

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química – Departamento de Físico-Química

Projeto Final de Curso

*O Efeito Quanto-Mecânico de Interferência e a Natureza da
Ligação Química em Sistemas Conjugados*

Nome: Felipe Fantuzzi Soares

DRE: 105037134

Orientadores: Thiago Messias Cardozo & Marco Antônio Chaer Nascimento

Rio de Janeiro

Junho de 2011

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Marco Antônio Chaer Nascimento e Thiago Messias Cardozo, pelas inúmeras contribuições à minha formação acadêmica como professores, orientadores e amigos.

Aos Professores Alexandre Braga da Rocha e Pierre Mothé Esteves, pelas contribuições acadêmicas e amizade que demonstraram ao longo de todo o período de graduação.

A todos os Docentes da UFRJ, em especial aos Professores Marcio Contrucci Saraiva de Mattos, Simon John Garden, Graciela Arbilla de Klachquin, Edilson Clemente da Silva, Marcos Dias Pereira, Cássia Curan Turci e Heloisa Boechat Roberty.

Aos professores da IFRJ Hiram da Costa Araújo Silva, Silvio Soriano, José Carlos Marques Freitas, Marcos Tadeu Couto, Robério Fernandes de Oliveira, Carlos Alberto Picone e Paulo Chagas, pelos seus papéis fundamentais exercidos ao despertar meu amor pela química.

Aos amigos de graduação, em especial a Erick Libório, Carlos Eduardo de Moura, Francisco Senna, Ricardo Rodrigues, Rene Pfeifer, Laura Joana Lopes e Bia Fonseca por todo o apoio e amizade que forneceram durante todo o tempo.

Aos companheiros de laboratório Gabriel Freitas, Fabiana Lopes, Márcio Pereira, Rodrigo Bitzer, Alexander Martins e Juan Garrido pela amizade e por sempre manterem o ambiente agradável.

Aos amigos e companheiros de banda Gil Vasconcelos, Walter Campos e Rodolfo Iriarte, por sempre alegrarem meus dias e permitirem uma fuga a todos os problemas enfrentados.

À minha mãe, minha avó e meu irmão, por tudo que me ensinaram e por me incentivarem a seguir o caminho que escolhi.

À Susana Lorena, não só por quem ela é, mas por quem eu sou quando estou com ela.

RESUMO

A natureza da ligação química em dienos e polienos será analisada através do método *Generalized Product Function Energy Partitioning* (GPF-EP), que permite o cálculo da contribuição da interferência quanto-mecânica para a energia de uma maneira significativa e intuitiva. O método é aplicado para investigar as diferenças entre as ligações químicas de isômeros de hidrocarbonetos conjugados e não-conjugados e avaliar a contribuição dos componentes de energia para a estabilização das moléculas. É mostrado que, em todos os casos, a interferência quanto-mecânica tem o efeito de concentrar densidade eletrônica π entre os dois átomos de carbono diretamente envolvidos nas ligações (C-C) π . Para os isômeros conjugados, esse efeito é acompanhado por uma redução substancial de densidade eletrônica no espaço π da ligação (C-C) σ vizinha. Esse padrão também é observado em polienos maiores e leva à conclusão de que o conceito de deslocalização de ligação no espaço π não pode ser utilizado para explicar as diferenças na estabilidade termodinâmica e outras propriedades dos hidrocarbonetos conjugados em relação aos seus isômeros não-conjugados. Efeitos quase-clássicos, ao invés de covalentes, são os que contribuem para a estabilização extra de isômeros com ligações simples e duplas alternadas.

ABSTRACT

The nature of the chemical bond in dienes and polyenes is analyzed through the recently developed generalized product function energy partitioning (GPF-EP) method, which allows the calculation of the quantum mechanical interference contribution to the energy in a meaningful and intuitive fashion. The method is applied to investigate the differences between the chemical bonding in conjugate and non-conjugate hydrocarbon isomers and to evaluate the contribution from the energy partitioning components to the stabilization of the molecules. It is shown that in all cases quantum mechanical interference has the effect of concentrating π electron density between the two carbon atoms directly involved in the $(C-C)_{\pi}$ bonds. For the conjugate isomers, this effect is accompanied by a substantial reduction of electron density in the π space of the neighbor $(C-C)_{\sigma}$ bond. This pattern is also observed in larger polyenes and leads to the conclusion that the concept of bond delocalization in the π space cannot be used to explain the differences in the thermodynamic stability and other properties of the conjugate hydrocarbons relative to their non-conjugate counterparts. Quasi-classical effects, rather than covalent ones, contribute to the extra stabilization of the isomers with alternating single and double bonds.

ÍNDICE

1 – Introdução.....	10
1.1 – Objetivos.....	10
1.2 – Origens do Conceito de Ligação Química.....	10
1.3 – A Representação Quanto-Mecânica de Sistemas Polieletrônicos.....	12
1.3.1 – Simetrias do Hamiltoniano Polieletrônico.....	12
1.3.2 – O Spin Eletrônico e a Obtenção de Funções de Onda Polieletrônicas...14	
1.3.3 – Modelos de Partículas Independentes.....	16
1.4 – Métodos Modernos de Ligação de Valência.....	17
1.3.1 – O Modelo GVB.....	18
1.3.1 – O Modelo SC.....	19
1.5 – Funções Produto Generalizadas.....	21
1.6 – O Método CASSCF.....	22
1.6.1 – O Formalismo MCSCF.....	22
1.6.2 – A Aproximação CASSCF.....	24
 2 – O Tratamento Quanto-Mecânico de Sistemas Conjugados.....	26
2.1 – Sistemas Conjugados no modelo MO.....	26
2.2 – Sistemas Conjugados no modelo VB.....	27
 3 – A Natureza da Ligação Química.....	29
3.1 – A Interferência na Mecânica Quântica.....	29
3.2 – A Interferência e a Ligação Química na Molécula de H ₂	31

