60). Tal subespaço pode ser especificado pelo operador de projeção nesse subespaço. É válido então discorrer um pouco sobre esses tipos de operadores e suas aplicações na análise de populações, seção 3.1. Em seguida, seção 3.2, a matriz-P será estudada mais a fundo devido ao seu importante papel em cálculos e interpretações químicas. Na seção 3.3, a densidade eletrônica é superficialmente analisada sob a perspectiva LCAO-MO. Finaliza-se com a seção 3.4, em que se discute as análises populacionais de Mulliken e Löwdin utilizando os resultados das seções precedentes.

3.1 Operador de projeção

Para simplificar, por ora, o entendimento, considera-se o caso mais simples em um espaço \mathfrak{R}^2 . Seja \mathcal{U} um subespaço em \mathfrak{R}^2 gerado pelo vetor não-nulo $\vec{a} \equiv \mathbf{a}$, denotado por $\mathcal{U} = \text{ger}\{\mathbf{a}\}$. Um vetor \mathbf{r} qualquer em \mathfrak{R}^2 pode ser expresso de maneira única, de acordo com a Figura 4 como

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2, \quad (3.1)$$

em que \mathbf{r}_1 é a projeção ortogonal de \mathbf{r} sobre \mathcal{U} e $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \mathbf{r}_1$ é a projeção ortogonal de \mathbf{r} sobre a reta pela origem que é perpendicular a \mathcal{U} . Como \mathbf{r}_1 é múltiplo escalar de \mathbf{a} , por exemplo para uma constante k ,

$$\mathbf{r}_1 = k\mathbf{a} \longrightarrow \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - k\mathbf{a}. \quad (3.2)$$

Como \mathbf{r}_2 e \mathbf{a} são ortogonais, seu produto interno é nulo:^{xv}

$$\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{a} = (\mathbf{r} - k\mathbf{a}) \cdot \mathbf{a} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{a} - k\mathbf{a} \cdot \mathbf{a} = 0. \quad (3.3)$$

E usando o valor de $k = \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{a} / \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}$, tem-se:

$$\text{proj}_{\mathbf{a}}\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}} \mathbf{a} = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{a}}{\|\mathbf{a}\|^2} \mathbf{a} = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{a}}{\mathbf{a}^T \mathbf{a}} \mathbf{a}, \quad (3.4)$$

em que $\|\mathbf{a}\|^2 = \mathbf{a}^T \cdot \mathbf{a}$ é a norma de \mathbf{a} e $\text{proj}_{\mathbf{a}}\mathbf{r}$ é a projeção ortogonal de \mathbf{r} sobre a reta $\text{ger}\{\mathbf{a}\}$. Agora, define-se \mathbf{a} como um vetor não-nulo em \mathfrak{R}^n , e expresso em forma de vetor-coluna:

^{xv}O produto interno de dois vetores \mathbf{u} e \mathbf{v} é dado em \mathfrak{R}^n por $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{u}^T \mathbf{v}$, e em \mathbb{C}^n por $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{u}^\dagger \mathbf{v}$.

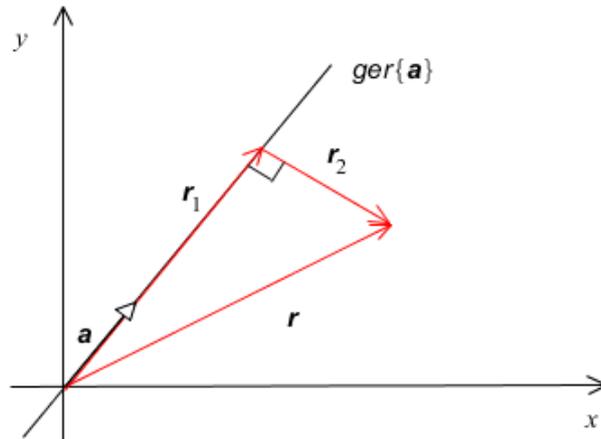


Figura 4: Projeção ortogonal de \mathbf{r} .

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

Além disso, observa-se que $proj_{\mathbf{a}}\mathbf{r}$ é um operador linear, pois satisfaz as propriedades de homogeneidade e aditividade.⁹ Sua matriz canônica é obtida projetando-se sua respectiva base canônica \mathbf{e}_n sobre \mathbf{a} :

$$proj_{\mathbf{a}}\mathbf{e}_j = \frac{\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{a}}{\mathbf{a}^T \mathbf{a}} \mathbf{a} = \frac{a_j}{\mathbf{a}^T \mathbf{a}} \mathbf{a}, \quad (3.6)$$

em que a_j é a componente da linha j do vetor \mathbf{a} (ou a j -ésima entrada). Subdividindo em vetores-coluna para todas as entradas,

$$\begin{aligned} &= \left[\frac{a_1}{\mathbf{a}^T \mathbf{a}} \mathbf{a} \mid \frac{a_2}{\mathbf{a}^T \mathbf{a}} \mathbf{a} \mid \cdots \mid \frac{a_n}{\mathbf{a}^T \mathbf{a}} \mathbf{a} \right] \\ &= \frac{1}{\mathbf{a}^T \mathbf{a}} [a_1 \mathbf{a} \mid a_2 \mathbf{a} \mid \cdots \mid a_n \mathbf{a}] \\ &= \frac{1}{\mathbf{a}^T \mathbf{a}} \mathbf{a} [a_1 \mid a_2 \mid \cdots \mid a_n] \\ P &= \frac{1}{\mathbf{a}^T \mathbf{a}} \mathbf{a} \mathbf{a}^T. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Para o caso em que $\mathbf{a}^T \mathbf{a} = \|\mathbf{a}\|^2 = 1$, i.e., \mathbf{a} é um vetor normalizado, chega-se em^{xvi}

$$\hat{P} = \mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger \equiv |a\rangle\langle a|, \quad (3.8)$$

em que de agora em diante admitir-se-á estar em \mathbb{C}^n .^{xvii} De fato, pode-se escolher qualquer múltiplo escalar não-nulo de \mathbf{a} , pois continuará a gerar a mesma reta. Isso mostra que \hat{P} está determinado pela reta.

De maneira completamente análoga, projeta-se ortogonalmente sobre um espaço arbitrário n -dimensional, em vez de unidimensional como descrito anteriormente. Agora, \mathcal{U} é subespaço de \mathbb{C}^n . Portanto, escolhe-se uma base $\{\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_k\}$ de \mathcal{U} e forma-se a matriz \mathcal{M} que tem esses vetores dessa base compondo suas colunas. Ou seja, \mathcal{M} é uma matriz qualquer cujos vetores-coluna formam uma base de \mathcal{U} . Então, escreve-se a projeção ortogonal de \mathbb{C}^n sobre \mathcal{U} como

$$\hat{P} = \mathcal{M}(\mathcal{M}^\dagger \mathcal{M})^{-1} \mathcal{M}^\dagger. \quad (3.9)$$

Para bases ortonormais, $\mathcal{M}^\dagger \mathcal{M} = 1$, e a matriz simplifica para $\hat{P} = \mathcal{M}\mathcal{M}^\dagger$.

Ainda, os projetores têm uma importante propriedade conhecida como idempotência, i.e., para uma matriz A qualquer idempotente $A^2 = A$. Lembrando que $\mathcal{M}^\dagger \mathcal{M} = 1$, tem-se:

$$\begin{aligned} \hat{P}^2 &= \mathcal{M}\mathcal{M}^\dagger \mathcal{M}\mathcal{M}^\dagger \\ &= \mathcal{M}(\mathcal{M}^\dagger \mathcal{M}) \mathcal{M}^\dagger \\ &= \mathcal{M}\mathcal{M}^\dagger \\ \hat{P}^2 &= \hat{P}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

E também é simétrica (hermitiana), obtida calculando-se a sua transposta (conjugada):

$$\hat{P}^\dagger = (\mathcal{M}\mathcal{M}^\dagger)^\dagger = (\mathcal{M}^\dagger)^\dagger \mathcal{M}^\dagger = \mathcal{M}\mathcal{M}^\dagger = \hat{P}, \quad (3.11)$$

em que foi usado a propriedade para matrizes: $(AB)^T = B^T A^T$.

^{xvi}A matriz canônica P e o operador linear de projeção de \mathbf{r} em \mathbf{a} , $proj_{\mathbf{a}} \mathbf{r} = \hat{P}\mathbf{r}$, chamado de projetor, são geralmente usados como sinônimos. Também usaremos dessa maneira.

^{xvii}O produto de dois vetores \mathbf{u} e \mathbf{v} , dado por $\mathbf{u}\mathbf{v}^\dagger$, é chamado de produto externo, com sua equivalente representação na notação de Dirac como $|\mathbf{u}\rangle\langle \mathbf{v}|$. Da mesma forma o produto $\langle \mathbf{u}|\mathbf{v}\rangle$ é o equivalente ao produto interno $\mathbf{u}^\dagger \mathbf{v}$.

3.2 A matriz-P

Ao se restringir aos n orbitais ortonormais ψ_i duplamente ocupados de um sistema de camada fechada, e a um único determinante de Slater, pode-se expressar o operador de projeção no subespaço gerado por esses orbitais, de acordo com o discutido na seção (3.1), como

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^n |\psi_i\rangle\langle\psi_i|. \quad (3.12)$$

Escrevem-se os orbitais moleculares ψ_i como combinação linear de orbitais atômicos, da mesma forma que a equação (2.96):

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} |\phi_\mu\rangle \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (3.13)$$

Quando expandido a equação (3.13) na notação de Dirac, o vetor-ket é representado pelo vetor coluna dos coeficientes c_i e o vetor-bra pelo vetor linha tomados os complexos conjugados, ou adjunto, dos coeficientes c_i , da seguinte maneira:

$$|\psi\rangle \rightarrow c_i = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} \quad \langle\psi| \rightarrow c_i^\dagger = [c_1^* \ c_2^* \ \dots \ c_n^*] \quad (3.14)$$

Aplicando a equação (3.13) na (3.12):

$$\begin{aligned} \hat{P} &= \sum_{i=1}^n \left| \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu \right\rangle \left\langle \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \phi_\nu \right| \\ &= \sum_{\mu, \nu=1}^K \sum_{i=1}^n c_{\mu i} c_{\nu i}^\dagger |\phi_\mu\rangle\langle\phi_\nu| \\ &= \sum_{\mu, \nu=1}^K \left[\sum_{i=1}^n \mathbf{c} \mathbf{c}^\dagger \right] |\phi_\mu\rangle\langle\phi_\nu| \\ &= \sum_{\mu, \nu=1}^K \mathbf{P} |\phi_\mu\rangle\langle\phi_\nu|, \end{aligned} \quad (3.15)$$

em que \mathbf{P} é chamada de matriz-P. Em muitos textos é comum encontrar o termo matriz densidade,^{25,29} porém esse termo não é apropriado,³⁰ especialmente quando não são usadas bases ortogonais, em que $S_{\mu\nu} = \langle\phi_\mu|\phi_\nu\rangle \neq \delta_{\mu\nu}$.³¹ Pelo resultado da equação

(3.15), quando usadas funções de base ortonormais, a matriz-P está relacionada com a projeção no subespaço ocupado e é a representação matricial da matriz densidade de primeira ordem na base ϕ_μ .²² Contudo, a única imposição é que as funções de base sejam linearmente independente e que gerem o subespaço, mas que não sejam necessariamente ortonormais. Deste modo, supõem-se que os ocupados ocupados $\psi_i; i = 1, 2, \dots, n$ são ortonormais, mas não as bases. Então

$$\begin{aligned}
\langle \psi_i | \psi_j \rangle &= \delta_{ij} \\
\left\langle \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu \middle| \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \phi_\nu \right\rangle &= \\
\sum_{\mu, \nu=1}^K c_{i\mu}^\dagger \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle c_{\nu i} &= \\
\sum_{\mu, \nu=1}^K c_{i\mu}^\dagger S_{\mu\nu} c_{\nu i} &= \\
\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c} &= \mathbf{1}.
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Multiplica-se a equação (3.16) dos dois lados por \mathbf{c} pela esquerda e por \mathbf{c}^\dagger pela direita. Assim:

$$\begin{aligned}
\mathbf{c} \mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c} \mathbf{c}^\dagger &= \mathbf{c} \mathbf{1} \mathbf{c}^\dagger \\
\mathbf{P} \mathbf{S} \mathbf{P} &= \mathbf{P}.
\end{aligned} \tag{3.17}$$

A propriedade da idempotência é característica da matriz $\mathbf{P} \mathbf{S}$, de acordo com a equação (3.17). Basta multiplicar por \mathbf{S} pela direita dos dois lados:

$$(\mathbf{P} \mathbf{S})^2 = \mathbf{P} \mathbf{S}. \tag{3.18}$$

Assim, quando usadas bases ortonormais, $\mathbf{S} = \mathbf{1}$, e se reduz à equação (3.15).

Já o termo matriz de carga-ordem de ligação é um nome também largamente utilizado para a matriz-P devido à razões históricas.²⁶ Em 1939, Coulson introduziu pela primeira vez o conceito de ordem de ligação para dois átomos adjacentes,³² assim como a carga, usando o modelo de Hückel aplicado a moléculas com ligações π conjugadas. A interpretação quantitativa era simples e de fácil acesso: elementos diagonais eram as cargas atômicas e os elementos não diagonais eram as ordens de ligação. Nesse estudo, Coulson percebeu valores de 1 para ligações na molécula de etano, 2 para eteno e 3

para etino, dando significado químico para o que seria a ordem de ligação. Em contrapartida, valores fracionários para ordem de ligação são possíveis e em regra geral, ainda mais comuns do que valores inteiros, como 2/3 para cada ligação na molécula de benzeno. Além disso, era usada a matriz para sistemas de camada fechada,

$$\mathbf{D} = 2 \sum_{i=1}^n \mathbf{c}\mathbf{c}^\dagger = 2\mathbf{P}, \quad (3.19)$$

em que a matriz-P recebe o fator 2, devido a soma da igual quantidade de orbitais com spin α e β , já que os orbitais são duplamente ocupados, e denominada de matriz-D, \mathbf{D} - a típica matriz de carga-ordem de ligação -, para esses sistemas. Também é comum usar índice de ocupação orbital, n_{oc} , tendo valores de 1 ou 2:

$$\mathbf{D} = \sum_{i=1}^n n_{oc} \mathbf{c}\mathbf{c}^\dagger, \quad (3.20)$$

mas a discussão será restringida a sistemas de camada fechada, $n_{oc} = 2$, o que não acarretará danos ao bom entendimento da teoria.

3.3 Densidade eletrônica

Toma-se a função spin-orbital como $\chi(\tau) = \psi(r)\alpha(\sigma)$, i.e., um elétron no orbital espacial $\psi(r)$ com spin para cima $\alpha(\sigma)$.^{xviii} Então, a interpretação probabilística fica

$$\chi(\tau)^* \chi(\tau) d\tau = |\chi(\tau)|^2 d\tau = |\psi(r)|^2 |\alpha(\sigma)|^2 dr d\sigma, \quad (3.21)$$

sendo a probabilidade de encontrar esse elétron no elemento de volume nas coordenadas espaciais e de spin $dr d\sigma = d\tau$. Então denomina-se essa função de distribuição por função densidade e é expressa como

$$\rho(\tau) = |\chi(\tau)|^2. \quad (3.22)$$

Desenvolver-se-á alguns conceitos de densidade eletrônica no que concerne ao tratamento LCAO dos orbitais moleculares.²⁵ Sabe-se que uma função de onda $\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N)$ possui a seguinte interpretação probabilística:

$$|\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N, \quad (3.23)$$

representando a probabilidade de o elétron 1 no elemento de volume $d\tau_1$, o elétron 2 em $d\tau_2$, simultaneamente etc.^{xix} Para a probabilidade de o elétron 1 em $d\tau_1$ e os $N - 1$

^{xviii}O mesmo resultado é obtido se usarmos a função $\beta(\sigma)$, denotando spin para baixo.