4 – Metodologia.....	36
4.1 – O Método GPF-EP.....	36
4.1.1 – Partição da Densidade.....	36
4.1.2 – Partição da Energia.....	38
4.2 – Detalhes Computacionais.....	40
5 – Resultados e Discussões.....	42
5.1 – A Natureza da Ligação Química em Dienos e Polienos.....	42
5.1.1 – Energia de Interferência em isômeros do trans-pentadieno.....	42
5.1.2 – Energia de Interferência em isômeros do trans-hexadieno.....	48
5.1.3 – Energia de Interferência no 1,4-ciclohexadieno.....	51
5.1.4 – Energia de Interferência em polienos.....	53
5.2 – Estabilidade Relativa de Isômeros Conjugados e Não-Conjugados.....	59
6 – Conclusões.....	63
7 – Apêndice.....	65
7.1 – Orbitais CASSCF dos polienos.....	65
7.1.1 – Hexatrieno.....	65
7.1.2 – Octatetraeno.....	66
7.2 – Orbitais SC dos dienos e polienos.....	67
7.2.1 – Dienos.....	67
7.2.2 – Polienos.....	71
8 – Referências.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estruturas de ressonância covalentes para o benzeno.....	28
Figura 3.1. Diagrama esquemático do experimento de difração de elétrons através de fenda dupla.....	29
Figura 3.2. Diagramas de Feynman de ordem-zero representando interação de dois elétrons com dois prótons em um MPI.....	30
Figura 5.1. Diagrama de contorno da densidade de interferência para o espaço π da molécula trans-1,3-pentadieno.....	47
Figura 5.2. Perfil de Energia de Interferência nas ligações (C-C) σ de isômeros do hexadieno...	48
Figura 5.3. Diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π das moléculas 1,3-hexadieno (A) e 2,4-hexadieno (B).....	51
Figura 5.4. Diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π da molécula 1,4-ciclohexadieno.....	53
Figura 5.5. Geometrias otimizadas para as moléculas 1,3,5-hexatrieno e 1,3,5,7-octatetraeno em níveis CASSCF(6,6)/cc-pVDZ e CASSCF(8,8)/cc-pVDZ, respectivamente. As distâncias de ligação estão em Å.....	54
Figura 5.6. Diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π da molécula 1,3,5-hexatrieno.....	57
Figura 5.7. Diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π da molécula 1,3,5,7-octatetraeno.....	58
Figura 5.8. Partição de energia para isômeros do tipo trans-hexadieno.....	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1. Contribuições de Energia de Interferência (kcal/mol) na molécula trans-1,3-pentadieno.....	43
Tabela 5.2. Contribuições de Energia de Interferência (kcal/mol) na molécula trans-1,4-pentadieno.....	44
Tabela 5.3. Contribuições da Energia de Interferência (kcal/mol) de cada par de orbital nas ligações π conjugadas da molécula trans-1,3-pentadieno.....	45
Tabela 5.4. Contribuições de Energia de Interferência (kcal/mol) de cada par de orbital nas ligações π da molécula trans-1,4-pentadieno.....	46
Tabela 5.5. Contribuições de Energia de Interferência (kcal/mol) de cada par de orbital nas ligações π conjugadas das moléculas 1,3 e 2,4-hexadieno.....	49
Tabela 5.6. Contribuições de Energia de Interferência (kcal/mol) de cada par de orbital nas ligações π das moléculas 1,4 e 1,5-hexadieno.....	50
Tabela 5.7. Partição da energia (hartree) do 1,4-ciclohexadieno em níveis GVB-PP e SCVB.....	52
Tabela 5.8. Contribuições de Energia de Interferência para cada par de orbital nas ligações π do 1,4-ciclohexadieno.....	52
Tabela 5.9. Contribuições de Energia de Interferência de cada par de orbital no espaço π do 1,3,5-hexatrieno.....	55
Tabela 5.10. Contribuições de Energia de Interferência de cada par de orbital no espaço π do all-trans 1,3,5,7-octatetraeno.....	56
Tabela 5.11. Energia de Interferência para ligações (C-C) σ e (C-C) π em função do comprimento de ligação na geometria de equilíbrio das moléculas de hexatrieno e octatetraeno.....	59

Tabela 5.12. Partição da energia (hartree) dos isômeros de pentadieno nos níveis GVB-PP e SCVB.....	61
Tabela 5.13. Partição da energia (hartree) dos isômeros de hexadieno.....	61
Tabela 7.1. Orbitais HF e CASSCF(6,6) do all-trans hexatrieno.....	65
Tabela 7.2. Orbitais HF e CASSCF(8,8) do all-trans octatetraeno.....	66
Tabela 7.3. Orbitais SC dos isômeros de trans-pentadieno.....	67
Tabela 7.4. Orbitais SC dos isômeros conjugados de trans-hexadieno.....	68
Tabela 7.5. Orbitais SC dos isômeros não-conjugados de trans-hexadieno.....	69
Tabela 7.6. Orbitais SC do 1,4-ciclohexadieno.....	70
Tabela 7.7. Orbitais SC das moléculas de all-trans hexatrieno e octatetraeno.....	71

1 – Introdução

1.1 – Objetivos

O objetivo deste trabalho é avaliar a natureza da ligação química em dienos e polienos através do cálculo da energia de interferência, utilizando o método *Generalized Product Function – Energy Partition* (GPF-EP). A relação entre a natureza da ligação química e o fenômeno quântico de interferência é discutida na seção 3 enquanto que o método GPF-EP é apresentado na seção 1.5

1.2 – Origens do Conceito de Ligação Química

O desenvolvimento da mecânica quântica a partir do século XX forneceu a base teórica necessária para a evolução da Química, antes uma ciência essencialmente empírica. Apesar de grandes avanços em relação à classificação e composição das substâncias até então conhecidas, a falta de um modelo para o átomo inviabilizava o desenvolvimento não-especulativo de uma química estrutural. De fato, até o final do século XIX a maioria dos químicos não acreditava na existência do átomo [1].

Apesar de toda a conjectura adversa, os primeiros trabalhos acerca da estrutura das substâncias químicas surgiram no século XIX. Em 1823, Liebig e Wohler mostraram que o cianato e o fulminato de prata, duas substâncias muito diferentes, apresentavam a mesma composição química [1]. O resultado ia contra a idéia de que cada substância química poderia ser representada por uma única fórmula. O mesmo foi observado por Berzelius em seus estudos com os ácidos tartárico e racêmico – que cunhou o termo isomerismo para expressar o fato de que substâncias diferentes podem ter fórmulas químicas idênticas.

Aos poucos, a procura de um esquema geral de classificação levou os químicos a concluir que o arranjo interno de uma substância deveria ser considerado. O conceito de uma fórmula química foi substituído pela idéia de fórmula estrutural, precursora da estrutura molecular [1]. Com isso, veio o conceito de valência e a idéia de que os átomos poderiam estar quimicamente ligados. Os trabalhos de Kekulé, Couper, Butlerov, Brown e Erlenmeyer não apenas reforçaram a importância do conceito de fórmula estrutural, mas também que o arranjo dos átomos na molécula define as propriedades químicas de uma substância [2], uma idéia sempre defendida por Laurent. O marco inicial para a química estrutural, contudo, se deu em 1874, quando van't Hoff propôs um arranjo tridimensional para os átomos como uma forma de diferenciar o ácido tartárico de seus estereoisômeros, resolvendo com isso problema da representação desses sistemas moleculares.

A descoberta do elétron por Thomson, em 1897, abriu a possibilidade para o desenvolvimento de modelos atômicos e teorias eletrônicas da ligação química. A primeira tentativa de associar ligação química com a estrutura interna dos átomos pode ser atribuída ao próprio Thomson, em 1904. Em seu modelo, a ligação química seria um fenômeno puramente eletrostático, resultante da transferência de elétrons entre átomos. Dentre as várias deficiências deste modelo, destaca-se a incapacidade de explicar a existência de moléculas diatômicas homonucleares [2].

Dentre todos os modelos propostos para descrever a formação da ligação química, destacou-se o trabalho de Lewis, em 1916. Assim como o modelo de Thomson, a ligação química no modelo de Lewis também era um fenômeno de natureza eletrostática. Os elétrons estariam arranjados em cubos concêntricos em torno do núcleo - e uma estrutura mais estável era formada quando os oito vértices do cubo estivessem ocupados. A ligação química se daria, então, pelo compartilhamento ou transferência de elétrons de um átomo para o outro a fim de completar oito elétrons no cubo mais externo de cada átomo. Dessa forma, seu modelo teve sucesso em explicar como ligações simples e múltiplas poderiam ser formadas e porque

átomos poderiam apresentar diferentes valências. Além disso, com suas idéias, Lewis foi capaz de estender o conceito de ácidos e bases como substâncias capazes de receber ou doar um par de elétrons, respectivamente. O modelo de Lewis foi mais tarde modificado por Langmuir, que aperfeiçoou a notação e introduziu o conceito de ligação covalente.