^{xix}Lembrando que o elemento de volume $d\tau = dr d\sigma = dx dy dz d\sigma$ também compreende o spin,

elétrons restantes em qualquer lugar no espaço $4N$ fica

$$d\tau_1 \int |\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N)|^2 d\tau_2 \tau_3 \dots \tau_N. \quad (3.24)$$

Como os elétrons são indistinguíveis, qualquer elétron tem a mesma probabilidade de estar em um dado elemento de volume, tem-se então a densidade eletrônica definida como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N)|^2 d\tau_2 \tau_3 \dots \tau_N \quad (3.25)$$

Em seguida, será utilizada a função delta de Dirac para se definir o operador densidade.^{xx} Tal função é definida como

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x \neq 0 \\ 1 & \text{se } x = 0 \end{cases}, \quad \text{com} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Ainda, $f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a)$, pois o produto é zero em todo o domínio exceto no ponto a . Segue que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x-a) dx = f(a) \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a) dx = f(a). \quad (3.26)$$

O mesmo é válido para $x \in \mathfrak{R}^3$. Uma aplicação para a função delta de Dirac é em distribuições de carga, como em um átomo, tanto para a parte eletrônica ou nuclear. Sendo uma distribuição de carga uma função da posição \mathbf{r} no espaço, e.g. um elétron na posição \mathbf{r}_1 , seu valor será a sua própria carga elementar, $-e_0$, centrada (com pico) em \mathbf{r}_1 . Então, pode-se descrevê-la, deixando de lado a carga elementar, como

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1). \quad (3.27)$$

Para N elétrons, tem-se

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.28)$$

que define o operador densidade. Em seguida, calcula-se o valor médio de $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ pelas integrais da função δ usando as propriedades acima:

gerando um espaço de dimensão $4N$, e que usamos a integração simbólica sobre o spin, já que é uma variável discreta.

^{xx}Para mais detalhes, consulte e.g. a referência³³.

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \\
&= \sum_{j=1}^N \langle \psi_j(\mathbf{r}_1) | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) | \psi_j(\mathbf{r}_1) \rangle \\
&= \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \tag{3.29}
\end{aligned}$$

Na derivação, note a passagem de uma função do determinante de Slater para um orbital molecular, feito de acordo com as regras para determinantes de Slater-Condon²⁵ e a mudança do índice do somatório para enfatizar o produto em distintos orbitais em relação ao elétron 1, conforme o discutido nas equações (3.23) a (3.25). O resultado da equação (3.29) representa a densidade de carga total distribuída entre os orbitais moleculares ψ_i duplamente ocupados e integrando-a, obtém-se o número total de elétrons:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\int |\psi_i(\mathbf{r})|^2}_{=1} d\mathbf{r} = N. \tag{3.30}$$

Como anteriormente, usa-se o procedimento LCAO-MO como a expansão da equação (2.96), e reescreve-se a equação (3.30):

$$\begin{aligned}
\int \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \int \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i}^* \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \sum_{\mu, \nu=1}^K \sum_{i=1}^N c_{\mu i} c_{\nu i}^{\dagger} \int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \sum_{\mu, \nu=1}^K D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = N. \tag{3.31}
\end{aligned}$$

A equação (3.31) ainda pode ser expressa como o traço da matriz $D_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$.^{xxi}

$$\sum_{\mu, \nu=1}^K D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu=1}^K (\mathbf{DS})_{\mu\mu} = tr(\mathbf{DS}) = N. \tag{3.32}$$

^{xxi}O traço de uma matriz quadrada A , denotado por $tr(A)$, significa tomar a soma dos elementos da diagonal principal.

3.4 Análise populacional de Mulliken e Löwdin

Robert Mulliken¹⁰⁻¹³ usou as equações (3.31) e (3.32) para analisar a distribuição de elétrons entre os orbitais atômicos ϕ_μ e definiu a população atômica no átomo A como

$$q_A = \sum_{\mu \in A} (\mathbf{DS})_{\mu\mu} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu=1}^K D_{\mu\nu} S_{\nu\mu}. \quad (3.33)$$

Além disso, especifica-se como $\mu \in A$ os orbitais atômicos que pertencem a um átomo A, B, \dots, M , que geralmente são centrados no núcleo. Os orbitais atômicos podem ser centrados em qualquer lugar, porém a análise de Mulliken - e de Löwdin mostrada a seguir - não são definidas desse modo. A equação (3.33) pode ser decomposta em seus elementos diagonais e não-diagonais:

$$q_A = \sum_{\mu, \nu \in A} D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} + \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} D_{\mu\nu} S_{\nu\mu}. \quad (3.34)$$

A equação (3.34) evidencia o primeiro termo como somente pertencente ao átomo A e o segundo como a sobreposição de bases pertencentes a átomos diferentes. Por fim, a carga atômica no átomo A fica

$$Q_A = Z_A - q_A, \quad (3.35)$$

em que Z_A é o número atômico de A . Assim como se atribui cargas a um átomo, atribui-se também uma população eletrônica entre dois átomos, representando uma ligação. Então a chamada ordem de ligação de Mulliken é a soma da sobreposição das bases entre os átomos A e B e vice-versa:

$$b_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} D_{\mu\nu} S_{\nu\mu}. \quad (3.36)$$

Per-Olov Löwdin^{34,35} introduziu a ortogonalização das bases usando a matriz $\mathbf{S}^{-1/2}$, notando que

$$\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{1}, \quad (3.37)$$

Se A, B e C são matrizes quadradas, então pelas propriedades do traço:^{xxii}

$$\text{tr}(ABC) = \text{tr}(BCA) = \text{tr}(CAB). \quad (3.38)$$

^{xxii}Somente é válida para permutações cíclicas das matrizes, a não ser que todas matrizes sejam simétricas, situação em que é válida qualquer ordem na multiplicação.

Por isso, tomando traço do produto $\mathbf{S}^\alpha \mathbf{P} \mathbf{S}^{1-\alpha}$, tem-se também o mesmo valor, que é o número de elétrons, N . Para $\alpha = 0$ ou $\alpha = 1$, obtém-se a população de Mulliken, e para $\alpha = 1/2$, a população de Löwdin é sobre a matriz

$$\mathbf{L} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2}, \quad (3.39)$$

e o procedimento é completamente análogo ao descrito para a população de Mulliken.

Apesar de as duas análises terem a mesma estrutura, ambas dão resultados diferentes e sofrem de alguns problemas. De um lado, a análise de Mulliken, os elementos da diagonal principal podem ter valores maior que dois, violando o princípio de Pauli, e elementos não diagonais negativos. Usualmente considera-se este fato como a existência de uma interação antiligante. Por outro lado, a ortogonalização das bases na análise de Löwdin garante a não ocorrência dessas desvantagens. Um fator em comum é a dependência das funções de base utilizadas, i.e., diferentes bases resultam em diferentes cargas e ordens de ligações, abrangendo valores que diferem consideravelmente, dependendo do sistema químico. Como essas duas análises são, de uma certa maneira, locais - no sentido de pertencerem a um átomo ou a uma ligação -, o uso de bases difusas podem deturpar seu significado químico.

É notório que os resultados mecânico-quânticos devem ser invariantes perante a rotação do sistema de coordenadas, e diz-se que uma determinada propriedade deve ser invariante a uma transformação linear geral (não singular).^{xxiii} Em outras palavras, devem ser isotrópicos, e portanto independentes da orientação da molécula no espaço. Mayer notou que, em geral, a análise de Löwdin, contrariamente à análise de Mulliken, não preenche esse requisito a não ser que se use funções de base centradas em átomos com simetria exclusivamente esférica.³⁶ Um exemplo que não é invariante à rotação é a base 6-31G**.

^{xxiii}Na teoria *ab initio* só podem ser considerados resultados com essa propriedade.

4 Índice de ligação

Os estudos sobre as ligações e suas conexões da matriz-D - em particular, seus elementos não diagonais - foram revelados no âmbito da teoria de Hückel com Coulson, como mencionado na seção 3.2. Em seguida, a análise de Mulliken explorou mais a fundo a divisão eletrônica entre os átomos levando em conta os orbitais atômicos e seus respectivos centros, em que se derivou a equação (3.36). Algumas limitações eram impostas a essas duas análises. Primeiro, a multiplicidade das ligações só surgia devido ao uso de uma função orbital por átomo, a saber, orbital do tipo p . Em sistemas conjugados, faz-se a separação, por simetria, entre os orbitais do tipo σ e do tipo p . Sua extensão para sistemas com mais de uma base por átomo não gerava a multiplicidade da ligação. Segundo, da equação (3.36), quando usadas bases ortonormais, $b_{AB} = 0$.

Em 1968, Wiberg,³⁷ utilizando método semiempírico na aproximação CNDO,³⁸ introduziu o índice de ligação para uma ligação de dois centros:

$$W_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} D_{ab} D_{ba}. \quad (4.1)$$

Note que apenas funções de base ortonormalizadas podem ser usadas e que devido à simetria da matriz-D, pode-se reescrever $D_{\mu\nu} D_{\nu\mu}$ por $|D_{\mu\nu}|^2$.^{xxiv} W_{AB} também é conhecido como índice de Wiberg. Ainda baseado nos métodos semi-empíricos, eram utilizados na época a recente teoria de Hückel estendida,³⁹ em que a matriz de sobreposição (recobrimento) não era ortonormalizada. Então, em 1975, Giambiagi *et al.* generalizaram o índice de Wiberg:⁴⁰

$$I_{AB} = 4 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \Pi_{ab} \Pi_{ba}, \quad (4.2)$$

em que Π é a matriz que possui a correta idempotência.^{xxv} Já em 1983, Mayer publicou⁴¹ uma definição similar à equação (4.2), generalizando a definição de Wiberg para a teoria *ab initio*:

$$B_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (\mathbf{DS})_{ab} (\mathbf{DS})_{ba}, \quad (4.3)$$

para sistemas de camada fechada. Ainda, se a base for ortonormalizada, $W_{AB} = B_{AB}$, já que $\mathbf{S} = \mathbf{1}$.^{xxvi} Contrariamente à matriz-D, na equação (4.1), a matriz \mathbf{DS}

^{xxiv} Novamente, a notação $a \in A$ é usada da mesma maneira como na equação (3.33), com a correspondência entre μ e a , etc.

^{xxv} Veja os resultados das seções 3.1 e 3.2.

^{xxvi} A notação B_{AB} se refere a ordem de ligação (*bond order*), em vez de índice de ligação. Ambos os termos são sinônimos, no que concerne ao desenvolvimento apresentado até aqui, e estão relacionados

não é necessariamente simétrica. Ademais, é importante frisar que o índice de Wiberg, apesar de ser invariante a uma transformação unitária, não pode ser usado na teoria *ab initio*, pois não é invariante a uma transformação linear não singular^{xxvii} (e portanto não unitária),^{xxviii} como especificado na página 33. A definição da equação (4.3) possui tal propriedade.

Rigorosamente, o particionamento eletrônico segue da relação de idempotência:

$$(\mathbf{DS})^2 = 2\mathbf{DS}, \quad (4.4)$$

partindo de $(\mathbf{PS})^2 = \mathbf{PS}$ e sabendo que $\mathbf{D} = 2\mathbf{P}$, como pode ser conferido nas equações (3.18) e (3.19). Aplicando \mathbf{PS} pela direita em ambos os lados da equação (3.18), tem-se que

$$\begin{aligned} (\mathbf{PS})^2(\mathbf{PS}) &= (\mathbf{PS})(\mathbf{PS}) \\ (\mathbf{PS})^3 &= (\mathbf{PS})^2 = \mathbf{PS} \\ \frac{1}{8}(\mathbf{DS})^3 &= \frac{1}{2}(\mathbf{DS}) \\ (\mathbf{DS})^3 &= 4\mathbf{DS}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Por indução, generaliza-se esse resultado para revelar a 2^{M-1} -potência da matriz \mathbf{DS} :

$$(\mathbf{DS})^M = 2^{M-1}\mathbf{DS}. \quad (4.6)$$

Aplicando o traço, fica

$$tr[(\mathbf{DS})^M] = 2^{M-1}tr(\mathbf{DS}) = 2^{M-1}N, \quad (4.7)$$

em que N é o número total de elétrons na molécula.

A definição para índice de ligação multicêntrico, para camada fechada, foi então proposta em 1990 por Giambiagi *et al.*⁴² e por Sannigrahi e Kar.⁴³

$$I_{A,B,\dots,M} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \cdots \sum_{m \in M} (\mathbf{DS})_{ab} (\mathbf{DS})_{bc} \cdots (\mathbf{DS})_{ma}, \quad (4.8)$$

notando que o lado esquerdo da equação (4.7) pode ser expandido como

à multiplicidade de uma ligação. O uso do termo índice de ligação é frequente para distinguir da definição primeira de Coulson, apesar de Mayer ainda usar ordem de ligação.

^{xxvii}Uma transformação linear, T , que é igual a sua aplicação inversa, T^{-1} .

^{xxviii}Se U é uma matriz unitária, então $U^\dagger U = 1$. Uma transformação unitária preserva o produto interno entre dois vetores \mathbf{u} e \mathbf{v} : $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{u}' \cdot \mathbf{v}'$, para $\mathbf{u}' = U\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}' = U\mathbf{v}$.

$$\sum_A \sum_B \cdots \sum_M I_{AB\dots M} = 2^{M-1}N. \quad (4.9)$$

E portanto, permite relacionar o número de elétrons em um átomo, bem como em qualquer ligação multicêntrica:

$$q_A = 2^{1-M} \sum_B \cdots \sum_M I_{AB\dots M}, \quad (4.10)$$

$$I_{AB} = 2^{2-M} \sum_C \cdots \sum_M I_{AB\dots M}. \quad (4.11)$$

Esses resultados evidenciam que os índices de ligação são uma análise populacional não linear, diferentemente da análise populacional de Mulliken. Pode-se derivar mais tipos de relações entre o número de elétrons e os índices de ligação em seus respectivos centros.⁴⁴ Pouco depois, Natiello e Medrano propuseram o uso da matriz \mathbf{L} , como na equação (3.39), para o cálculo dos índices de ligação.⁴⁵ Sendo assim, nas definições até aqui descritas, seria usado \mathbf{L} em vez de \mathbf{DS} . Apesar de as duas definições em pouco diferirem em valores numéricos, o processo de ortogonalização pode deturpar o caráter local dos índices de ligação inserindo efeitos globais sem sentido químico.⁴⁶

4.1 Exemplos

Com o intuito de tornar claro os conceitos adquiridos, será tratado a seguir a molécula simples de H_3^+ . Aplicar-se-á um modelo de um orbital por átomo para exemplificar as nunces da teoria, com o exemplo analítico, de forma semelhante ao tratado por Mayer com a molécula de B_2H_6 .⁴⁷ Além disso, o exemplo numérico fornecerá detalhes que podem ser percebidos em nível de implementação computacional.

4.1.1 Exemplo analítico

Esse é um típico caso de uma ligação de 3 centros e 2 elétrons, (3c-2e), Figura 5. A geometria de equilíbrio corresponde a um triângulo equilátero, com cada hidrogênio ocupando um vértice, de simetria D_{3h} . A distância entre os hidrogênios é de 0,889 ângstrons. Inclusive, com este modelo simples,⁴⁸ considerações importantes serão feitas adiante sobre as propriedades do índice de ligação multicêntrico.

Parte-se da aproximação LCAO-MO, isto é, seus orbitais moleculares são descritos como combinação linear de orbitais atômicos. Designando cada núcleo como A , B e C e seus respectivos orbitais atômicos do tipo $1s$ como a , b e c , tem-se o orbital molecular de menor energia como

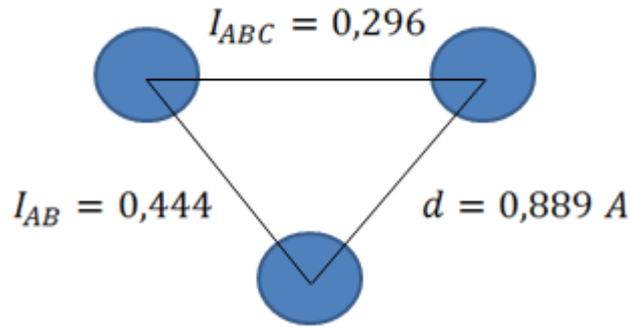


Figura 5: Ilustração do sistema molecular H_3^+ , com a distância interatômica de 0,889 ângstrons, índice de ligação de 2 centros 0,444 e de 3 centros 0,296.

$$\psi_1 = d_1a + d_2b + d_3c, \quad (4.12)$$

em que os coeficientes d_1 , d_2 e d_3 são constantes. Se considerados os núcleos A e C iguais, suas contribuições são iguais para o orbital molecular, então

$$\psi_1 = d_1(a + c) + b. \quad (4.13)$$

Fazendo $d_2 = 1$, tem-se o coeficiente positivo d_1 relacionado com a diferença de eletronegatividade entre os átomos A (ou C) e B . O orbital molecular ψ_1 não possui nodos e espera-se que o orbital molecular ψ_2 possua pelo menos um nodo.^{xxix} Como A e C são equivalentes, esse nodo está equidistante, i.e., passando pelo átomo B e, portanto, seu coeficiente será nulo:

$$\psi_2 = M(a - c). \quad (4.14)$$

Porém, como somente ψ_1 é duplamente ocupado, desconsidera-se, por ora, ψ_2 e ψ_3 . Ainda, assume-se que os orbitais atômicos são normalizados e que $\langle a|b \rangle = \langle b|c \rangle = s_1$ e $\langle a|c \rangle = s_2$ são as integrais de sobreposição, de modo a se obter a matriz \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & s_1 & s_2 \\ s_1 & 1 & s_1 \\ s_2 & s_1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (4.15)$$

Requer-se que ψ_1 seja normalizado. Então para uma constante K :

^{xxix}Para uma ilustração dos orbitais moleculares ψ_1 , ψ_2 e ψ_3 para um orbital do tipo p , consulte a Figura 10. No entanto, nota-se que, diferentemente do apresentado na figura, na molécula de H_3^+ os orbitais são simétricos e contribuem igualmente, e.g., no orbital molecular ligante ψ_1 .

$$\begin{aligned}
\langle K\psi_1|K\psi_1\rangle &= 1 \\
K^2\langle\psi_1|\psi_1\rangle &= K^2[d_1(a+c)+b]^2 = 1 \\
&= K^2[1+2d_1^2+2d_1(2s_1+d_1s_2)] = 1.
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Assim

$$\psi_1 = K[d_1(a+c)+b], \tag{4.17}$$

com K dado pela equação (4.16):

$$K = [1+2d_1^2+2d_1(2s_1+d_1s_2)]^{-1/2}. \tag{4.18}$$

O cálculo da matriz \mathbf{D} , conforme as equações (3.15) e (3.19), envolve os elementos da matriz dos coeficientes \mathbf{C} do orbital ψ_1 :

$$\mathbf{D} = 2\mathbf{C}_{31}\mathbf{C}_{13} = 2 \begin{bmatrix} Kd_1 \\ K \\ Kd_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Kd_1 & K & Kd_1 \end{bmatrix}. \tag{4.19}$$

A matriz \mathbf{DS} é obtida pela multiplicação matricial entre as equações (4.19) e (4.15):

$$\mathbf{DS} = 2K^2 \begin{bmatrix} d_1^2+d_1s_1+d_1^2s_2 & d_1^2s_1+d_1+d_1^2s_1 & d_1^2s_2+d_1s_1+d_1^2 \\ d_1+s_1+d_1s_2 & d_1s_1+1+d_1s_1 & d_1s_2+s_1+d_1 \\ d_1^2+d_1s_1+d_1^2s_2 & d_1^2s_1+d_1+d_1^2s_1 & d_1^2s_2+d_1s_1+d_1^2 \end{bmatrix}. \tag{4.20}$$

Inspeciona-se uma propriedade da matriz \mathbf{DS} usando a equação (3.32), para obter-se o número total de elétrons na molécula:

$$\text{tr}(\mathbf{DS}) = 2K^2K^{-2} = 2 \tag{4.21}$$

Assim, partindo da equação (4.3), pode-se calcular o índice de ligação entre os átomos A e C

$$I_{AC} = (\mathbf{DS})_{13}(\mathbf{DS})_{31} = 4K^2p^2(d_1s_2+s_1+d_1)^2, \tag{4.22}$$

e por meio da equação (4.8), calcula-se o índice de ligação de 3 centros

$$I_{ABC} = (\mathbf{DS})_{12}(\mathbf{DS})_{23}(\mathbf{DS})_{31} = 8K^6 p^2 (2d_1 s_1 + 1)(d_1 + s_1 + d_1 s_2)^2. \quad (4.23)$$

Observa-se que o somatório desaparece pois o sistema é tratado com um orbital por átomo. Em específico, no sistema H_3^+ , $A = B = C$, $s_1 = s_2$, $d_1 = 1$ e obtemos os valores de $I_{AC} = 0,444$ e $I_{ABC} = 8/27 = 0,296$.

4.1.2 Exemplo numérico

Neste exemplo, um cálculo Hartree-Fock foi executado com função de base 3-21G.⁴⁹ Essa base separa cada orbital de valência em duas partes, uma de camada interna e outra externa. A camada interna é representada por duas funções gaussianas e a externa, por uma. O hidrogênio, assim como o hélio, tem o único orbital de valência $1s$ dividido em $1s'$ para a camada interna e $1s''$ para a externa, e portanto duas funções do tipo s para cada hidrogênio:

$$\begin{aligned} \text{H}_1 &= \{1s', 1s''\} = \{\phi_1, \phi_2\} \\ \text{H}_2 &= \{1s', 1s''\} = \{\phi_3, \phi_4\} \\ \text{H}_3 &= \{1s', 1s''\} = \{\phi_5, \phi_6\}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

O fato de haver duas funções por átomo permite sobretudo que sua implementação computacional seja compreendida. Os orbitais moleculares, ψ_i , são unicamente determinados pelos seus coeficientes, $c_{\mu i}$:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^6 c_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad i = 1, 2, \dots, 6, \quad (4.25)$$

de onde fica evidente que a coluna da matriz \mathbf{C} descreve o orbital molecular e a linha, o orbital atômico. A matriz \mathbf{C} fica:

$$\mathbf{C} = \begin{array}{c} \begin{array}{cc} & \begin{array}{cc} \text{H}_1 & \text{H}_1 & \text{H}_2 & \text{H}_2 & \text{H}_3 & \text{H}_3 \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{H}_1 \\ \text{H}_1 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} & \begin{pmatrix} -0,290541 & 0,170918 & -0,182597 & 0,636139 & 0,768249 & 0,820879 \\ -0,159243 & 0,972437 & -1,039083 & -0,522607 & -1,010571 & -1,079772 \\ -0,290547 & 0,072689 & 0,239309 & 0,636155 & 0,326713 & -1,075776 \\ -0,159244 & 0,413555 & 1,361768 & -0,522654 & -0,429771 & 1,415082 \\ -0,290534 & -0,243601 & -0,056707 & 0,636119 & -1,095020 & 0,254945 \\ -0,159241 & -1,386018 & -0,322707 & -0,522547 & 1,440383 & -0,335344 \end{pmatrix} \end{array} \end{array}.$$

Para computar o índice de ligação, é necessário o uso da matriz-D, equação (3.19). Como a molécula H_3^+ possui dois elétrons, somente o orbital molecular ψ_1 é ocupado, representado pela primeira coluna, e por isso tem-se a matriz-D como:

$$\mathbf{D}_{66} = 2\mathbf{C}_{61}\mathbf{C}_{16}. \quad (4.26)$$

Então:

$$\mathbf{D} = \begin{array}{c} \begin{array}{cc} & \begin{array}{cc} \text{H}_1 & \text{H}_1 & \text{H}_2 & \text{H}_2 & \text{H}_3 & \text{H}_3 \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{H}_1 \\ \text{H}_1 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} & \begin{pmatrix} 0,168828 & 0,092533 & 0,168831 & 0,092534 & 0,168824 & 0,092532 \\ 0,092533 & 0,050717 & 0,092535 & 0,050717 & 0,092531 & 0,050716 \\ 0,168831 & 0,092535 & 0,168835 & 0,092536 & 0,168827 & 0,092534 \\ 0,092534 & 0,050717 & 0,092536 & 0,050718 & 0,092532 & 0,050717 \\ 0,168824 & 0,092531 & 0,168827 & 0,092532 & 0,168820 & 0,092530 \\ 0,092532 & 0,050716 & 0,092534 & 0,050717 & 0,092530 & 0,050716 \end{pmatrix} \end{array} \end{array}.$$

A matriz \mathbf{S} , equação (2.72), usada para calcular \mathbf{DS} é

$$\mathbf{S} = \begin{array}{c} \begin{array}{cc} & \begin{array}{cc} \text{H}_1 & \text{H}_1 & \text{H}_2 & \text{H}_2 & \text{H}_3 & \text{H}_3 \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{H}_1 \\ \text{H}_1 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} & \begin{pmatrix} 1,000000 & 0,645899 & 0,276338 & 0,421410 & 0,276296 & 0,421387 \\ 0,645899 & 1,000000 & 0,421410 & 0,772109 & 0,421387 & 0,772084 \\ 0,276338 & 0,421410 & 1,000000 & 0,645899 & 0,276315 & 0,421397 \\ 0,421410 & 0,772109 & 0,645899 & 1,000000 & 0,421397 & 0,772095 \\ 0,276296 & 0,421387 & 0,276315 & 0,421397 & 1,000000 & 0,645899 \\ 0,421387 & 0,772084 & 0,421397 & 0,772095 & 0,645899 & 1,000000 \end{pmatrix} \end{array} \end{array}.$$

Por meio de uma multiplicação matricial:

$$\mathbf{DS} = \begin{matrix} & \begin{matrix} \text{H}_1 & \text{H}_1 & \text{H}_2 & \text{H}_2 & \text{H}_3 & \text{H}_3 \end{matrix} \\ \begin{matrix} \text{H}_1 \\ \text{H}_1 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} & \left(\begin{array}{cccccc} 0,3999 & 0,4868 & 0,3999 & 0,4868 & 0,3999 & 0,4868 \\ 0,2192 & 0,2668 & 0,2192 & 0,2668 & 0,2192 & 0,2668 \\ 0,3999 & 0,4868 & 0,3999 & 0,4868 & 0,3999 & 0,4868 \\ 0,2192 & 0,2668 & 0,2192 & 0,2668 & 0,2192 & 0,2668 \\ 0,3999 & 0,4867 & 0,3999 & 0,4867 & 0,3999 & 0,4867 \\ 0,2192 & 0,2668 & 0,2192 & 0,2668 & 0,2192 & 0,2668 \end{array} \right) \end{matrix}.$$

Antes de calcular o índice de ligação, verifica-se o resultado da equação (3.32):

$$\text{tr}(\mathbf{DS}) = 2,0001. \quad (4.27)$$

É possível também calcular a carga no átomo de hidrogênio pela fórmula (3.33):

$$Q_{\text{H}_1} = Z_{\text{H}_1} - q_{\text{H}_1} = Z_{\text{H}_1} - \sum_{i=1}^2 (\mathbf{DS})_{ii} = 1 - 0,6667 = +0,33. \quad (4.28)$$

A carga total da molécula, +1, é preservada, pois é a soma das cargas atômicas, $Q_{\text{H}_1} + Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{H}_3}$.

Pela equação (4.8), calcula-se o índice de ligação de 3 centros usando a fórmula

$$I_{\text{H}_1\text{H}_2\text{H}_3} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^4 \sum_{k=5}^6 (\mathbf{DS})_{ij} (\mathbf{DS})_{jk} (\mathbf{DS})_{ki} = 0,296. \quad (4.29)$$

Os índices i , j e k percorrem os coeficientes dos orbitais atômicos a qual pertencem - H_1 , H_2 e H_3 , respectivamente -, como pode ser observado pelos índices^{xxx} do lado esquerdo das matrizes. O índice de ligação de dois centros, $I_{\text{H}_1\text{H}_2}$, também pode ser facilmente calculado, usando a equação (4.3), com o mesmo resultado do exemplo analítico.

4.2 Ligações multicêntricas

Será apresentada uma visão geral do que se constitui os principais tipos de ligações multicêntricas, como a clássica dois centros e dois elétrons (2c-2e), três centros e dois elétrons (3c-2e) e três centros e quatro elétrons (3c-4e). Enfatizar-se-á o último tipo, pois justifica o escopo deste texto. Há muitos outros tipos de ligações além do descrito. Inclusive, Giambiagi *et al.* investigaram compostos aromáticos e consideraram o índice de ligação de seis centros em anéis benzênicos, por exemplo, como uma medida da aro-

^{xxx}Neste caso os índices não possuem qualquer relação com índice de ligação e estão representados pelos centros do sistema molecular.

maticidade.⁵⁰ Posteriormente, compostos homoarômáticos também foram pesquisados utilizando a teoria do índice de ligação multicêntrico.^{51,52}

4.2.1 Ligações 2c-2e

A maioria das ligações químicas ainda é descrita como um par eletrônico sendo compartilhado por dois núcleos, e por isso se diz uma ligação de 2 centros e 2 elétrons (2c-2e), em consonância com a clássica abordagem introduzida por Lewis. Essa é uma típica correspondência de uma ligação simples, como na molécula de H_2 , por exemplo. Adicionalmente, podemos ter ligações duplas, triplas. Dessa maneira, o índice de ligação deve ser capaz de revelar essa multiplicidade em moléculas simples, como as biatômicas. As Tabelas a seguir mostram os valores do índice de ligação de dois centros para uma variedade de conjuntos de bases em nível Hartree-Fock. São utilizados conjuntos de base mínimas, como as funções do tipo gaussianas STO- n G,⁵³⁻⁵⁵ em que um orbital atômico é representado por n funções gaussianas, bem como bases de valência separada,^{49,56} como as 6-31G^{57,58} e suas variantes polarizadas⁵⁹ (*) e difusas⁶⁰ (+). Ainda, foram utilizadas as bases de Dunning *correlation-consistent polarized valence basis set*.⁶¹ Devido ao seu pequeno tamanho, a molécula de hidrogênio não varia com o conjunto de bases e, portanto, não é mostrada nas tabelas.

Tabela 1: Índice de ligação de 2 centros para moléculas biatômicas homonucleares em função de bases mínimas em suas distâncias experimentais.¹

Base mínima	Moléculas					
	Li ₂	B ₂	N ₂	O ₂	F ₂	HHe ⁺
STO-2G	0,9936	2,9965	3	2	1	0,1907
STO-3G	0,9975	2,9989	3	2	1	0,1505
STO-6G	0,9979	2,9985	3	2	1	0,1381

A Tabela 1 mostra o valor correto para as multiplicidades das moléculas biatômicas homonucleares quando usadas bases mínimas em suas distâncias experimentais, com uma ínfima variação, exceto para N_2 , O_2 , F_2 . Com o aumento do tamanho dos átomos de Li a F, orbitais do tipo $1s$ ficam cada vez menores e interagem menos com os orbitais da camada de valência, concordando mais com seu respectivo número inteiro. A molécula diatômica heteronuclear HHe^+ varia um pouco, indicando uma dependência maior para esse tipo de sistema.

Quando usadas bases do tipo duplo e triplo-zeta, Tabela 2, os valores se desviam um pouco do ideal, mas conseguem refletir bem a multiplicidade. Os índices de ligação não seguem padrão algum com o aumento da base, com exceção da molécula HHe^+ , na qual percebe-se uma diminuição com o tamanho da base.

Tabela 2: Índice de ligação de 2 centros para moléculas biatômicas em função das bases de Pople em suas distâncias experimentais.¹

Bases de Pople	Moléculas					
	Li ₂	B ₂	N ₂	O ₂	F ₂	HHe ⁺
3-21G	1,0162	3,0182	2,7900	1,8548	0,9739	0,1526
3-21++G	1,0259	2,9918	3,1051	2,1856	1,1245	0,1531
4-31G	1,0035	3,0071	2,6688	1,6996	0,9412	0,1333
6-31G	1,0016	3,0020	2,6338	1,6680	0,9334	0,1333
6-31G*	1,0008	2,2070	2,8003	1,8405	0,9858	0,1333
6-31++G	1,0031	2,9968	3,3461	2,1282	1,0492	0,1308
6-311G	0,9995	3,0001	2,6454	1,6490	0,9026	0,1186
6-311G*	1,0003	2,9985	2,7931	1,7365	0,9126	0,1186

A Tabela 3 mostra cálculos com bases mais atuais e sofisticadas revela um padrão que subestima os valores produzidos pelas bases de Pople. Além disso, também não se observa nenhuma convergência a um número definido quando se aumenta o tamanho da função de base de cc-pVDZ a aug-cc-pV6Z. Apesar de ser incomum encontrar índices de ligação calculados com as bases de Dunning, os resultados para as moléculas biatômicas indicam que não há nenhum empecilho em seu uso.