O advento da mecânica quântica forçou uma completa revisão deste quadro [3]. Entretanto, a Equação de Schrödinger só tem solução exata para sistemas muito simples, o que levou ao desenvolvimento de diversas metodologias aproximadas para a obtenção das funções de onda. Nas próximas seções, as condições básicas que devem ser apresentadas por qualquer função de onda que representa sistemas polieletrônicos serão apresentadas. Será possível visualizar que, a partir de funções de onda que satisfaçam essas condições, torna-se possível traduzir os conceitos de estrutura e ligação química para a mecânica quântica.

1.3 – A Representação Quanto-Mecânica de Sistemas Polieletrônicos

1.3.1 – Simetrias do Hamiltoniano Polieletrônico [4]

Seja uma molécula com M núcleos e N elétrons. O Hamiltoniano não relativístico para esse sistema é:

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

em que os termos representam a energia cinética dos núcleos, energia cinética dos elétrons, energia potencial elétron-núcleo, energia potencial elétron-elétron e energia potencial núcleo-núcleo, respectivamente. Suponhamos válida a Aproximação de Born-Oppenheimer, na qual os movimentos eletrônico e nuclear – e conseqüentemente os Hamiltonianos eletrônico (H_{el}) e

nuclear (H_{nuc}) – possam ser tratados separadamente. Seja um operador, \hat{O} , que troca a posição de dois ou mais núcleos mantendo o H_{el} – e conseqüentemente a energia eletrônica – invariante. Esse operador comuta com o H_{el} :

$$[H_{\text{el}}, \hat{O}] = 0 \quad (2)$$

A existência de operadores desse tipo implica que o Hamiltoniano exibe **simetria pontual**. Além disso, a invariância da energia impõe algumas condições para as funções de onda eletrônica. Dessa forma:

$$\hat{O}H_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle = \hat{O}E_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle \quad \text{ou} \quad H_{\text{el}}\hat{O}|\psi_{\text{el}}\rangle = E_{\text{el}}\hat{O}|\psi_{\text{el}}\rangle \quad (3)$$

Se $|\psi_{\text{el}}\rangle$ representa um estado não-degenerado do sistema descrito por H_{el} , necessariamente temos que:

$$\hat{O}|\psi_{\text{el}}\rangle = \pm|\psi_{\text{el}}\rangle \quad (4)$$

Embora muito útil no estudo de moléculas, a simetria pontual é restrita a menos de 1% das moléculas conhecidas. Por outro lado, o Hamiltoniano de qualquer sistema polieletrônico, seja ele átomo ou molécula, exibe outro tipo de simetria: a **simetria permutacional**. Seja um conjunto de operadores P_{ij} que troca as coordenadas de posição e de spin de quaisquer dois elétrons do sistema. Como os elétrons são indistinguíveis, H_{el} e E_{el} serão invariantes à ação desses operadores:

$$P_{ij}H_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle = P_{ij}E_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle \quad \text{ou} \quad H_{\text{el}}P_{ij}|\psi_{\text{el}}\rangle = E_{\text{el}}P_{ij}|\psi_{\text{el}}\rangle \quad \forall i, j \quad (5)$$

e

$$P_{ij} |\psi_{el}\rangle = \pm |\psi_{el}\rangle \quad (6)$$

A presença de simetrias no Hamiltoniano molecular impõe condições para qualquer função de onda, exata ou aproximada, representando um sistema polieletrônico. Em adição ao fato de serem bem comportadas, funções de onda que descrevem sistemas quânticos de partículas idênticas devem se transformar segundo as representações irredutíveis do grupo de ponto do Hamiltoniano, quando este apresentar este tipo de simetria, além disso, devem ser totalmente simétricas ou antissimétricas com respeito à troca das coordenadas de posição e de spin de duas partículas idênticas do sistema.

1.3.2 – O Spin Eletrônico e a Obtenção de Funções de Onda Polieletrônicas [1,4]

Para expressar corretamente funções de onda que descrevam sistemas químicos, torna-se necessária a inclusão do spin eletrônico. Essa inclusão é dada por um procedimento *ad hoc*, uma vez que o Hamiltoniano não-relativístico não contém coordenadas de spin. Sejam duas funções de spin, α e β , que são autofunções dos operadores S_z e S^2 , simultaneamente:

$$S_z \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = \hbar \begin{bmatrix} +1/2 \\ -1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \quad ; \quad S^2 \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \quad (7)$$

As soluções da Equação de Schrödinger – exatas ou aproximadas – dependem apenas das coordenadas espaciais eletrônicas e nucleares. A função de onda total, Ψ (Eq. 8), embora não seja uma das autofunções obtida diretamente da Equação de Schrödinger, satisfaz a mesma porque o Hamiltoniano não opera na função de spin, χ :

$$\underbrace{|\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \xi, s_1, s_2, \dots, s_N)\rangle}_{\text{função de onda total}} = \sum_i \underbrace{|\psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N, \xi)\rangle}_{\text{parte espacial}} \times \underbrace{|\chi_i(s_1, s_2, \dots, s_N)\rangle}_{\text{parte de spin}} \quad (8)$$

onde ξ representa o conjunto de coordenadas nucleares χ_i são autofunções de spin. A Eq. 8 mostra a forma exata da função de onda para um sistema não-relativístico de muitas partículas. Não se trata, portanto, de uma aproximação.

De acordo com o Princípio da Antissimetria, as funções de onda totais para um sistema não-relativístico de partículas idênticas devem ser simétricas se as partículas possuírem spin nulo ou inteiro e antissimétricas se as partículas possuírem spin semi-inteiro. Uma vez que os elétrons possuem spin 1/2, qualquer função de onda aceitável que descreva um sistema polieletrônico deve ser antissimétrica em relação à troca simultânea das coordenadas espaciais e de spin de quaisquer dois elétrons.

Em alguns sistemas, existe a possibilidade de construir funções de spin que são bases para as representações totalmente simétricas ou antissimétricas. Nesses casos, uma vez que a função de onda total deve ser um produto das partes espacial e de spin, existem duas formas de obter uma função de onda total antissimétrica [5]:

$$\underbrace{|\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \xi, s_1, s_2, \dots, s_N)\rangle}_{\substack{\text{Anti-simétrico} \\ \text{Anti-simétrico}}} = \underbrace{|\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \xi)\rangle}_{\substack{\text{Simétrico} \\ \text{Anti-simétrico}}} \times \underbrace{|\chi(s_1, s_2, \dots, s_N)\rangle}_{\substack{\text{Anti-simétrico} \\ \text{Simétrico}}} \quad (9)$$

Ou seja, uma vez definido o valor do spin do sistema, automaticamente se obtém a simetria da parte de spin e – por causa do Princípio da Antissimetria – da parte espacial.

De maneira geral, em uma formulação não-relativística, o spin funciona como um indicador da simetria que a função espacial deve exibir para que a função de onda total seja antissimétrica [6].