Tabela 3: Índice de ligação de 2 centros para moléculas biatômicas em função das bases de Dunning em suas distâncias experimentais.¹ ND = não disponível.

Bases de Dunning	Moléculas					
	Li ₂	B ₂	N ₂	O ₂	F ₂	HHe ⁺
cc-pVDZ	1.0069	3.0066	2.9280	1.8492	0.9562	0.1450
cc-pVTZ	1.0086	2.9945	2.9122	1.8356	0.9381	0.1741
cc-pVQZ	0.9985	2.2570	2.9691	1.8785	0.9428	0.1830
cc-pV5Z	ND	2.3533	3.0969	1.9233	0.9489	0.1857
aug-cc-pV5Z	ND	2.9966	2.7432	1.8614	0.9122	0.1551
cc-pV6Z	ND	2.3191	3.0672	1.8823	0.9394	0.1849
aug-cc-pV6Z	ND	3.0038	2.8171	1.8301	0.9244	0.1728

Em uma molécula de muitos átomos, o valor do índice de ligação nem sempre é um número inteiro. Aliás, é frequente encontrar valores não inteiros, e o modelo de Lewis se torna equivocado. Assim como uma carga pode ser atribuída a um átomo, uma densidade eletrônica também pode ser atribuída a uma ligação. Porém, como discutido na seção 3.4, faz-se a partição dessa densidade por meio de orbitais centrados em átomos, que pela aproximação LCAO-MO estão espalhados pela molécula. Em outras palavras, a análise é feita sobre as funções de base e não sobre a densidade

eletrônica, apesar de as duas estarem relacionadas. Se essa densidade eletrônica surge quando dois átomos estão ligados, um valor para o índice de ligação diferente, e não inteiro, será obtido para a ligação dupla C=C nas duas moléculas HC=CH-CH₃ e HC=CH-CHO, por exemplo. A Tabela 4 mostra os valores dos índices de ligação para C=C, $I_{C=C}$, nas duas moléculas em função das bases e das matrizes de Löwdin (**DS**) e Mulliken (**L**).

Tabela 4: Índice de ligação de dois centros para a ligação C=C, $I_{C=C}$, usando a matriz de Mulliken (**DS**) e a matriz de Löwdin (**L**) em função das bases.

Funções de base	Moléculas			
	HC=CH-CH ₃		HC=CH-CHO	
	DS	L	DS	L
3-21G	1,8230	1,9915	1,8968	2,0461
6-31G	1,8424	2,0064	1,9360	2,0651
6-31G*	1,8681	2,0138	1,9655	2,0739
6-31G**	1,8632	1,9840	1,9541	2,0412
6-31++G	1,9477	2,0572	2,0957	2,1187

Pela Tabela 4, infere-se que em geral $I_{C=C}$ da molécula HC=CH-CHO é menor do que da molécula HC=CH-CH₃, o que concorda com a explicação de o grupo CHO ser mais eletronegativo do que o grupo CH₃ e, por isso, retira densidade eletrônica localizada na ligação C=C. Os valores de $I_{C=C}$ para a matriz **DS** são menores comparados à matriz **L** para todas as funções de bases. Nota-se também que o aumento da função de base e a inserção de funções de polarização do tipo *d* e *p* (**), assim como o acréscimo de funções difusas (++), aumentam $I_{C=C}$.

4.2.2 Ligações 3c-2e

Embora ligações do tipo 2c-2e sejam muito frequentes, compostos como boranos, carbocátions, clusters, não são descritos corretamente sob essa visão. Os índices de 2 centros possuem uma referência quanto aos valores, como mostrado na seção 4.2.1. Ponc e Mayer⁶² tentaram estabelecer algum padrão usando o modelo analítico, parecido com o da seção 4.1.1, para as ligações do tipo 3c-2e. Porém, como pontuado por Sannigrahi e Kar,⁴⁸ a transferência desse padrão para outros sistemas não se mostra adequado devido à dependência das funções de bases e de já haver valores que fogem aos limites estabelecidos,⁶³ como para a molécula de B₃⁺. Algumas moléculas clássicas tratadas como 3c-2e são os cluster de boro, mostradas na Figura 6.³

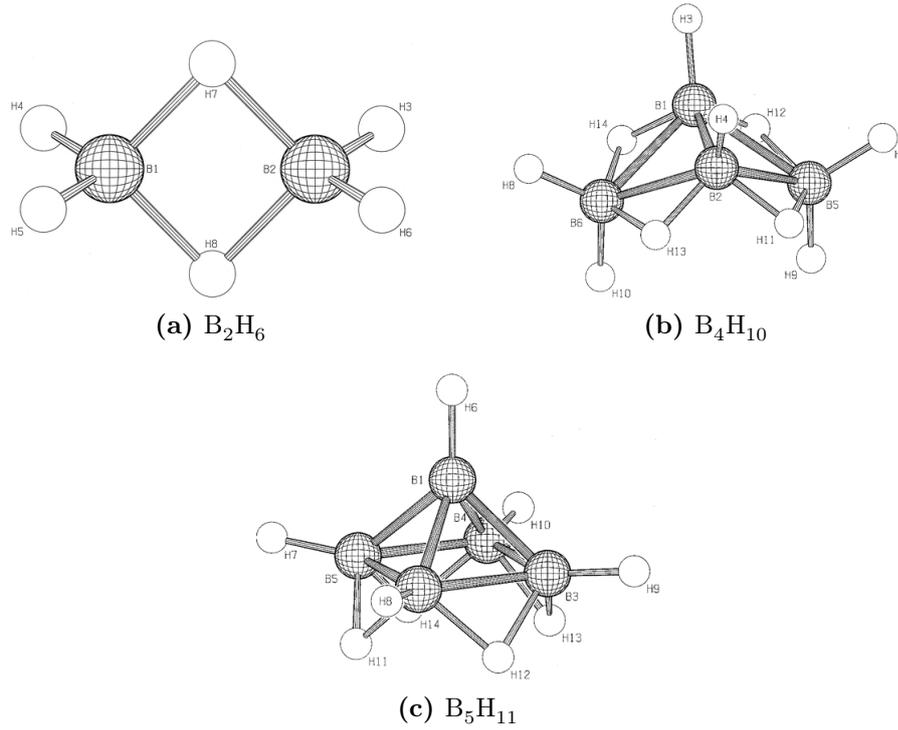


Figura 6: Conformação geométrica de clusters de boro: (a) B_2H_6 , (b) B_4H_{10} e (c) B_5H_{11} .³

4.2.3 Ligações 3c-4e

Em oposição ao índice de ligação de 3c-2e, os valores de I_{ABC} para ligações do tipo 3c-4e são negativos. Continuando o desenvolvimento da seção 4.1.1, exploram-se as características desses tipos de ligações.^{47,48,62} Desta vez, consideram-se preenchidos o orbital molecular ψ_1 e o par eletrônico adicional ocupando o orbital molecular não ligante ψ_2 , equações (4.12) e (4.14). Então a matriz \mathbf{D} fica

$$\mathbf{D} = 2\mathbf{C}_{32}\mathbf{C}_{23} = 2 \begin{bmatrix} Kd_1 & M \\ K & 0 \\ Kd_1 & -M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Kd_1 & K & Kd_1 \\ M & 0 & -M \end{bmatrix}. \quad (4.30)$$

Multiplicando as equações (4.30) e (4.15), a matriz \mathbf{DS} usada para o cálculo do índice de ligação de 2 e 3 centros é obtida, de maneira completamente análoga às equações (4.22) e (4.23). Depois de alguma manipulação algébrica, chega-se aos seguintes resultados:

$$I_{ABC} = -4K^6 d_1(d_1 s_2 + s_1 + d_1)(1 + 2d_1 s_1)^2, \quad (4.31)$$

$$I_{AC} = K^4(1 + 2d_1 s_1)^2. \quad (4.32)$$

Nota-se imediatamente que $I_{ABC} < 0$, enquanto $I_{AC} > 0$, e que as duas equações (4.31) e (4.32) são construídas considerando-se uma possível sobreposição entre os átomos terminais AC , i.e., $s_2 \neq 0$. Ao contrário de I_{ABC} , I_{AC} depende de s_2 apenas na constante K , diferentemente de s_1 e d_1 . Entretanto, negligencia-se s_2 para moléculas lineares, com simetria $D_{\infty h}$. Pelas fórmulas, percebe-se que para uma dada sobreposição, s_1 e s_2 , quanto maior a diferença de eletronegatividade entre A e B , representado por d_1 , maior o valor de I_{ABC} - ou menor em módulo. De fato, se s_1 e s_2 forem fixos, pela equação (4.18) tem-se que

$$K^2 \propto \frac{1}{d_1^2}. \quad (4.33)$$

Substituindo em (4.31) e (4.32) ficamos com

$$|I_{ABC}| \propto \frac{1}{d_1^6} d_1^4 = \frac{1}{d_1^2}, \quad (4.34)$$

$$I_{AC} \propto \frac{1}{d_1^4} d_1^2 = \frac{1}{d_1^2}. \quad (4.35)$$

As moléculas hipervalentes foram bastante estudadas,^{64,65} e a sua explicação de estabilidade foram analisadas como ligações de 3c-4e,⁶⁶ e posteriormente exploradas à luz dos índices de ligação.^{67,68} Exemplificam-se os resultados com os ânions trihaletos F_3^- , FHF^- , Cl_3^- , $ClHCl^-$, mostradas na Tabela 5 usando a matriz de Mulliken (**DS**) e a matriz de Löwdin (**L**) nas bases STO-2G e 6-31G.^{53,57} A diferença de eletronegatividade entre H e F na molécula de FHF^- é consideravelmente maior do que entre F e F na molécula de F_3^- . Por isso espera-se $|I_{ABC}|$ e I_{AC} maiores para F_3^- do que FHF^- : este com $|-0,2346|$ e $0,2217$ comparado àquele com $|-0,2631|$ e $0,2786$, para a matriz de Mulliken (**DS**) e com base STO-2G. O índice de ligação I_{AB} mantém-se próximo de 0,5, mesmo quando usada uma base maior como a 6-31G.

Para moléculas lineares, como as da Tabela 5, em especial do tipo X_3^- , usa-se $d_1 = 1/\sqrt{2}$, e ficamos com $I_{ABC} = -0,25$ e $I_{AC} = 0,25$, independente de s_1 , fornecendo valores de referência equivalente ao caso de 3c-2e. Analisando os valores da Tabela 5, há uma concordância maior para a pequena base STO-2G, que se assemelha ao modelo analítico, do que obviamente para a base 6-31G.

As ligações do tipo 3c-4e são, em geral, carregadas negativamente, e suspeita-se que exista uma relação entre a carga e o índice de ligação de 3 centros. Então, utilizando a equação (4.11), é possível escrever o índice de ligação entre os dois centros A e C como uma somatória dos índices de ligação de 3 centros:

Tabela 5: Índice de ligação de dois e três centros para a ligação para moléculas triatômicas usando a matriz de Mulliken (**DS**) e a matriz de Löwdin (**L**) nas bases STO-2G e 6-31G.

Moléculas	Centros	STO-2G		6-31G	
		DS	L	DS	L
F_3^-	I_{ABC}	-0,2631	-0,2633	-0,2267	-0,2126
	I_{AB}	0,4984	0,4983	0,4811	0,5576
	I_{AC}	0,2786	0,2790	0,1861	0,2055
FHF^-	I_{ABC}	-0,2346	-0,2421	-0,0853	-0,1132
	I_{AB}	0,4983	0,4996	0,3326	0,4427
	I_{AC}	0,2217	0,2350	0,0189	0,0989
Cl_3^-	I_{ABC}	-0,2489	-0,2496	-0,2746	-0,2205
	I_{AB}	0,4997	0,4997	0,4354	0,5999
	I_{AC}	0,2479	0,2493	0,1916	0,2178
$ClHCl^-$	I_{ABC}	-0,2069	-0,2211	-0,2781	-0,1633
	I_{AB}	0,4885	0,4946	0,4757	0,4852
	I_{AC}	0,1795	0,2000	0,0246	0,1590

$$I_{AC} = \frac{1}{2} \sum_B I_{ABC} = \frac{1}{2} (I_{AAC} + I_{ABC} + I_{ACC}). \quad (4.36)$$

Considerando-se uma molécula simétrica, do tipo ABA (ou CBC), tem-se $A = C$. O valor de I_{ABC} se mantém inalterado perante à permutação cíclica de A , B e C .⁴³ Assim, $I_{ACC} = I_{CCA} = I_{AAC}$. E obtém-se

$$I_{ABC} = 2(I_{AC} - I_{AAC}). \quad (4.37)$$

Expande-se I_{AAC} e usa-se as equações (3.33) e (4.3) adaptadas para um orbital por átomo para escrever

$$I_{AAC} = (\mathbf{DS})_{aa}(\mathbf{DS})_{ac}(\mathbf{DS})_{ca} = q_A I_{AC} \quad (4.38)$$

e substituir de volta em (4.37):

$$I_{ABC} = 2I_{AC}(1 - q_A). \quad (4.39)$$

Pelo resultado da equação (3.35), nota-se que o termo $(1 - q_A)$ é a carga de um átomo de hidrogênio ($Z_H = 1$) em uma molécula. Qualitativamente, essa análise pode ser estendida para um átomo qualquer, uma vez que em tais moléculas essencialmente há interações entre orbitais do tipo p ocupados, sugerindo que

$$I_{ABC} = 2I_{AC}Q_A, \quad (4.40)$$

e logo há uma certa relação entre I_{ABC} e I_{AC} e a carga em átomos terminais, que é sempre negativa. Por exemplo, a carga de Mulliken no átomo terminal em F_3^- para a base STO-2G é $-0,4721$, resultando em $I_{ABC} = -0,2631$, exatamente o valor na Tabela 5. Para a base 6-31G, a concordância é menor. Uma carga atômica de Mulliken de $-0,5530$ gera $I_{ABC} = -0,2060$. O comportamento é similar para a matriz de Löwdin. Obviamente, a equação (4.40) não se aplica a ligações do tipo 3c-2e.

É muito comum encontrar estudos em moléculas lineares,^{43,69} como F_3^- , N_3^- , HF_2^- , NO_2 . Moléculas não lineares, como SF_4 , PF_5 , B_2H_6 , também foram estudadas.⁷⁰⁻⁷²

5 Detalhes computacionais

É importante discorrer sucintamente sobre como todos os cálculos neste texto foram efetuados, justificar e dar credibilidade a todos os valores que aqui constam. E ainda, possibilitar a reprodução dos dados.

O conjunto de ferramentas para computação científica (*scientific computing toolkit*) foi utilizado na implementação dos índices multicêntricos devido a sua grande flexibilidade, confiabilidade e rapidez em tempo computacional. Por meio de classes C++ este conjunto fornece alguns métodos matemáticos, algébricos e químico-quânticos de fácil acesso aos usuários e desenvolvedores. O desenvolvimento do ferramental foi projetado desde o início de maneira a explorar todo o potencial de sistemas computacionais distribuídos e multi-processados. Para alcançar o objetivo de distribuir a carga dos cálculos, as classes foram desenvolvidas com a interface de passagem de mensagens^{xxx} e um sistema próprio para controle de threads computacionais ambos integrados de maneira a maximizar a eficiência dos cálculos e reduzir o tempo computacional. A *scientific computing toolkit* deu origem a um programa chamado MPQC (Massively Parallel Quantum Chemistry).⁷³ Este último, que foi desenvolvido pela mesma equipe de desenvolvedores do conjunto de ferramentas, calcula propriedades de átomos e moléculas usando métodos *ab initio*.

O algoritmo computacional que implementa o índice de ligação foi feito em linguagem C++ de modo a explorar o conjunto de classes já mencionado. A implementação utilizou métodos de busca para otimizar as estruturas dos sistemas químicos, além de métodos *ab initio* (HF) e de funcional da densidade (DFT) para o cálculo da energia. Deste modo, o algoritmo não depende de dados produzidos por outros programas pois todos os cálculos, como a geração da matriz-P, são feitos em seu cerne. Para representar os grupos atômicos foi criada uma classe na linguagem C++ que permitiu abstrair a teoria do índice de ligação para um objeto computacional. Isso foi possível devido à linguagem computacional escolhida e também ao fato de o conjunto de classes oferecer recursos, de maneira clara, para a configuração dos grupos atômicos dentro dos sistemas químicos.

Todas as geometrias foram primeiramente otimizadas em nível semi-empírico AM1 utilizando o programa ORCA.⁷⁴ Em seguida, a otimização final foi feita em nível DFT,⁷⁵ usando o funcional B3LYP⁷⁶⁻⁷⁹ com a função de base 6-311G*.⁸⁰ O algoritmo de otimização utilizado foi o quasi-Newton. Os parâmetros de convergência como o gradiente máximo e o deslocamento do gradiente^{xxxii} foram fixados em 10^{-4} , enquanto

^{xxx}MPI - Message Passing Interface.

^{xxxii}Produto escalar do vetor gradiente com o vetor de deslocamento.

para valores de RMS,^{xxxiii} tanto do gradiente como do deslocamento, foram 10^{-6} . Apesar de ser recorrente na literatura usar funções de base difusas em moléculas carregadas negativamente, o motivo da sua ausência nos cálculos é a não implementação de funções de bases de Pople para o átomo de bromo.⁸¹ Cálculos de índices de ligação com DFT foram reportados,^{48,82} incluindo correlação eletrônica apesar de os orbitais de Kohn-Sham contruírem a função de onda de um único determinante. Os resultados parecem concordar com pequenas diferenças. Funções de onda multideterminantis, em nível CISD, demonstraram que a correlação eletrônica diminui sistematicamente o valor dos índices de ligação.^{48,83} Diante disso, o método DFT foi somente executado para otimização de geometria. O cálculo do índice de ligação foi posteriormente executado com o método HF e funções de bases de Pople de diversos tamanhos.

É necessário ressaltar novamente que as análises populacionais, tanto de Mulliken, Löwdin e os próprios índices de ligação, são dependentes das funções de base devido à sua própria construção. Portanto, as comparações de valores entre diferentes sistemas só serão válidas se iguais bases forem utilizadas. Como exposto, qualquer dependência de geometria no resultado dos índices de ligação foi eliminada, pois o mesmo método e a mesma base foram utilizados para todas as moléculas. O código foi executado em um Intel(R) Core(TM) i7 CPU 870 de 2.93 GHz, com o sistema operacional Ubuntu 11.04. O programa de visualização e manipulação de estruturas moleculares utilizado foi o Gabedit 2.3.5.⁸⁴

Os algoritmos para o cálculo das populações de Löwdin e Mulliken foram desenvolvidos por Rodrigo B. Wang e por este autor, e pode ser disponibilizado se solicitado.

^{xxxiii}Root mean square.

6 Índice de ligação e pK_a

O índice de ligação, por ser uma análise de população não-linear fundamentada nas funções de base, fornece informações sobre a distribuição de elétrons entre os centros de interesse e está conectado com a intuição química de multiplicidade. Por isso, várias foram suas aplicações no entendimento de estrutura eletrônica.^{50-52,85-87} I_{AB} é comumente associado a força da ligação A–B, que por sua vez mede sua energia de dissociação. Então, espera-se que I_{AB} correlacione com o tamanho da ligação química em questão. Em 1930, Pauling apresentou uma relação exponencial entre as duas quantidades.⁸⁸ Porém, a desvantagem era o conhecimento de antemão da ordem de ligação. O desenvolvimento por Coulson de uma ordem de ligação para sistemas π conjugados usando a teoria de Hückel,³² e dados experimentais mais acurados, fizeram com que Paolini,⁸⁹ em 1990, propusesse uma relação inversa com o quadrado da distância de ligação. No entanto, estudos que correlacionaram o índice de ligação *ab initio*, analisado neste texto, foram feitos por Lendvay somente em 2000.⁹⁰

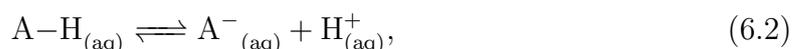
Recentemente, Hollingsworth *et al.*,⁹¹ usando cargas atômicas, constantes de Hammett⁹² e de índice de Wiberg, estudaram os efeitos de substituintes em ácidos benzóicos e obtiveram ótimas correlações com o pK_a . Nesse sentido, aprofundar-se-á tal estudo usando os índices de ligação para analisar efeitos de substituintes no pK_a de ácidos carboxílicos, bem como de ácidos benzóicos.

6.1 Acidez

Faz-se mister, primeiramente, analisar a química e os centros de interesse nas estruturas estudadas. A clivagem heterolítica da ligação A–H descreve a química na fase gasosa de um ácido de Brønsted:



sendo A^- denominada a base conjugada do ácido AH. Apesar de a acidez de um ácido ser medida tanto na fase gasosa quanto em diversos solventes, a água é o solvente mais comum. A acidez em água é especificada pela constante de equilíbrio K_a da reação (6.1):⁹³



e

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]}. \quad (6.3)$$

Como os valores de K_a são geralmente muito pequenos, define-se o pK_a como

$$pK_a = -\log K_a. \quad (6.4)$$

Pela reação (6.1), também se discute a basicidade de A^- . Então, pelo equilíbrio, quanto mais forte for o ácido AH , mais fraca será a base A^- , e vice-versa.

6.1.1 Ácidos carboxílicos e benzóicos

Quando o grupo carboxila, $COOH$, composto por um grupo hidroxila OH e por um grupo carbonila $C=O$, está presente em um composto, gera-se a estrutura geral de um ácido carboxílico, mostrada na Figura 7. Quando $R = ph$, tem-se um ácido benzóico.



Figura 7: Equilíbrio de um ácido carboxílico em água.

O ácido acético, com $R = CH_3$, possui a constante de equilíbrio, K_A , igual a $1,8 \cdot 10^{-5}$. Logo, $pK_a = 4,76$. Embora os ácidos carboxílicos sejam fracos quando comparados com ácidos minerais, quando comparados com alcoóis, são muito fortes. A constante de equilíbrio para um álcool como o etanol é da ordem de 10^{-16} , e portanto 10^{-11} mais fraco do que o ácido acético.

6.1.2 Estrutura e acidez

A estrutura de um ácido, como sua geometria, seus átomos constituintes, tipo de solvente, hiperconjugação, e diversos outros fatores afetam a acidez de diferentes maneiras. Teoricamente, esses fatores podem ser resumidos em efeito de polarizabilidade, efeito de substituintes, efeito indutivo e efeito de ressonância.⁹⁴ Em particular, este texto concentrar-se-á em dois importantes fatores: efeito indutivo e ressonância. Contudo, efeitos de substituintes serão tratados posteriormente.

6.1.2.1 Efeito indutivo e efeito de campo A polaridade de uma ligação $C=C$ na molécula de eteno, Figura 8a é nula, pois possui um plano de simetria σ_v . Porém, a ligação $C=C$ na molécula de fluoroeteno, Figura 8b, é polarizada pela presença do fluor. A densidade eletrônica da ligação $C-F$ é atraída para o átomo de fluor, elemento muito eletronegativo, resultando em uma ligação muito polarizada.

Esse efeito também afeta a polarizabilidade da ligação C=C. Tal efeito, causado pela polarização de uma ligação adjacente, é chamado de efeito indutivo.⁹⁵ Esse efeito pode ainda ser observado, embora menos pronunciado, nas ligações C–H. O efeito de campo é similar ao indutivo, mas atua através do espaço e não por ligações. Assim, não obstante a dificuldade em separar os dois efeitos, o efeito indutivo geralmente depende da natureza das ligações e o de campo depende da geometria molecular.⁹⁵ Por isso, não haverá distinção entre os dois termos, exceto quando indicado explicitamente.

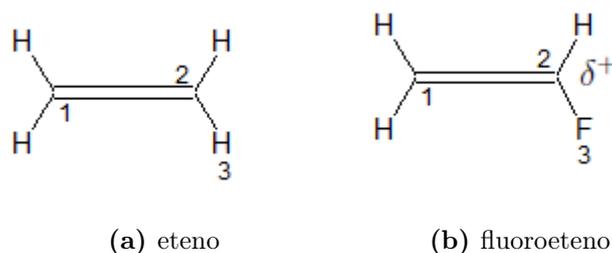


Figura 8: Moléculas (a) de eteno e (b) de fluoroeteno.

Ao se analisar os ácidos carboxílicos sob a ação desses efeitos, o grupo *R*, na Figura 7, ligado ao grupo carboxila, afeta sua acidez de diferentes maneiras. Diz-se que um *R* mais eletronegativo que o hidrogênio é um grupo retirador de elétrons e um *R* menos eletronegativo é um grupo doador de elétrons. Percebe-se então que o efeito indutivo exercido por um grupo retirador de elétrons é enfraquecer a ligação O–H, pois atrai densidade eletrônica. Por isso, o hidrogênio ácido da hidroxila ficará mais facilmente disponível para ocorrer a desprotonação, aumentando a acidez. A utilização de cargas atômicas no grupo carboxila, especialmente no átomo de hidrogênio ácido e a utilização dos índices de ligação na ligação O–H da hidroxila é relevante no estudo de acidez, como será demonstrado posteriormente.

6.1.2.2 Efeito de ressonância O ânion carboxilato, COO^- , ilustrado do lado direito na Figura 7, pode assumir as seguintes formas, mostrado na Figura 9.

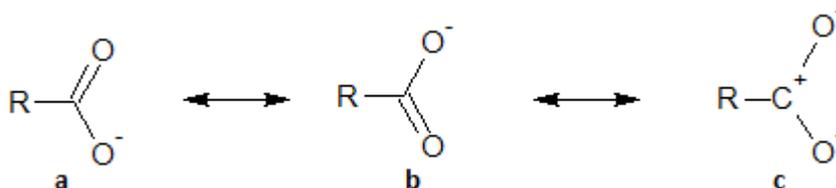


Figura 9: Estruturas de ressonância do grupo carboxilato.

O ânion carboxilato é usualmente representado como um híbrido de ressonância entre duas estruturas de Lewis, (a) e (b), na Figura 9, esclarecendo a igual divisão de

carga entre os dois oxigênios. A terceira estrutura, (c), representa cargas negativas nos oxigênios e positiva no átomo de carbono central e é corroborada por cálculos quânticos de carga.⁹⁶ As cargas de Mulliken e CHELPG⁸ são mostradas na Tabela 6 para a base conjugada do ácido acético. Apesar de produzir valores distintos, os dois métodos estão coerentes, com CHELPG predizendo uma separação de carga maior da ligação C–O do que Mulliken.

Tabela 6: Cargas de Mulliken e de CHELPG para os átomos de carbono e oxigênio no ânion carboxilato para a molécula de ácido acético.

Átomos	Mulliken	CHELPG
Carbono	0,29	0,87
Oxigênio	-0,52	-0,79

A diminuição de densidade eletrônica nos oxigênios e espalhada sobre todos os três centros no grupo carboxilato é chamada de efeito de ressonância. Esse efeito diminui a repulsão eletrônica e, por conseguinte, a energia da molécula. Ligar um grupo retirador de elétrons a esse carboxilato pronuncia ainda mais a diminuição dessa repulsão eletrônica, estabiliza a molécula energeticamente e, conseqüentemente, aumenta a acidez do ácido. Alternativamente, diminui a basicidade da base conjugada, i.e., o ânion carboxilato. O efeito indutivo é então exercido nos três centros do grupo carboxilato, ocasionado pelo substituinte. Portanto, nota-se que a acidez está diretamente relacionada com a natureza do grupo substituinte e, como ficará evidente, o índice de ligação é uma ferramenta extremamente útil para analisar a distribuição eletrônica no grupo carboxilato.

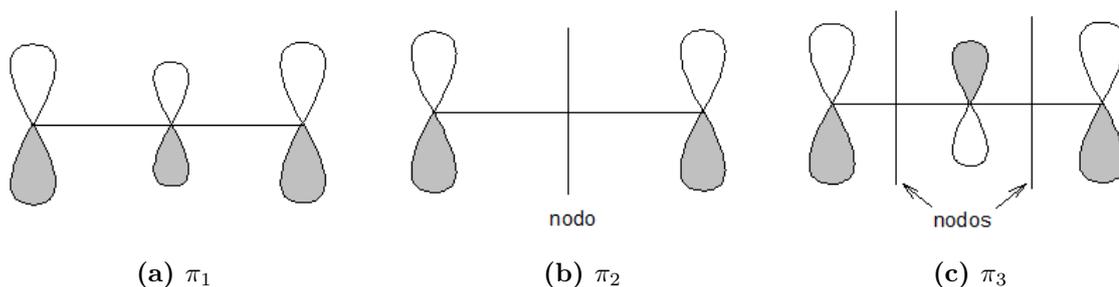


Figura 10: Orbitais moleculares do carboxilato: (a) ligante, (b) não ligante e (c) antiligante.

Alternativamente, pode-se descrever o grupo carboxilato composto por três orbitais atômicos do tipo p com simetria π . Cada oxigênio contribui com um orbital p que pode sobrepor-se em uma ligação π com o orbital p do carbono, de maneira análoga ao descrito na seção 4.1.1. Aqui, identificamos o orbital ψ_1 como o orbital molecular

ligante π_1 , ψ_2 como o orbital molecular π_2 não ligante e ψ_3 como o orbital molecular π_3 antiligante, em ordem crescente de energia e número de nodos. A Figura 10 mostra os orbitais moleculares e seus nodos.

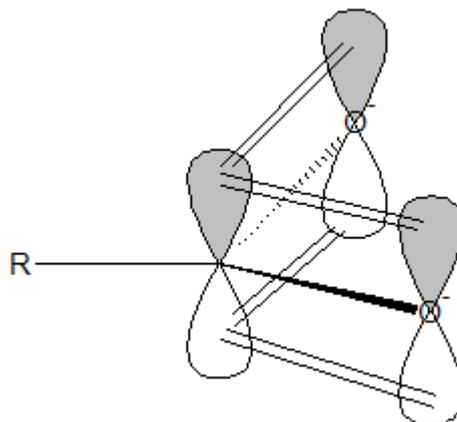


Figura 11: Interações dos orbitais do tipo p no ânion carboxilato.

Observe que diferentemente do sistema H_3^+ , dotado de orbitais do tipo s de simetria esférica, o sistema carboxilato possui um nodo a mais, no plano da molécula, devido à simetria do orbital p . Assim, o resultado é um sistema de três centros de orbitais moleculares π que contém quatro elétrons ocupando π_1 e π_2 , com excesso de carga nos átomos de oxigênio terminais, sugerindo uma ligação do tipo 3 centros e 4 elétrons (3c-4e). Interações dos orbitais do tipo p no ânion carboxilato são ilustradas na Figura 11.

Ambos os efeitos de ressonância e indutivo são importantes na acidez de um composto e estabilizam de diferentes maneiras o ácido, a molécula neutra, e sua base conjugada. Contudo, o efeito preponderante na maior acidez de um ácido carboxílico em comparação ao seu álcool análogo,^{xxxiv} parece ser devido ao efeito indutivo exercido pelo grupo carbonila no hidrogênio ácido da hidroxila na molécula neutra.⁹⁷⁻⁹⁹ Em contrapartida, quando se compara um fenol e seu análogo álcool,^{xxxv} o efeito de ressonância parece ser preponderante.¹⁰⁰

6.2 Relação entre índice de ligação e pK_a

Como discorrido anteriormente, seção 6.1.2, um aumento na acidez é ocasionado por uma estabilização da base conjugada e/ou uma desestabilização do ácido. Nesta

^{xxxiv} Ácido fórmico e metanol, por exemplo.