1.3.3 – Modelos de Partículas Independentes

Uma vez que a Equação de Schrödinger só admite soluções analíticas para sistemas bastante simples, a potencialidade da mecânica quântica para a descrição de sistemas polieletrônicos só começou a ser explorada com o surgimento dos modelos de partículas independentes (MPI). Neles, os elétrons se movem independentemente uns dos outros e suas interações se dão através de um potencial efetivo. Com o MPI, ao invés de buscar uma função de onda que represente o estado do sistema com N elétrons, considera-se a existência de N funções de onda, cada uma descrevendo o comportamento individual de cada elétron. Uma vez obtidas todas as funções de onda monoelétrônicas, ou orbitais, é possível construir a função de onda total, desde que sejam levadas em consideração todas as simetrias do Hamiltoniano e o Princípio da Antissimetria.

Toda a mecânica quântica molecular foi desenvolvida através de dois MPIs distintos – os modelos de ligação de valência (VB) e de orbital molecular (MO). Suas versões modernas são conhecidas como GVB (Generalized Valence Bond) [6,7] ou SCVB (Spin-Coupled Valence Bond) [8] e HF-MO (Hartree-Fock Molecular Orbital) [9-14]. Apesar da grande popularidade do modelo HF, apenas os modelos GVB e SCVB fornecem funções de onda cujos estados eletrônicos são univocamente determinados, possuem a forma correta e todas as simetrias do Hamiltoniano descritas corretamente. Dessa forma, enquanto o modelo HF-MO só pode ser usado para a determinação da estrutura molecular, os modelos GVB ou SCVB são capazes de traduzir para a mecânica quântica os conceitos de estrutura química – associada à conectividade dos átomos em uma molécula – e da própria ligação química [1].

1.4 – Métodos Modernos de Ligação de Valência

Pode-se afirmar que o início da teoria VB se deu com o trabalho de Heitler e London [15], que aplicaram à molécula de H_2 a idéia de Wigner [16] de que a função de onda para um sistema de N elétrons deveria corresponder a uma representação do grupo de permutações das coordenadas de N elétrons. A função de onda de Heitler-London para a molécula de H_2 possui a seguinte forma:

$$\Psi_{HL} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s_a 1s_b + 1s_b 1s_a] \quad (10)$$

refletindo explicitamente a indistinguibilidade dos elétrons. A função de onda Heitler-London é o protótipo do modelo VB, sendo usada por Pauling como o bloco de construção de funções de onda de muitos elétrons, em que cada emparelhamento de elétrons foi associado a um termo tipo Heitler-London. De certa forma, Pauling apresentou uma versão quanto-mecânica das idéias de Lewis, Langmuir e Ingold, já populares na época [17].

Entretanto, do ponto de vista quantitativo, o grande problema da teoria VB era o uso de orbitais atômicos congelados – hibridizados ou não – fazendo com que fosse necessário o uso de uma grande quantidade de estruturas de ressonância, gerando problemas de interpretabilidade e tornando os cálculos impraticáveis. Por outro lado, a simplicidade matemática e computacional do modelo MO – embora baseado na restrição da dupla ocupação de orbitais e em um tratamento incorreto da indistinguibilidade dos elétrons – fez do mesmo o principal modo de descrição da estrutura eletrônica de moléculas. Os problemas quantitativos encontrados neste modelo são erroneamente atribuídos à falta da descrição de correlação eletrônica intrínseca a um MPI [4].

Com o resgate dos trabalhos originais sobre a Mecânica Quântica de Muitas Partículas – baseados em uma Teoria de Representações do Grupo de Permutação – e novas

contribuições e códigos computacionais, foram desenvolvidos métodos modernos de estrutura eletrônica, como o GVB e o SC. Estes métodos apresentaram excelentes resultados quantitativos e qualitativos e podem ser vistos como uma extensão do VB clássico, uma vez que refletem explicitamente a indistinguibilidade dos elétrons.

1.4.1 – O Modelo GVB

O modelo GVB, contrariamente ao HF, tem a forma correta, além de apresentar todas as simetrias do Hamiltoniano e de satisfazer o princípio da anti-simetria. Em sua forma mais geral, a função de onda GVB para um sistema de N elétrons tem a seguinte expressão:

$$\Psi_{\text{GVB}} = \hat{A}\{\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N \chi(1,2, \dots, N)\} \quad (11)$$

onde \hat{A} é o operador anti-simetrizador, $\{\varphi_i\}$ é um conjunto de orbitais atômicos, mono-ocupados e não necessariamente ortogonais e χ é uma autofunção de spin correspondente ao estado de spin do sistema. Nenhuma restrição é imposta à função de spin, além de ela ser uma base para a representação do grupo de permutação S_N e autofunção do operador S^2 .

De maneira geral, existem diferentes autofunções de spin capazes de representar um sistema de N elétrons e spin total definido. A importância de cada uma delas pode ser obtida variacionalmente através de um processo auto-consistente. Entretanto, uma delas é de particular importância na construção de funções de onda GVB. Nela, a função de spin é formada por um produto de blocos do tipo $(\alpha\beta - \beta\alpha)$, cada um deles envolvendo um único par de elétrons com spins contrários. Ao considerar apenas a contribuição desta função de spin para a função de onda GVB, obtêm-se a aproximação perfect-pairing (GVB-PP) [18], cuja função de onda tem a seguinte expressão:

$$\Psi_{\text{GVB-PP}} = \hat{A}\{\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N (\alpha\beta - \beta\alpha)_1 (\alpha\beta - \beta\alpha)_2 \cdots (\alpha\beta - \beta\alpha)_{N/2}\} \quad (12)$$

A função de onda GVB-PP possui, então, duas imposições: o emparelhamento perfeito dos pares de elétrons e a ortogonalidade entre orbitais de diferentes pares. Dessa forma, ela é inapropriada para a descrição de sistemas em que dois ou mais esquemas de ligação são de comparável importância e na dissociação de moléculas que levam à formação de fragmentos de estado de spin tripleto ou superior. Entretanto, para a maioria dos casos, os orbitais obtidos a partir de funções de onda GVB-PP são bastante adequados.

Os orbitais do tipo GVB – ou mesmo os de sua forma mais simples, GVB-PP – são univocamente determinados. Dessa forma, os estados monoelétrônicos podem ser associados diretamente a propriedades do sistema polieletrônico (como potencial de ionização e afinidade eletrônica) e usados para a interpretação de espectros eletrônicos como resultantes de mudanças de estados individuais dos elétrons.

1.4.2 – O Modelo SC

A função de onda SC para um sistema de N elétrons tem a seguinte expressão:

$$\Psi_{\text{SC}} = \sqrt{N!} \sum_{k=1}^{f_S^N} c_{\text{SK}} \hat{A}\{\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N \Theta_{S,M,k}^N\} \quad (13)$$

onde c_{SK} são os coeficientes spin-coupled, \hat{A} é o operador anti-simetrizador, os φ_i s formam um conjunto de N orbitais espaciais distintos não-ortogonais e $\Theta_{S,M,k}^N$ são as autofunções dos operadores de spin S^2 e S_z – sendo S e M os respectivos autovalores. O índice k diferencia entre autofunções degeneradas (com mesmos valores de S e M) e f_S^N é o número de autovetores

degenerados, que constituem um sub-espaço f_S^N -dimensional do espaço das funções de spin, sendo dado por:

$$f_S^N = \frac{(2S+1)! N!}{\left(\frac{1}{2}N + S + 1\right)! \left(\frac{1}{2}N - S\right)!} \quad (14)$$

A energia total [8] correspondente à Ψ_{SCVB} é dada por:

$$E_{SC} = \frac{1}{\Delta} \sum_{\mu, \nu=1}^N D(\mu|\nu) \langle \varphi_\mu | h | \varphi_\nu \rangle + \frac{1}{\Delta} \sum_{\mu < \eta}^N \sum_{\sigma < \tau}^N \{ D(\mu\nu|\sigma\tau) \langle \varphi_\mu \varphi_\nu | g | \varphi_\sigma \varphi_\tau \rangle + D(\mu\nu|\tau\sigma) \langle \varphi_\mu \varphi_\nu | g | \varphi_\tau \varphi_\sigma \rangle \} \quad (15)$$

onde h e g são os operadores de 1 e 2 elétrons e Δ , $D(\mu|\nu)$ e $D(\mu\nu|\sigma\tau)$ são a constante de normalização e as representações das matrizes de densidade reduzidas de 1ª e 2ª ordem na base dos orbitais, respectivamente.

Os orbitais φ_i s são, na maioria dos casos, quase-localizados, sendo a diferença entre a sua forma na molécula e no átomo livre uma função da distância internuclear. Com o aumento da distância, as distorções diminuem, de forma que a uma distância relativamente longa, a função spin-coupled é idêntica a um produto anti-simetrizado de estados atômicos não-deformados.

A presença dos coeficientes spin-coupled c_{SK} permite que a função de onda seja reajustada conforme o acoplamento dos spins eletrônicos é modificado durante a aproximação dos átomos interagentes. [3]. Em grandes distâncias, os coeficientes assumem valores característicos do modo de acoplamento de spins em cada fragmento isolado. Essas

variações dos coeficientes spin-coupled são acompanhadas de mudanças nas formas dos orbitais.

1.5 – Funções Produto Generalizadas (GPF)

Consideremos uma molécula qualquer, descrita por um Hamiltoniano não-relativístico. Em um grau razoável de aproximação, é possível separar seus elétrons em grupos distintos, cuja dependência entre eles pode ser expressa de uma forma média. Uma função de onda aproximada para descrever esse sistema modelo é dita Função Produto Generalizada (*Generalized Product Function*, GPF) [19], que pode ser escrita como o produto anti-simetrizado de funções de onda fortemente ortogonais, cuja forma geral é apresentada a seguir:

$$\Psi_{\text{GPF}} = \hat{A}\{\Psi^{(1)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_{N^{(1)}})\Psi^{(2)}(\vec{x}_{N^{(1)}+1}, \vec{x}_{N^{(1)}+2}, \dots, \vec{x}_{N^{(1)}+N^{(2)}}) \dots\} \quad (16)$$

onde \vec{x}_i corresponde ao conjunto de coordenadas espaciais e de spin do elétron i e os termos $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \dots$ são as funções de onda fortemente ortogonais, cada uma com $N^{(1)}, N^{(2)}, \dots$ elétrons. A parte espacial da função de onda do grupo μ é composta por um produto de N^μ orbitais; \hat{A} é o operador anti-simetrizador, contendo permutações envolvendo no máximo um índice de cada grupo.

Funções do tipo GPF permitem que os elétrons de uma molécula sejam divididos em grupos distintos, o que permite uma investigação individual das ligações químicas que a compõem [3]. Embora não exista um critério formal para a escolha dos grupos, ela não é de modo algum arbitrária. Ela deve levar em consideração algum conhecimento prévio acerca do esquema de ligação das moléculas, bem como a identificação de quantos elétrons pertencem ao caroço e à valência.

Como exemplo, vamos escolher os grupos de elétrons para a construção de uma função de onda do tipo GPF para a molécula de eteno, que possui 16 elétrons no total. Com seus dois átomos de carbono, a molécula de eteno possui quatro elétrons de caroço. Esses elétrons podem ser colocados em um único grupo, tratando-os em nível HF. A adoção desta aproximação para os elétrons de caroço não cria diferenças significativas no cálculo da energia. Todos os outros elétrons são de valência e podem ser agrupados dois a dois. Dessa forma, têm-se seis grupos de elétrons contendo dois elétrons cada, cada grupo associado a uma ligação química de dois elétrons. Sendo assim, quatro desses grupos estão representando as ligações C-H, um grupo está representando a parte “ σ ” da ligação dupla C=C e outro grupo está representando a parte “ π ” desta ligação C=C. Uma vez que este sistema pode ser descrito por uma única estrutura de Lewis, todos esses grupos podem ser tratados por uma função de onda do tipo GVB-PP, uma boa aproximação para o sistema. Portanto, no total, temos sete grupos: um com os elétrons de caroço, ocupado por quatro elétrons tratados em nível HF e seis com os elétrons de valência, cada um ocupado por dois elétrons tratados em nível GVB-PP.

1.6 - O Método CASSCF

1.6.1 – O Formalismo MCSCF

O método *Multiconfigurational Self-consistent Field* (MCSCF) é utilizado para gerar estados de referência qualitativamente corretos em casos onde outros métodos não são adequados [20]. Dentre estes casos, destacam-se estados fundamentais de moléculas que são quase-degenerados com estados excitados de baixa energia e em processos envolvendo quebra de ligação. O sistema é descrito como uma combinação linear de configurações, em que tanto os orbitais moleculares quanto o peso de cada configuração são otimizados em um

procedimento semelhante ao método SCF, dando origem ao método MCSCF [21-23]. Uma função de onda multiconfiguracional é escrita da seguinte forma:

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I^M c_I \Phi_I = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3 + \dots + c_M \Phi_M \quad (17)$$

onde Φ_I é a configuração eletrônica I e c_I é seu coeficiente associado, sendo a soma feita sobre M possíveis configurações do sistema, normalmente escritas por combinações lineares de determinantes de Slater. É importante mencionar que a expansão acima está incluindo apenas as configurações que possuem a mesma simetria espacial e de spin do estado que está sendo estudado. A função de onda final será obtida após a otimização dos coeficientes c_I e dos orbitais moleculares utilizados para gerar as configurações Φ_I .

A energia de uma função de onda multiconfiguracional, por sua vez, é dada por:

$$\begin{aligned} E_{MCSCF} &= \left\langle \sum_I c_I \Phi_I \left| H \right| \sum_J c_J \Phi_J \right\rangle = \sum_{tu} \sum_{IJ} c_I c_J d_{tu}^{IJ} h_{tu} + \frac{1}{2} \sum_{tuvw} \sum_{IJ} c_I c_J D_{tuvw}^{IJ} (tu|vw) \\ &= \sum_{tu} \sum_{IJ} d_{tu} h_{tu} + \frac{1}{2} \sum_{tuvw} D_{tuvw} (tu|vw) \end{aligned} \quad (18)$$

onde H é o operador Hamiltoniano eletrônico, na Aproximação de Born-Oppenheimer, h_{tu} e $(tu|vw)$ são as integrais de um e dois elétrons, respectivamente, e d_{tu} e D_{tuvw} são as matrizes de densidade de um e dois elétrons, respectivamente, que podem ser analisadas como os valores médios dos coeficientes de acoplamento d_{tu}^{IJ} e D_{tuvw}^{IJ} .

Vale a pena ressaltar que, se um mesmo conjunto de funções de base é utilizado para expandir os orbitais MCSCF, ortogonais, e os orbitais GVB, não-ortogonais, a função de onda

MCSCF com duas configurações e a função de onda GVB serão idênticas. Em outras palavras, a função de onda GVB pode ser considerada uma forma especial de função de onda MCSCF [24].