^{xxxv} Hidroxibenzeno e ciclohexanol, por exemplo.

seção, analisar-se-á o efeito de substituintes nas estruturas de ácidos e suas bases conjugadas em consonância com os efeitos indutivos (e de campo) e de ressonância. Ademais, tais efeitos devem ser sentidos por uma alteração do índice de ligação nos centros de interesse. A estrutura primária será o ácido acético. Malgrado a escolha mais razoável seja a partir da estrutura do ácido fórmico, com $R = H$ na Figura 11, substituintes eletronegativos, com $R = F, Cl$, resultam em compostos instáveis.^{101,102} Adicionalmente, ácidos benzóicos, com $R = ph$, também serão estudados. A Figura 12 ilustra as posições de substituintes, R_1 , no ácido benzóico e na sua base conjugada.

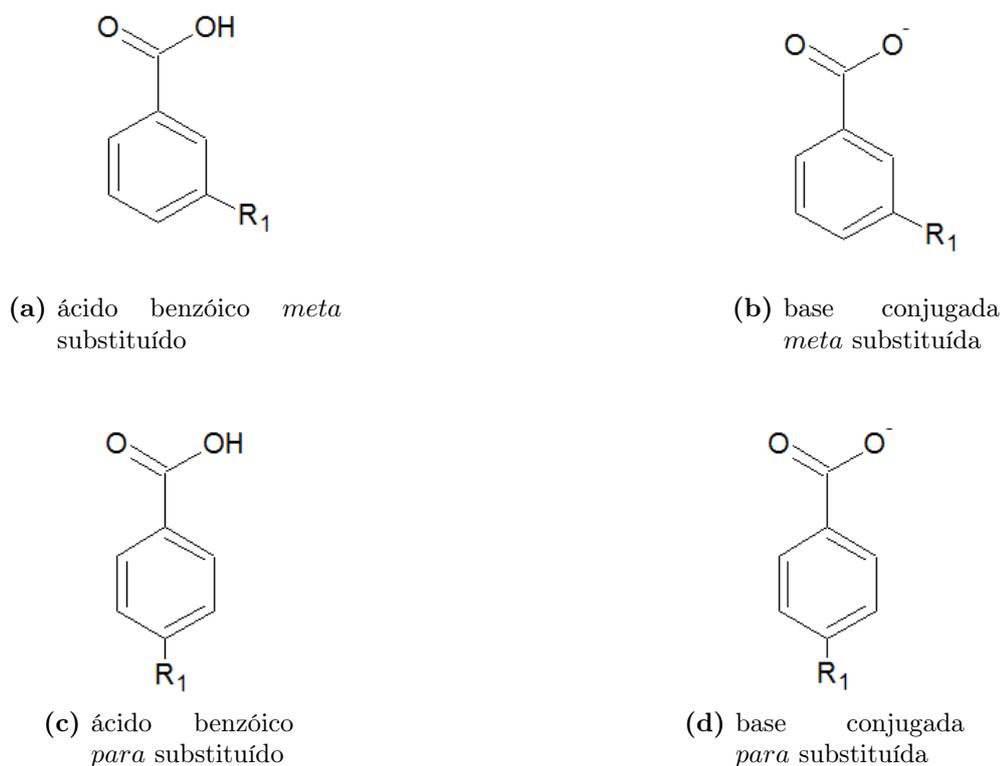


Figura 12: Posição de substituintes na posição: (a) *meta* do ácido benzóico, (b) *meta* da base conjugada, (c) *para* do ácido benzóico e (d) *para* da base conjugada.

6.2.1 pK_a e I_{OH}

Diversos substituintes, mostrados na Tabela 7, foram inseridos na posição *meta* e *para* dos ácidos carboxílicos, Figuras 12a e 12c, e calculados o índice de ligação de dois centros da ligação OH da hidroxila do grupo carboxila, I_{OH} . Os resultados, expostos na Tabela 8, imediatamente evidenciam um maior valor quando usada a matriz de Löwdin (**L**), da ordem de 0,10, exceto para a base STO-3G, que é da ordem de 0,04. Nota-se também que com o aumento da função de base, I_{OH} diminui. Ainda, quando

acrescentada funções de polarização em átomos pesados,^{xxxvi} I_{OH} diminui ligeiramente, em torno de 0,02.

Tabela 7: pK_a de ácidos benzóicos com substituintes, R_1 , na posição *meta* e na posição *para* de acordo com a Figura 12.²

<i>meta</i>	pK_a ²	<i>para</i>	pK_a ²
H	4,19		
F	3,87	F	4,14
Cl	3,83	Cl	3,98
Br	3,81	Br	3,97
CN	3,60	CN	3,55
CH ₃	4,27	CH ₃	4,37
OCH ₃	4,09	OCH ₃	4,47
OH	4,08	OH	4,57
NO ₂	3,49	NO ₂	3,43

Pelo gráfico na Figura 13, o pK_a apresenta ótima correlação com I_{OH} , $r^2 = 0,9428$. Perceba que uma pequena variação em I_{OH} acarreta grandes mudanças no pK_a . Outrossim, a correlação com os substituintes *meta* ($r^2 = 0,9519$) e *para* ($r^2 = 0,9617$) são similares, com uma tênue melhora para o último. Malgrado somente discorrido especificamente o emprego da função de base STO-3G e da matriz de Mulliken (**DS**), toda a análise é semelhante para outras funções de bases e para a matriz de Löwdin (**L**). De fato, $0,92 < r^2 < 0,97$, variando as funções de base e a matriz de população. Essa análise indica que o valor de I_{OH} é um bom indicativo de acidez mesmo usando uma função de base pequena como a STO-3G.

Os ácidos carboxílicos foram examinados da mesma maneira. A série de substituintes, R , de acordo com a Figura 9, estão listados na Tabela 9.

Novamente, o mesmo padrão dos valores de I_{OH} dos ácidos benzóicos, com respeito às funções de bases e as matrizes **DS** e **L**, emerge para os ácidos carboxílicos. Porém, estes sofrem uma variação maior no pK_a e, como resultado, I_{OH} acompanha essa variação. De fato, o efeito de campo, por ser uma interação eletrostática e depender da distância, é mais pronunciado em ácidos carboxílicos pois os substituintes estão mais próximos do grupo carboxila.

Os dados que apresentaram a melhor correlação linear, $r^2 = 0,8970$, foram com a matriz de Löwdin e função de base 6-311G*, como mostrado na Figura 14. Contrariamente aos ácidos benzóicos, constata-se que I_{OH} para os ácidos carboxílicos é mais sensível à função de base. No entanto, a utilização de bases maiores e polarizadas não acarretam um aumento na qualidade da correlação, como se observa para

^{xxxvi} Átomos com número atômico maior do que 4, i.e., maior que o átomo de berílio.

Tabela 8: Índice de ligação para a ligação OH da carboxila, I_{OH} , em ácidos benzóicos substituídos, R_1 , nas posições *meta* e *para* utilizando a matriz de Mulliken (**DS**) e a matriz de Löwdin (**L**) nas bases STO-3G, 3-21G e 6-311G*. O coeficiente de correlação, r^2 , situa-se na última linha.

		STO-3G		3-21G		6-311G*	
		DS	L	DS	L	DS	L
	R_1						
<i>meta</i>	H	0,9193	0,9542	0,7815	0,8919	0,7665	0,8724
	F	0,9183	0,9537	0,7789	0,8903	0,7637	0,8710
	Cl	0,9173	0,9531	0,7786	0,8901	0,7637	0,8708
	Br	0,9177	0,9533	0,7788	0,8901	0,7631	0,8705
	CN	0,9166	0,9528	0,7767	0,8890	0,7605	0,8692
	CH ₃	0,9195	0,9543	0,7818	0,8921	0,7669	0,8727
	OCH ₃	0,9191	0,9541	0,7813	0,8916	0,7668	0,8722
	OH	0,9193	0,9543	0,7805	0,8916	0,7653	0,8723
	NO ₂	0,9160	0,9524	0,7756	0,8882	0,7598	0,8686
	<i>para</i>	F	0,9190	0,9541	0,7798	0,8910	0,7648
Cl		0,9176	0,9533	0,7790	0,8905	0,7641	0,8712
Br		0,9182	0,9537	0,7795	0,8908	0,7641	0,8711
CN		0,9168	0,9529	0,7773	0,8893	0,7614	0,8695
CH ₃		0,9198	0,9545	0,7822	0,8924	0,7674	0,8730
OCH ₃		0,9203	0,9549	0,7824	0,8927	0,7680	0,8734
OH		0,9202	0,9548	0,7819	0,8925	0,7673	0,8733
NO ₂		0,9162	0,9525	0,7759	0,8885	0,7586	0,8689
r^2		0,9428	0,9422	0,9210	0,9542	0,9189	0,9609

Tabela 9: pK_a de ácidos carboxílicos com substituintes R .²

R	pK_a ²	R	pK_a ²
CH ₃	4,76	CH ₂ Br	2,90
CH ₂ CH ₃	4,87	CBr ₃	0,66
CH ₂ F	2,58	CH ₂ CN	2,43
CHF ₂	1,24	CH ₂ NO ₂	1,68
CF ₃	0,23	CH ₂ OH	3,89
CH ₂ Cl	2,86	CH ₂ OMe	3,50
CHCl ₂	1,29	C(CH) ₃	5,05
CCl ₃	0,63		

Tabela 10: Índice de ligação para a ligação OH da carboxila, I_{OH} , em ácidos carboxílicos substituídos, R , utilizando a matriz de Mulliken (**DS**) e a matriz de Löwdin (**L**) nas bases STO-3G, 3-21G e 6-311G*. O coeficiente de correlação, r^2 , situa-se na última linha.

R	STO-3G		3-21G		6-311G*	
	DS	L	DS	L	DS	L
CH ₃	0,9200	0,9545	0,7873	0,8952	0,7697	0,8750
CH ₂ F	0,9180	0,9534	0,7792	0,8905	0,7588	0,8699
CHF ₂	0,9140	0,9509	0,7737	0,8862	0,7551	0,8660
CF ₃	0,9097	0,9481	0,7675	0,8817	0,7512	0,8621
CH ₂ Cl	0,9138	0,9511	0,7791	0,8903	0,7620	0,8700
CHCl ₂	0,9104	0,9487	0,7724	0,8867	0,7545	0,8662
CCl ₃	0,9034	0,9443	0,7658	0,8817	0,7519	0,8616
CH ₂ Br	0,9157	0,9522	0,7808	0,8915	0,7626	0,8706
CHBr ₂	0,9081	0,9471	0,7706	0,8847	0,7538	0,8628
CBr ₃	0,9149	0,9516	0,7753	0,8887	0,7570	0,8681
CH ₂ CN	0,9115	0,9497	0,7736	0,8867	0,7560	0,8660
CH ₂ NO ₂	0,9154	0,9518	0,7775	0,8901	0,7591	0,8702
CH ₂ OH	0,9141	0,9517	0,7831	0,8926	0,7730	0,8746
CH ₂ OMe	0,9199	0,9543	0,7860	0,8939	0,7707	0,8737
C(CH) ₃	0,9201	0,9531	0,7858	0,8933	0,7694	0,8744
r^2	0,7819	0,7662	0,8934	0,8905	0,8647	0,8970

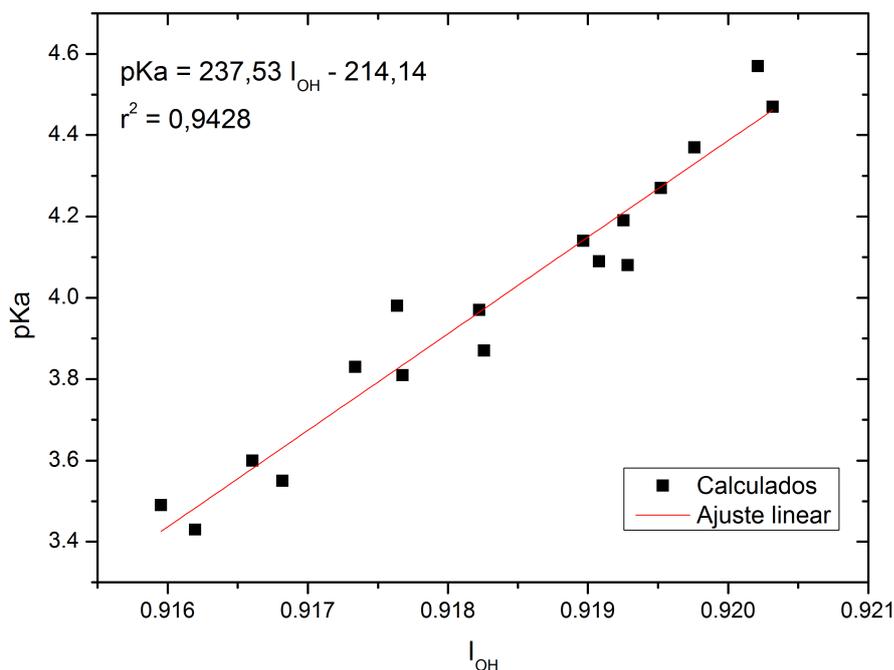


Figura 13: Gráfico da relação entre pK_a e I_{OH} para ácidos benzóicos substituídos, usando a matriz **DS** e base STO-3G.

3-21G ($r^2 = 0,8934$ e $r^2 = 0,8905$) e 6-311G* ($r^2 = 0,8647$ e $r^2 = 0,8970$). O motivo de o ácido dibromoacético não constar nas tabelas e nos gráficos é a sua ausência na referência padrão utilizada neste texto.² No entanto, seu pK_a é encontrado como sendo 1,47.¹⁰³ A média das interpolações para os valores da Tabela 10 prediz um bom resultado, $pK_a = 1,95$.

6.2.2 pK_a e I_{OCO^-}

O passo seguinte é analisar o efeito de substituintes na estabilidade da base conjugada. Em especial, os três centros do grupo carboxilato, Figura 11. Para tanto, examinar-se-á a variação no índice de ligação do grupo carboxilato, I_{OCO^-} . O estudo do grupo OCO^- como uma ligação de três centros e quatro elétrons (3c-4e) é plenamente justificado. Em concordância com o explicado na seção 4.2.3, as ligações do tipo 3c-4e são comumente lineares, carregadas negativamente, I_{AB} e I_{AC} em torno de 0,5 e 0,25, respectivamente, e I_{ABC} negativo e por volta de $-0,25$.^{48,62} Por sua vez, o grupo carboxilato é angular e $I_{AB} \equiv I_{CO} \approx 1,5$, intermediária entre uma ligação dupla e simples, respaldando a estrutura de ressonância. A base 6-31G superestima I_{CO} em 0,2. O efeito global da inserção de substituintes é facilmente entendido considerando-se

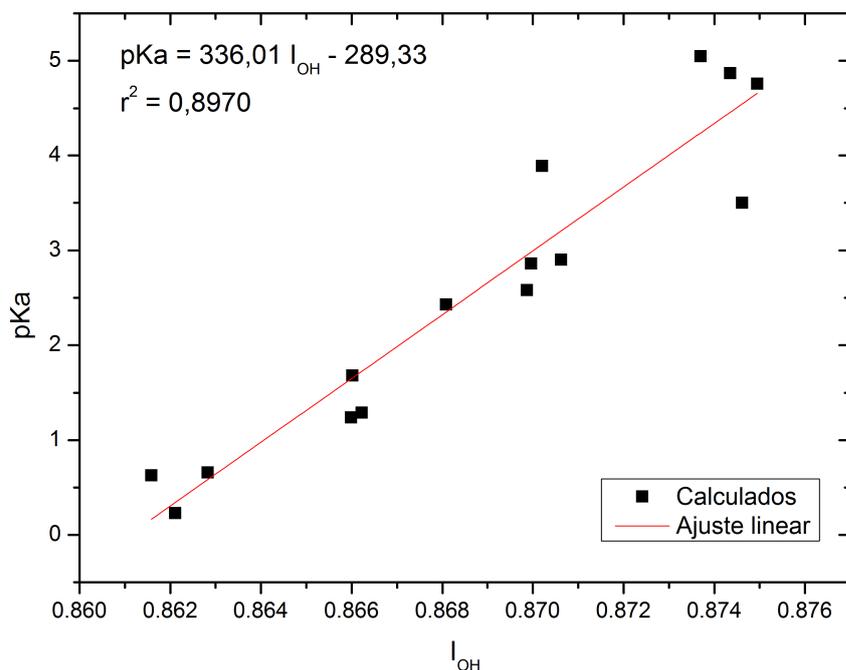


Figura 14: Gráfico da relação entre pK_a e I_{OH} para ácidos carboxílicos substituídos, usando a matriz **L** e base 6-311G*.

a série de moléculas: acetato, fluoroacetato, difluoroacetato e trifluoroacetato. Todas são ilustradas na Figura 15.

A fim de tornar claro, é interessante analisar os dois casos extremos comparando a molécula de acetato e trifluoroacetato, mostradas na Tabela 11. Os átomos de fluor retiram densidade eletrônica dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato, observado pela mudança de carga de $-0,71$ para $-0,65$.^{xxxvii} Porém, o carbono do grupo carboxilato, C_1 , torna-se menos positivo, i.e., qualitativamente mais negativo. Consequentemente, a distância da ligação entre C_1 e O, $d(C_1-O)$, diminui de 1,25 para 1,24, acompanhado por um aumento de I_{C_1O} , 1,76 para 1,81. Para compensar a aproximação dos oxigênios, estes se distanciam e a sua distância e o ângulo OCO aumentam, como pode ser percebido pela Figura 15 e pela Tabela 11. Ou seja, a ligação OCO tende à linearização, assemelhando-se aos sistemas da seção 4.2.3. No entanto, nota-se que o índice de ligação entre os oxigênios, I_{OO} , aumenta, indicando uma maior interação. Isso é possível pela maior participação do átomo central, C_1 , mais negativo, estabilizando o grupo carboxilato e toda a molécula. O efeito é a estabilização da base conjugada

^{xxxvii} As cargas de Löwdin e CHELPG proporcionaram o mesmo resultado qualitativo, mas com valores numéricos distintos.

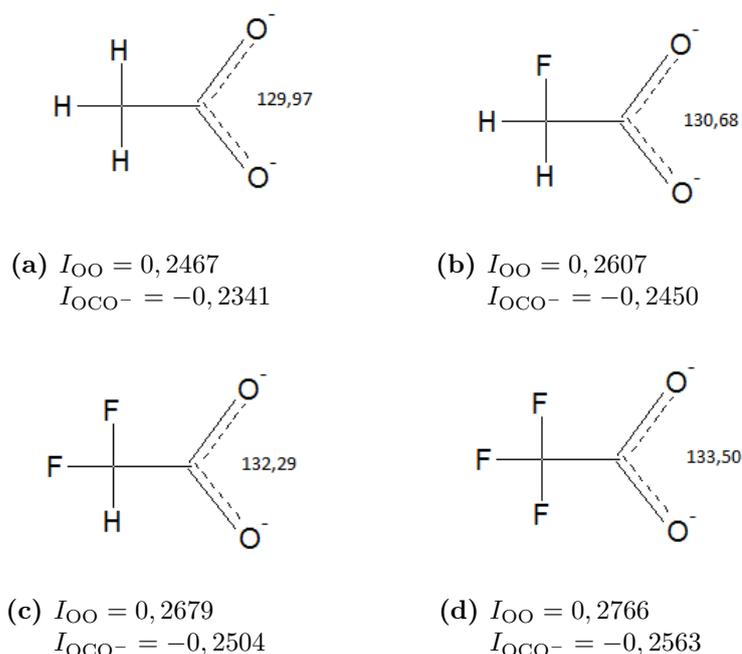


Figura 15: Moléculas de: (a) acetato, (b) fluoroacetato, (c) difluoroacetato, (d) trifluoroacetato e seus respectivos ângulos da ligação OCO do grupo carboxilato e índices de ligação I_{OO} e I_{OCO^-} . Função de base 6-31G e matriz de Löwdin (**L**).

pela diminuição de energia, aumentando a acidez.^{xxxviii} Essa análise pode ser resumida utilizando o índice de ligação de três centros, I_{OCO^-} . Com a inserção de substituintes eletronegativos, I_{OCO^-} diminui de $-0,23$ para $-0,26$, i.e., torna-se mais negativo.

A Tabela 12 contém os valores calculados para os substituintes, R . Percebe-se que a função de base STO-3G reproduz resultados parecidos para as matrizes **DS** e **L**, porém com uma pequena melhora na correlação para a última. A dependência do índice de ligação com as funções de base está intrinsecamente relacionada com a análise populacional de Mulliken e Löwdin, o que significa que os valores não convergem para um número definido com o aumento da base - ou até mesmo um aumento de qualidade como indica a seção 4.2.1. A Figura 16 mostra o gráfico com o maior coeficiente de correlação entre pK_a e I_{OCO^-} das bases conjugadas de ácidos carboxílicos substituídos. Novamente, um aumento da função de base não significa melhora na correlação, da mesma forma para o índice I_{OH} . Em especial, nota-se uma péssima correlação com a base 3-21G, $r^2 = 0,5926$ e $r^2 = 0,7335$. Ressalta-se que os valores estão sistematicamente em torno de $-0,25$ para as típicas ligações de 3c-4e, exceto para a base STO-3G. Porém, o menor número de aproximadamente $-0,3$ está mais próximo de cálculos utilizando a teoria de Hückel estendida.⁷⁰ Novamente, a média das interpolações para os

^{xxxviii}Frequentemente, em livros texto, considera-se somente a diminuição da repulsão eletrônica para o aumento de acidez entre o ácido acético e o ácido trifluoroacético.

Tabela 11: Comparação entre as moléculas de acetato e trifluoroacetato utilizando ângulos, distâncias de ligação em ângstrom, cargas de Mulliken e índices de ligação. Função de base 6-31G.

	$\text{H}_3\text{C}_2-\text{C}_1\text{OO}^-$	$\text{F}_3\text{C}_2-\text{C}_1\text{OO}^-$
$\theta(\text{OCO})$	129,97	133,50
$d(\text{C}_1-\text{O})$	1,25	1,24
$d(\text{O}-\text{O})$	2,26	2,27
carga(C_1)	0,64	0,58
carga(O)	-0,71	-0,65
$I_{\text{C}_1\text{O}}$	1,76	1,81
I_{OO}	0,25	0,28
I_{OCO^-}	-0,23	-0,26

valores da Tabela 12 prediz o pK_a do ácido dibromoacético como sendo 1,85. Resultado um pouco melhor do que para I_{OH} e mais próximo de seu valor experimental de 1,47.¹⁰³

Ademais, a adição de funções polarizadas aumenta I_{OCO^-} consideravelmente, como se verifica na Tabela 13. Nesse caso, não se observa nenhuma correlação, conforme mostrado no gráfico da Figura 17.

A investigação de I_{OCO^-} para ácidos benzóicos segue a mesma metodologia dos ácidos carboxílicos, com os valores de I_{OCO^-} listados na Tabela 14. De maneira geral, a correlação linear é menor comparado aos ácidos carboxílicos, tendo um máximo de r^2 igual a 0,9189 para a função de base STO-3G e matriz de Löwdin, mostrada no gráfico da Figura 18. O acréscimo de funções polarizadas diminui os valores de I_{OCO^-} e piorou a correlação ($r^2 = 0,6086$). Contudo, não tão ruim quanto para as bases de ácidos carboxílicos, pois ainda exhibe um padrão linear, como exposto no gráfico da Figura 19.

Tabela 12: Índice de ligação para a ligação OCO^- do carboxilato, I_{OCO^-} , em ácidos carboxílicos substituídos, R , utilizando a matriz de Mulliken (**DS**) e a matriz de Löwdin (**L**) nas bases STO-3G, 3-21G e 6-311G. O coeficiente de correlação, r^2 , situa-se na última linha.

R	STO-3G		3-21G		6-311G	
	DS	L	DS	L	DS	L
CH_3	-0,3044	-0,3050	-0,2521	-0,2814	-0,2531	-0,2341
CH_2F	-0,3099	-0,3106	-0,2588	-0,2918	-0,2605	-0,2450
CHF_2	-0,3138	-0,3146	-0,2614	-0,2964	-0,2658	-0,2504
CF_3	-0,3170	-0,3180	-0,2634	-0,3011	-0,2688	-0,2563
CH_2Cl	-0,3088	-0,3098	-0,2482	-0,2846	-0,2533	-0,2395
CHCl_2	-0,3129	-0,3142	-0,2586	-0,2912	-0,2651	-0,2469
CCl_3	-0,3147	-0,3177	-0,2560	-0,2906	-0,2656	-0,2481
CH_2Br	-0,3088	-0,3099	-0,2558	-0,2883	-0,2603	-0,2431
CBr_3	-0,3123	-0,3152	-0,2559	-0,2885	-0,2654	-0,2463
CH_2CN	-0,3065	-0,3084	-0,2477	-0,2841	-0,2551	-0,2397
CH_2NO_2	-0,3086	-0,3106	-0,2539	-0,2870	-0,2581	-0,2426
CH_2OH	-0,3069	-0,3076	-0,2471	-0,2837	-0,2493	-0,2371
CH_2OMe	-0,3074	-0,3082	-0,2475	-0,2847	-0,2500	-0,2382
$\text{C}(\text{CH})_3$	-0,3010	-0,3019	-0,2437	-0,2722	-0,2435	-0,2248
CH_2CH_3	-0,3040	-0,3040	-0,2780	-0,2780	-0,2307	-0,2307
r^2	0,8700	0,9393	0,5926	0,7335	0,8415	0,8645

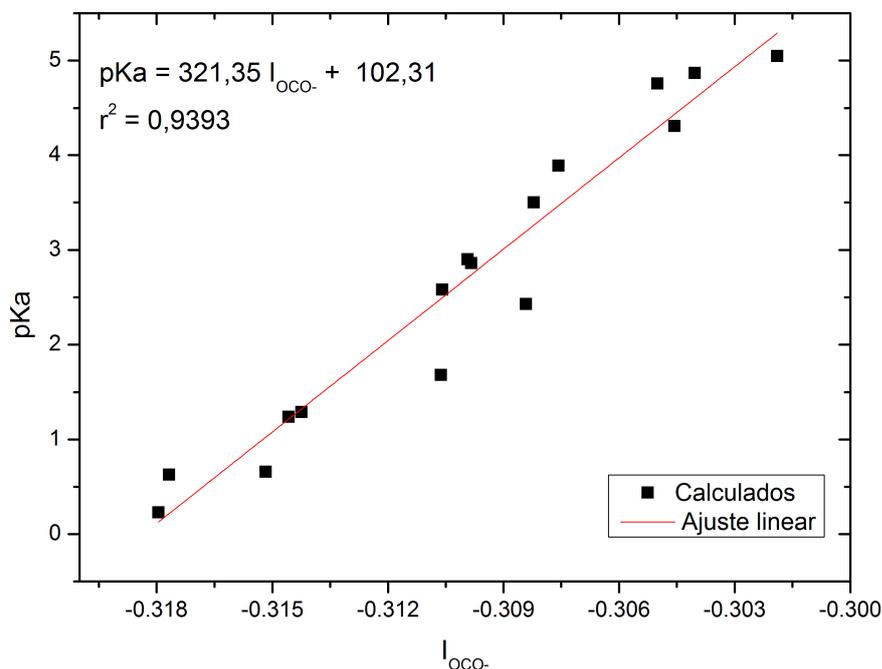


Figura 16: Gráfico da relação entre pK_a e I_{OCO^-} para bases conjugadas de ácidos carboxílicos substituídos, usando a matriz **L** e base STO-3G.

Tabela 13: Índice de ligação para a ligação OCO^- do carboxilato, I_{OCO^-} , em ácidos carboxílicos substituídos, R , utilizando a matriz de Mulliken (**DS**) e a matriz de Löwdin (**L**) na base 6-311G*.

R	6-311G*	
	DS	L
CH ₃	-0,1714	-0,1047
CH ₂ F	-0,1756	-0,1107
CHF ₂	-0,1755	-0,1096
CF ₃	-0,1755	-0,1104
CH ₂ Cl	-0,1665	-0,1027
CHCl ₂	-0,1739	-0,1056
CCl ₃	-0,1718	-0,1019
CH ₂ Br	-0,1741	-0,1076
CBr ₃	-0,1722	-0,1006
CH ₂ CN	-0,1680	-0,1028
CH ₂ NO ₂	-0,1685	-0,1017
CH ₂ OH	-0,1654	-0,1035
CH ₂ OMe	-0,1655	-0,1036
C(CH ₃) ₃	-0,1647	-0,1012

Tabela 14: Índice de ligação para a ligação OCO da carboxila, I_{OH} , em ácidos benzóicos substituídos, R_1 , nas posições *meta* e *para* utilizando a matriz de Mulliken (**DS**) e a matriz de Löwdin (**L**) nas bases STO-3G, 3-21G e 6-311G. O coeficiente de correlação, r^2 , situa-se na última linha.

		STO-3G		3-21G		6-311G	
	R_1	DS	L	DS	L	DS	L
<i>meta</i>	H	-0,3060	-0,3060	-0,2402	-0,2766	-0,2497	-0,2312
	F	-0,3062	-0,3071	-0,2420	-0,2784	-0,2519	-0,2333
	Cl	-0,3066	-0,3075	-0,2417	-0,2783	-0,2518	-0,2334
	Br	-0,3064	-0,3074	-0,2416	-0,2782	-0,2518	-0,2333
	CN	-0,3066	-0,3075	-0,2417	-0,2785	-0,2520	-0,2336
	CH ₃	-0,3051	-0,3059	-0,2402	-0,2766	-0,2497	-0,2312
	OCH ₃	-0,3059	-0,3067	-0,2416	-0,2780	-0,2515	-0,2327
	OH	-0,3057	-0,3065	-0,2411	-0,2775	-0,2504	-0,2322
	NO ₂	-0,3071	-0,3080	-0,2421	-0,2788	-0,2526	-0,2340
	<i>para</i>	F	-0,3050	-0,3058	-0,2398	-0,2763	-0,2498
Cl		-0,3066	-0,3074	-0,2415	-0,2781	-0,2515	-0,2329
Br		-0,3062	-0,3071	-0,2415	-0,2780	-0,2517	-0,2331
CN		-0,3076	-0,3085	-0,2437	-0,2803	-0,2542	-0,2355
CH ₃		-0,3051	-0,3059	-0,2397	-0,2762	-0,2490	-0,2304
OCH ₃		-0,3044	-0,3052	-0,2385	-0,2750	-0,2480	-0,2294
OH		-0,3043	-0,3051	-0,2382	-0,2747	-0,2478	-0,2293
NO ₂		-0,3080	-0,3089	-0,2450	-0,2816	-0,2561	-0,2373
		r^2	0,8932	0,9189	0,8249	0,8594	0,8653

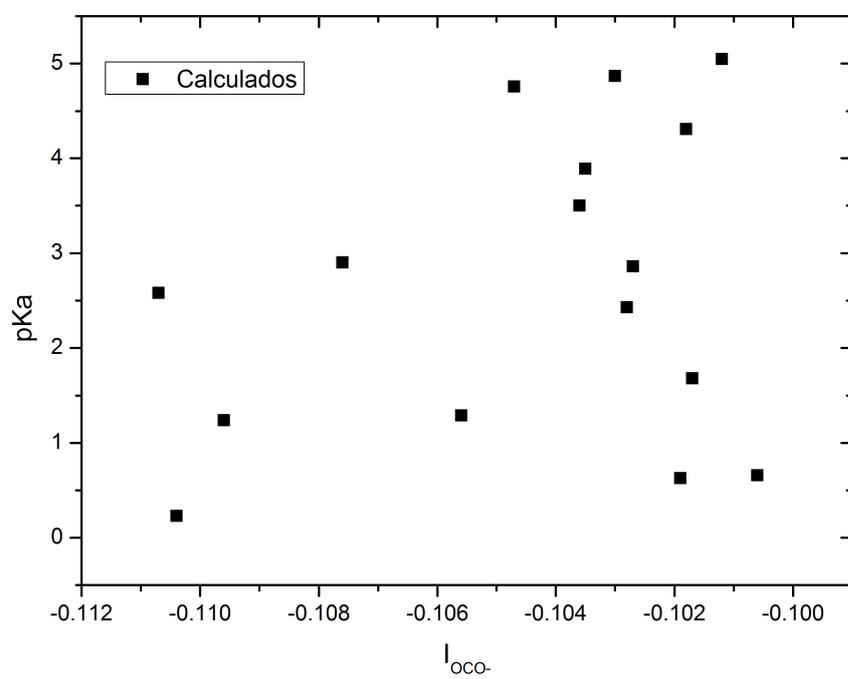


Figura 17: Gráfico da relação entre pK_a e I_{OCO^-} para bases conjugadas de ácidos carboxílicos substituídos, usando a matriz \mathbf{L} e base 6-311G*.