1.6.2 – A Aproximação CASSCF

Um dos problemas centrais do método MCSCF é encontrar uma maneira de gerar as configurações que serão incluídas na Eq. (1), de forma que uma escolha errada das mesmas comprometerá significativamente o resultado. Uma maneira automática para gerá-las é através do método CASSCF (*Complete Active Space SCF*) [20].

No método CASSCF, o conjunto de orbitais, tanto ocupados quanto virtuais, é dividido em quatro subconjuntos:

- orbitais de caroço: orbitais moleculares mais internos, com características atômicas. Permanecem praticamente inalterados durante o processo de excitação e ionização de elétrons de valência, quebra e formação das ligações químicas e, portanto, não são reotimizados;
- orbitais inativos: apesar de não participarem diretamente dos processos mencionados acima, precisam ser reotimizados para melhorar a descrição do sistema;
- orbitais ativos: diretamente envolvidos em processos de excitação, ionização e quebra e formação de ligações químicas. Serão, portanto, reotimizados;
- orbitais virtuais: aqueles que não serão ocupados.

Utilizando estes quatro subconjuntos de orbitais moleculares, o método CASSCF permite gerar automaticamente as configurações que serão empregadas para construir a expansão CASSCF. Os elétrons do espaço ativo são distribuídos de todas as maneiras possíveis dentre os orbitais deste espaço, gerando todas as configurações possíveis devidamente

adaptadas à simetria espacial e de spin do problema. Essas configurações são, então, utilizadas para definir a função de onda CASSCF.

2 – O Tratamento Quanto-Mecânico de Hidrocarbonetos Conjugados

2.1 – Hidrocarbonetos Conjugados no modelo MO

A natureza da ligação química e a reatividade de hidrocarbonetos conjugados ainda são tópicos de diversas investigações teóricas [25-27]. A explicação mais difundida para diversas das propriedades particulares desses sistemas – como planaridade [28], encurtamento de distâncias de ligação [29] e aumento da estabilidade termodinâmica [30-32] – faz uso do conceito de "deslocalização eletrônica. Do ponto de vista do modelo MO, o tratamento teórico de hidrocarbonetos conjugados considera a divisão dos elétrons em três grupos distintos: os elétrons de caroço, que não participam da formação das ligações; os elétrons σ , que estão explicitamente envolvidos na formação de ligações σ localizadas; e os elétrons π , que estão envolvidos nas ligações π . Em seguida, supõe-se que cada elétron π se move em um campo médio formado pelos demais elétrons, que então devem possuir energias e distribuição regidas unicamente por orbitais atômicos ou pares de orbitais nos quais eles se movem. Diferenças na estabilidade termodinâmica e em outras propriedades do estado fundamental dos hidrocarbonetos conjugados – em relação aos seus isômeros não conjugados – são então atribuídas à deslocalização das ligações π por toda a molécula [33].

Entretanto, existem alguns problemas fundamentais com o conceito de deslocalização eletrônica [34-37]. As ligações químicas são a manifestação da natureza quanto-mecânica das densidades eletrônicas, obtidas pelo quadrado da soma dos auto-estados eletrônicos, levando ao aparecimento de termos de interferência na expressão total da densidade [38]. Quando a interferência entre auto-estados quase-atômicos é construtiva, a densidade eletrônica é deslocada em direção ao centro da região de ligação. Esse efeito é o principal fator para a formação da ligação química, correspondendo a contribuição covalente.

Todavia, não existem componentes de interferência explícitas nas densidades eletrônicas obtidas de funções de onda RHF ou MO. Portanto, torna-se impossível – embora ainda comum – verificar a extensão e a maneira pela qual a densidade eletrônica foi deslocalizada em comparação com a densidade quase-clássica através da simples inspeção da forma do orbital molecular. O efeito quanto-mecânico de interferência – assim como o método GPF-EP, que pode ser aplicado em moléculas para a determinação da contribuição individual de interferência de cada ligação – serão descritos nos capítulos 3 e 4.

2.2 – Hidrocarbonetos Conjugados no modelo VB

Hidrocarbonetos conjugados – e em particular os sistemas aromáticos – são representados tradicionalmente no modelo VB como um conjunto de estruturas ressonantes de Kekulé. Cálculos recentes utilizando o método SC para o benzeno mostram que a função de onda spin-coupled convergida apresenta duas funções de spin dominantes, que correspondem às tradicionais estruturas de Kekulé [39]. Em desacordo com a descrição MO, os orbitais que surgem do cálculo são altamente localizados e possuem a forma de um orbital atômico ligeiramente distorcido do tipo 2p, perpendiculares ao plano da molécula. As três funções de spin remanescentes necessárias para formar uma base completa de estruturas VB neutras – conhecidas como estruturas de Dewar – contribuem apenas em 20% para o estado fundamental. As 5 diferentes funções de spin do benzeno, oriundas de acoplamentos de spin linearmente independentes, podem ser visualizadas na Figura 2.1.

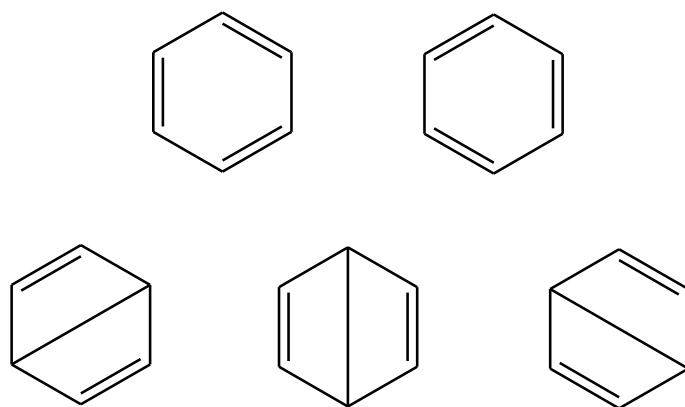


Figura 2.1. Estruturas de ressonância covalentes para o benzeno

Por volta da década de 1990 [40-45], diversos estudos apontaram que a resistência do benzeno à distorção b_{2u} , que leva a uma estrutura de Kekulé simples, pode ser interpretada como o resultado de uma tendência de simetrização que surge naturalmente das ligações σ , para que todas as ligações tenham a mesma distância, e de uma força de distorção proveniente dos elétrons π , que seriam melhor estabilizados em uma geometria de Kekulé com ligações alternantes. Essa visão surge naturalmente da descrição VB, uma vez que a estrutura do benzeno pode ser considerada um intermediário na reação de troca de uma estrutura de Kekulé para a outra.

3 – A Natureza da Ligação Química [1]

3.1 – A Interferência na Mecânica Quântica

Para ilustrar o efeito de interferência na Mecânica Quântica, será utilizado o experimento da difração de elétrons através de uma fenda dupla. A Figura 3.1 mostra um esquema do experimento em questão.