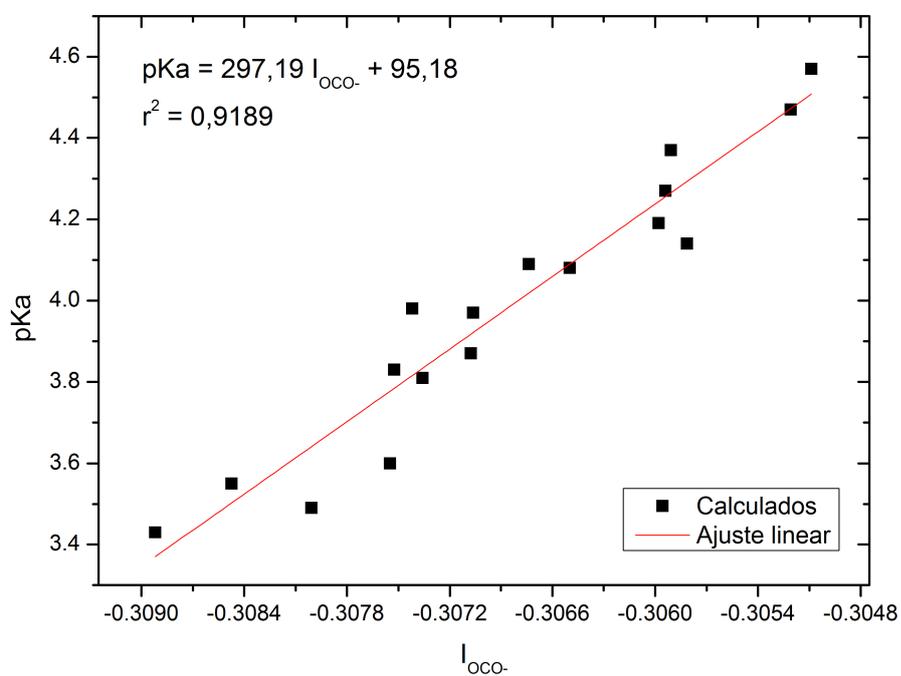


Figura 18: Gráfico da relação entre pK_a e I_{OCO-} para bases conjugadas de ácidos benzóicos substituídos, usando a matriz \mathbf{L} e base STO-3G.

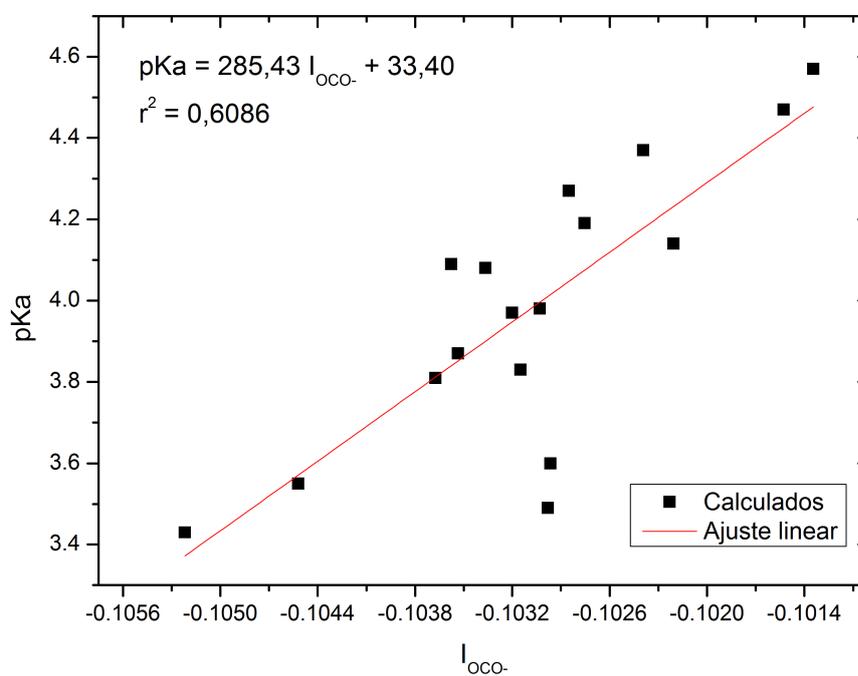


Figura 19: Gráfico da relação entre pK_a e I_{OCO^-} para bases conjugadas de ácidos benzóicos substituídos, usando a matriz \mathbf{L} e base 6-311G*.

7 Conclusões

Neste texto foi apresentado a teoria do índice de ligação e sua conexão com o pK_a , uma quantidade muito utilizada por químicos. Os índices de ligação mostraram ser úteis na análise de estruturas, reatividade e estabilidade dos centros carboxilatos e hidroxila em ácidos carboxílicos e benzóicos.

Em especial, foi mostrado uma boa correlação entre o índice de ligação de dois centros da hidroxila, I_{OH} , quando inseridos substituintes nas posições *meta* e *para* em ácidos benzóicos. Para a base 6-311G* e matriz de Löwdin (**L**), $r^2 = 0,9609$. Porém, os resultados foram consistentes e com o coeficiente de correlação maior do que 0,92 independente da base ou da matriz de população. Mesmo uma função de base pequena, como a STO-3G, é possível analisar a estabilidade relativa de ácidos benzóicos. Os valores de I_{OH} estão entre 0,75 e 0,95. Ácidos carboxílicos também apresentaram boa correlação com I_{OH} , embora um pouco menor do que para os ácidos carboxílicos. Novamente, a função de base 6-311G* e matriz de Löwdin (**L**) produziu o melhor resultado, com $r^2 = 0.8970$. No entanto, a base STO-3G não apresentou comportamento semelhante aos ácido benzóicos, com r^2 em torno de 0,77. A análise de I_{OH} sugere que o uso de funções polarizadas não deturpa o caráter local do índice de ligação e a escolha da matriz de população é irrelevante para estudar estabilidade relativa de ácidos benzóicos ou carboxílicos.

O estudo pioneiro do centro carboxilato como uma ligação de três centros e quatro elétrons (3c-4e) na análise de estabilidade de bases conjugadas de ácidos carboxílicos e benzóicos mostrou boa correlação com o pK_a . Para bases conjugadas de ácidos carboxílicos, função de base STO-3G e matriz de Löwdin (**L**), $r^2 = 0,9393$. Somente a função de base 3-21G produziu correlação aquém do restante das bases. Os valores de I_{OCO^-} são negativos e em torno de $-0,25$. O uso de funções polarizadas nas funções de base não é recomendado, pois I_{OCO^-} não revela padrão algum com a inserção de substituintes e não proporciona uma análise qualitativa confiável em relação a acidez relativa. As bases conjugadas de ácidos benzóicos são menos sensíveis às alterações de funções de base e produziram resultados comparáveis, todos em torno de uma boa correlação de $r^2 = 0,88$. Apesar de obter um padrão linear quando usada a base 6-311G*, a correlação linear foi muito pequena, $r^2 = 0,6086$. A interpolação para o índice I_{OCO^-} do ácido dibromoacético superestimou o pK_a em 0,38, i.e., 1,85 frente ao valor experimental de 1,47.¹⁰³

Referências

1. III, R. D. J.; *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101*; 2010. <http://cccbdb.nist.gov/>.
2. Rappoport, Z. *CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3rd ed.; CRC Press, Inc.: Florida, USA, 1967.
3. Boicichio, R. C.; Ponec, R.; Uhlík, F. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 5363–5368.
4. Cook, D. B. *Quantum Chemistry: A Unified Approach*, 1st ed.; Imperial College Press: Singapore, 2008.
5. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Singapore, 2007.
6. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, 1st ed.; Oxford University Press: Oxford, 1994.
7. Bader, R. F. W. *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 893–928.
8. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 361–373.
9. Löwdin, P.-O. *Linear Algebra for Quantum Theory*, 1st ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA, 1998.
10. Mulliken, R. S. *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 1833–1840.
11. Mulliken, R. S. *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 1841–1846.
12. Mulliken, R. S. *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 2338–2342.
13. Mulliken, R. S. *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 2343–2346.
14. Ponec, R.; Strnad, M. *International Journal of Quantum Chemistry* **1994**, *50*, 43–53.
15. Reiher, M.; Hess, B. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* **2000**, *1*, 451–477.
16. Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen der Physik* **1927**, *389*, 457–484.
17. Born, M.; Huang, K. *Oxford University Press* **1954**, *389*, 406–407.
18. Jensen, P.; Bunker, P. R. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd ed.; Nrc Pubns, 1998.
19. Stewart, J. *Cálculo*, 4th ed.; Thomson: São Paulo, Brasil, 2005; Vol. 2.
20. Bethe, H. A.; Jackiw, R. *Intermediate Quantum Chemistry*, 3rd ed.; Westview Press, 1997.

21. Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 339–348.
22. Pilar, F. L. *Elementary Quantum Chemistry*, 2nd ed.; Dover: Mineola, New York, 1990.
23. Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1929**, *25*, 225–236.
24. Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*, 426–437.
25. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 2nd ed.; Dover: Mineola, New York, 1989.
26. Cook, D. B. *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, 2nd ed.; Dover: Mineola, New York, 2005.
27. Roothaan, C. C. J. *Reviews of Modern Physics* **1951**, *23*, 69–89.
28. Hall, G. G. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1951**, *205*, 541–552.
29. Simons, J.; Nichols, J. *Quantum Mechanics in Chemistry*, 1st ed.; Oxford University Press, 1970.
30. Parr, R. G.; Young, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1st ed.; Oxford University Press: New York, New York, 1989.
31. Mayer, I. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1992**, *255*, 1 – 7.
32. Coulson, C. A. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1939**, *169*, 413–428.
33. Arfken, G. B.; Weber, H. J. *Mathematical Methods for Physicists*, sixth ed.; Elsevier Inc.: San Diego, USA, 2005.
34. Löwdin, P.-O. *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*, 365–375.
35. Löwdin, P.-O. *Advances in Quantum Chemistry* **1970**, *5*, 185–199.
36. Mayer, I. *Chemical Physics Letters* **2004**, *393*, 209 – 212.
37. Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083 – 1096.
38. Pople, J. A.; Segal, G. A. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, S136–S151.
39. Hoffmann, R. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 1397–1412.
40. Giambiagi, M.; de Giambiagi, M. S.; Grepel, D. R.; Heymann, C. D. *Journal de Chimie Physique* **1975**, *72*, 15.
41. Mayer, I. *Chemical Physics Letters* **1983**, *97*, 270 – 274.

42. Giambiagi, M.; Giambiagi, M. S.; Mundim, K. C. *Structural Chemistry* **1990**, *1*, 423–427.
43. Sannigrahi, A. B.; Kar, T. *Chemical Physics Letters* **1990**, *173*, 569 – 572.
44. Bochicchio, R. C.; Ponec, R.; Lain, L.; Torre, A. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 7176–7180.
45. Natiello, M. A.; Medrano, J. A. *Chemical Physics Letters* **1984**, *105*, 180 – 182.
46. Mayer, I. *Chemical Physics Letters* **1984**, *110*, 440 – 444.
47. Mayer, I. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1989**, *186*, 43 – 52.
48. Sannigrahi, A. B.; Kar, T. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2000**, *496*, 1 – 17.
49. Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 939–947.
50. Giambiagi, M.; de Giambiagi, M. S.; dos Santos Silva, C. D.; de Figueiredo, A. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3381–3392.
51. Ponec, R.; Bultinck, P.; Saliner, A. G. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 6606–6609.
52. Roy, D.; Bultinck, P.; Subramanian, V.; Chattaraj, P. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2008**, *854*, 35 – 39.
53. Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 2657–2664.
54. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 2769–2773.
55. Pietro, W. J.; Levi, B. A.; Hehre, W. J.; Stewart, R. F. *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 2225–2229.
56. Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 2797–2803.
57. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 2257–2261.
58. Dill, J. D.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *62*, 2921–2923.
59. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 3654–3665.
60. Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blaudeau, J.-P.; Davis, N. E.; Robert C. Binning, J.; Radom, L. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 6104–6113.
61. Thom H. Dunning, J. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007–1023.

62. Ponec, R.; Mayer, I. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 1738–1741.
63. Sannigrahi, A.; Nandi, P. *Chemical Physics Letters* **1992**, *188*, 575 – 583.
64. Novoa, J. J.; Mota, F.; Alvarez, S. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 6561–6566.
65. Pimentel, G. C. *The Journal of Chemical Physics* **1951**, *19*, 446–448.
66. Rundle, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 112–113.
67. Kar, T.; Marcos, E. S. *Chemical Physics Letters* **1992**, *192*, 14 – 20.
68. Sun, X. *The Chemical Educator* **2002**, *7*, 261–264.
69. Bhattacharjee, S.; Kar, T.; Sannigrahi, A. *Indian Journal of Chemistry* **1985**, *24A*, 173–175.
70. de Giambiagi, M. S.; Giambiagi, M.; de Souza Fortes, M. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1997**, *391*, 141 – 150.
71. Armstrong, D. R.; Perkins, P. G.; Stewart, J. J. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2273–2277.
72. Ponec, R.; Roithov, J.; Sannigrahi, A. B.; Lain, L.; Torre, A.; Bochicchio, R. C. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2000**, *505*, 283 – 288.
73. Janssen, C. L.; Nielsen, I. B.; Leininger, M. L.; Valeev, E. F.; Kenny, J. P.; Seidl, E. T.; *The Massively Parallel Quantum Chemistry Program (MPQC)*; Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA; 2008; Modified by Wang, R. B.; Faria, J. R. Q., Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
74. Neese, F.; *ORCA - an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package*; 2008; University of Bonn.
75. Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 12974–12980.
76. Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.
77. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
78. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200–1211.
79. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623–11627.
80. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650–654.
81. Feller, D.; <https://bse.pnl.gov/bse/portal> accessed in june; 2011. <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.

82. Poater, J.; Duran, M.; Solá, M.; Silvi, B. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 3911–3947.
83. Kar, T.; Scheiner, S. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1996**, *370*, 45–49; cited By (since 1996) 8.
84. Allouche, A. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 174–182.
85. Lendvay, G. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 4422–4429.
86. Lendvay, G. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 6098–6104.
87. Ponec, R. *International Journal of Quantum Chemistry* **1997**, *62*, 171–176.
88. Pauling, L.; Brockway, L. O.; Beach, J. Y. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 2705–2709.
89. Paolini, J. P. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 1160–1163.
90. Lendvay, G. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2000**, *501-502*, 389 – 393.
91. Hollingsworth, C. A.; Seybold, P. G.; Hadad, C. M. *International Journal of Quantum Chemistry* **2002**, *90*, 1396–1403.
92. Hammett, L. P. *Journal of the American Chemical Society* **1937**, *59*, 96–103.
93. Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M. *Introduction to Organic Chemistry*, 4th ed.; Macmillan Publishing Company: New York, USA, 1992.
94. Taft, R. W.; Koppel, I. A.; Topsom, R. D.; Anvia, F. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 2047–2052.
95. Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanism and Structure*, sixth ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, USA, 2007.
96. Wiberg, K. B.; Ochterski, J.; Streitwieser, A. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 8291–8299.
97. Siggel, M. R.; Thomas, T. D. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 4360–4363.
98. Rablen, P. R. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 357–368.
99. Holt, J.; Karty, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 2797–2803; PMID: 12603169.
100. Silva, P. J. *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 914–916.
101. Havlas, Z.; Kovar, T.; Zahradnik, R. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 7243–7246.
102. Wiedmann, F. A.; Wesdemiotis, C. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 2481–2485.

103. *Hazardous Substances Data Bank*; 2011; Bethesda (MD): National Library of Medicine (US). <http://www.nlm.nih.gov/mesh/MBrowser.html>.