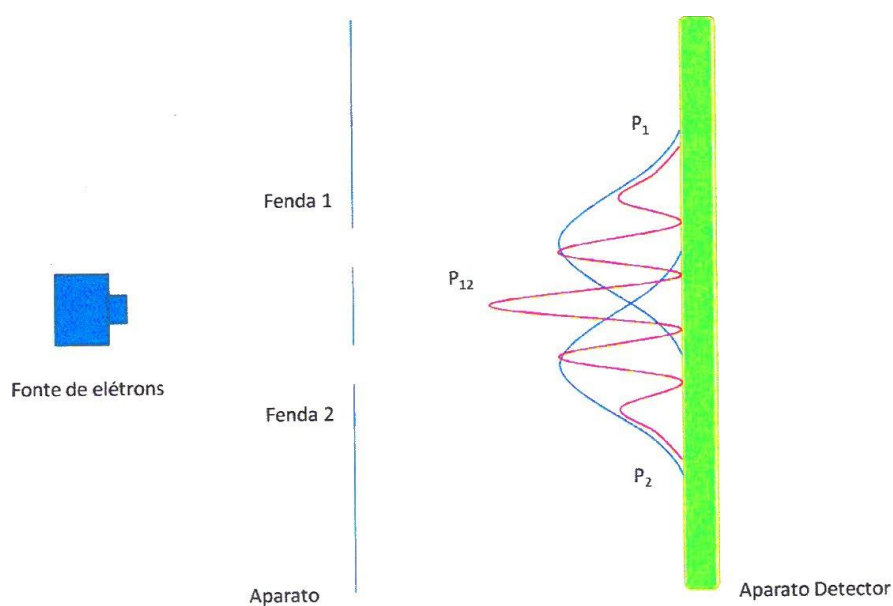


Figura 3.1. Diagrama esquemático do experimento de difração de elétrons através de fenda dupla.

Se fótons ou elétrons atravessam a Fenda 1, mantendo a Fenda 2 fechada, a distribuição de probabilidade do elétron se chocar num dado ponto do aparato detector é representada pela curva P_1 , de forma que:

$$P_1 = |\varphi_1^2| \quad (19)$$

onde φ_1 é a amplitude de probabilidade (i.e. função de onda) associada ao evento 1. Por outro lado, se as partículas atravessam a Fenda 2, com a Fenda 1 fechada, a distribuição de probabilidade é representada pela curva P_2 , em que, analogamente:

$$P_2 = |\varphi_2|^2 \quad (20)$$

Do ponto de vista clássico, seria de se esperar, então, que a curva de distribuição de probabilidade no experimento em que as duas fendas fossem mantidas abertas seria dada pela soma das curvas P_1 e P_2 . Entretanto, o que se observa experimentalmente é a distribuição P_{12} . Embora esta seja uma curva bem distinta do esperado pela física clássica para partículas, ela pode ser obtida pelas mesmas amplitudes de probabilidade φ_1 e φ_2 , a partir da equação correspondente para ondas (i.e. quadrado da soma das amplitudes):

$$P_{12} = |\varphi_1 + \varphi_2|^2 = \underbrace{\varphi_1^2 + \varphi_2^2}_{\text{clássico}} + \underbrace{2\varphi_1\varphi_2}_{\text{interferência}} \quad (21)$$

Como os dois primeiros termos da expressão acima representam o resultado esperado classicamente, o terceiro termo, chamado de interferência, representa um efeito quântico.

Este experimento revela uma propriedade fundamental da mecânica quântica, que pode ser enunciada da seguinte forma:

“Quando um evento puder ocorrer de várias maneiras distintas, porém indistinguíveis, a amplitude de probabilidade do mesmo é a soma das amplitudes para cada uma das distintas maneiras, consideradas separadamente”.

Vale a pena ressaltar que a interferência no sentido discutido até aqui é um fenômeno de apenas uma partícula. Em outras palavras, se dá entre os possíveis estados que o elétron pode ocupar – e não entre diferentes elétrons.

3.2 – A Interferência e a Ligação Química na Molécula de H₂

A formação da ligação química na molécula de H₂ pode ser analisada do ponto de vista do efeito de interferência por meio de um modelo de partícula independente (MPI). Para isso, diagramas de Feynman de ordem-zero – sem linhas de interação entre elétrons – podem ser utilizados. A Figura 3.2 mostra os dois possíveis diagramas de Feynman para a interação de dois elétrons com dois prótons.

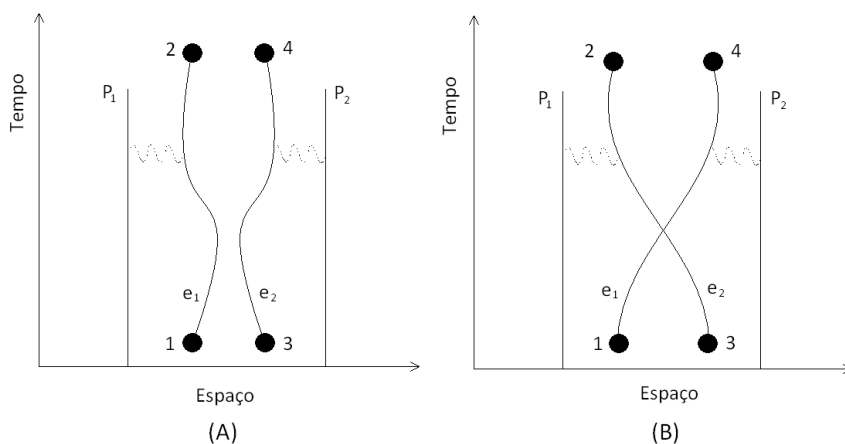


Figura 3.2. Diagramas de Feynman de ordem-zero representando interação de dois elétrons com dois prótons em um MPI.

Em 3.2(A), o diagrama está representando a interação do elétron 1 (e₁) com o próton 1 (P₁) enquanto se desloca entre os pontos 1 e 2 e a interação do elétron 2 (e₂) com o próton 2 (P₂) enquanto se desloca entre os pontos 3 e 4. A amplitude de probabilidade deste evento é dada simplesmente pelo produto das amplitudes individuais, uma vez que seus movimentos são independentes:

$$A_1 = B(1 \rightarrow 2)B(3 \rightarrow 4) \quad (22)$$

Entretanto, como os elétrons são indistinguíveis, o evento também pode ser representado pelo diagrama mostrado na Figura 3.2(B), de forma que:

$$A_2 = B(1 \rightarrow 4)B(3 \rightarrow 2) \quad (23)$$

Conforme visto anteriormente, a amplitude total de probabilidade para o sistema é a soma das amplitudes de cada maneira distinta – porém indistinguível – em que o evento pode ocorrer. Dessa forma, a probabilidade de se observar este sistema, constituído por dois elétrons, movendo-se independentemente um do outro e sob a influência de dois prótons será dada por:

$$P_{12} = |A_{12}|^2 = |A_1 + A_2|^2 = \underbrace{A_1^2 + A_2^2}_{\text{clássico}} + \underbrace{2A_1A_2}_{\text{interferência}} \quad (24)$$

Para o cálculo das amplitudes A é possível definir dois orbitais otimizados através de um processo auto-consistente, φ_a e φ_b , centrados nos núcleos A e B, para descrever o movimento dos elétrons 1 e 2 no campo dos núcleos. As amplitudes $B(1 \rightarrow 2)$ e $B(3 \rightarrow 4)$, obtidas da equação de Schroedinger, são:

$$B(1 \rightarrow 2) = \varphi_a(1)e^{-iE_a t/\hbar} \quad (25)$$

$$B(3 \rightarrow 4) = \varphi_b(2)e^{-iE_b t/\hbar} \quad (26)$$

em que a energia total é dada por:

$$E = E_a + E_b \quad (27)$$

A amplitude de probabilidade A_1 , em função dos orbitais otimizados φ_a e φ_b , é dada por:

$$A_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2)e^{-iEt/\hbar} \quad (28)$$

De maneira análoga:

$$A_2 = \varphi_b(1)\varphi_a(2)e^{-iEt/\hbar} \quad (29)$$

A amplitude total de probabilidade, ou seja, a função de onda que descreve a molécula de H₂, será:

$$\Psi = A_{12} = A_1 + A_2 = [\varphi_a\varphi_b + \varphi_b\varphi_a]e^{-iEt/\hbar} \quad (30)$$

e a probabilidade dada por:

$$P_{12} = \int \Psi^*\Psi d\nu = A_1^2 + A_2^2 + S^2 \quad (31)$$

onde S é a integral de entrosamento entre os orbitais φ_a e φ_b . Comparando as Eqs. (21) e (31), verifica-se que o efeito quanto-mecânico de interferência se manifesta como uma integral de entrosamento entre os orbitais φ_a e φ_b .

Além disso, a forma da função de onda originada naturalmente a partir desse modelo é idêntica à função GVB para a molécula de H₂. Isso implica em que funções de onda do tipo GVB são consistentes com a lei fundamental, descrita anteriormente, para sistemas quânticos.

Uma vez identificado o efeito de interferência na formação da ligação química na molécula de H₂, é necessário verificar qual a sua contribuição para a estabilização do sistema.

A energia associada à função de onda GVB é dada por:

$$E = \int \Psi^*H\Psi d\nu = E_A + E_B + \frac{Q + A}{1 + S^2} \quad (32)$$

onde E_A e E_B são as energias dos átomos isolados, Q é o termo equivalente à energia eletrostática clássica e A é a integral de troca na teoria VB clássica. Para a molécula ser formada, o terceiro termo da Eq. (32) deve ser negativo. Como Q é sempre positivo, a molécula se formará apenas se $A < 0$ e $|A| > Q$.

O termo A , por sua vez, é formado por três parcelas, duas proporcionais a S e a outra, K , igual à integral de troca do modelo HF:

$$A = -S(C_1 + C_2) + K + \frac{S^2}{R} \quad (33)$$

Na Eq. (15), C_1 , C_2 , K e R são positivos. Portanto, se S for igual a 0, ou seja, na ausência de interferência, não há formação da ligação química. Em outras palavras, do ponto de vista quanto-mecânico, a ligação química é consequência dos efeitos de interferência. Tendo isso em vista, é razoável supor que a energia eletrônica total da molécula possa ser separada em duas parcelas distintas: uma contendo as contribuições relativas aos efeitos clássicos e outra relacionada à estabilização promovida pelos efeitos de interferência. Dessa forma:

$$E_{total} = E_{clássica} + E_{interferência} \quad (34)$$

em que

$$E_{clássica} = T(1) + T(2) + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (35)$$

onde $T(1)$ e $T(2)$ representam a energia cinética dos elétrons e V_{ee} , V_{nn} e V_{en} representam as energias potenciais elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo, respectivamente. Por sua vez:

$$E_{interfer\ \hat{e}ncia} = \frac{E(S) - S^2 E_{cl\acute{a}ssica}}{1 + S^2} \quad (36)$$

Uma vez que $\lim_{S \rightarrow 0} E(S) = 0$, é possível reparar que na ausência de interferência ($S=0$), $E_{interfer\ \hat{e}ncia} = 0$ e $E_{total} = E_{cl\acute{a}ssica}$, o que faz com que a molécula não se forme.

A energia de interferência também pode ser expressa por uma contribuição cinética e outra potencial:

$$E_{interfer\ \hat{e}ncia} = E_{interer\ \hat{e}ncia}^T + E_{interer\ \hat{e}ncia}^V \quad (37)$$

A variação dessas duas contribuições de interferência com a distância internuclear na molécula de H_2 já está bem descrita na literatura [1]. É possível verificar que, na geometria de equilíbrio, o efeito de interferência causa uma redução significativa da energia cinética da molécula, enquanto aumenta, em menor intensidade, a sua energia potencial. Dessa forma, a estabilização da molécula se deve a uma diminuição da energia cinética dos elétrons, o que está de acordo com trabalhos anteriores [46].

4 – Metodologia

Como mencionado na “Introdução”, o objetivo deste trabalho é avaliar a natureza da ligação química em dienos e polienos através do cálculo da energia de interferência, utilizando o método GPF-EP.

4.1 – O Método GPF-EP [47]

O método GPF-EP utiliza funções de onda do tipo GPF para realizar a partição da energia total de um sistema polieletrônico em contribuições quase-clássicas e de interferência. Foi desenvolvido dentro do formalismo de matrizes de densidade reduzidas [19] e consiste em particionar a densidade de cada grupo de elétrons em termos quase-clássicos e de interferência, a partir dos quais se obtêm as contribuições de energia – tanto intragrupo quanto intergrupo – para a energia total do sistema.

4.1.1 – Partição da Densidade

As matrizes de densidade reduzidas de primeira (MDR-1) e segunda ordem (MDR-2) de uma GPF podem ser expressas em termos das respectivas MDRs de cada grupo de elétrons:

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = \sum_{\mu=1}^{\eta} \rho^{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_1') \quad (38)$$

$$\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\mu=1}^{\eta} \pi^{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^{\eta} \left[\rho^{\mu}(\vec{r}_1) \rho^{\nu}(\vec{r}_2) - \frac{1}{2} \rho^{\mu}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \rho^{\nu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \quad (39)$$

em que ρ^μ é a **densidade do grupo μ** , π^μ é a **densidade de par do grupo μ** e η é o número total de grupos. A densidade do grupo μ , por sua vez, pode ser expressa como:

$$\rho^\mu(\vec{r}) = \sum_{r,s}^{N^\mu} \varphi_r^\mu(\vec{r}) \varphi_s^\mu(\vec{r}) p^\mu(r|s) \quad (40)$$

onde os coeficientes $p^\mu(r|s)$ são os elementos da MDR-1 expressa na base dos orbitais φ_r^μ e φ_s^μ .

Ao projetar de cada um desses produtos de orbitais a parte quase-clássica e integrá-la por todo o espaço, obtêm-se a parte da densidade que resulta da interferência:

$$\langle r,s \rangle^\mu = \varphi_r^\mu(\vec{r}) \varphi_s^\mu(\vec{r}) - \frac{1}{2} S_{rs} \left[\left(\varphi_r^\mu(\vec{r}) \right)^2 + \left(\varphi_s^\mu(\vec{r}) \right)^2 \right] \quad (41)$$

onde S_{rs} é a integral de entrosamento entre os orbitais φ_r^μ e φ_s^μ .

A densidade de cada grupo pode, então, ser particionada em contribuições quase-clássicas e de interferência:

$$\rho^\mu(\vec{r}) = \rho_{QC}^\mu(\vec{r}) + \rho_I^\mu(\vec{r}) \quad (42)$$

em que

$$\rho_I^\mu(\vec{r}) = \sum_{r,s}^{N^\mu} \langle r,s \rangle^\mu p(r|s) \quad (43)$$

é a **densidade de interferência intragrupo**, que descreve a mudança na densidade eletrônica devido a interferência entre orbitais do grupo μ e

$$\rho_{QC}^{\mu}(\vec{r}) = \sum_r^{N^{\mu}} \left(\varphi_r^{\mu}(\vec{r}) \right)^2 \quad (44)$$

é a **densidade quase-clássica intragrupo**, ou seja, a densidade do grupo na ausência de interferência.

De maneira análoga, é possível obter as densidades de par em contribuições intragrupo, intergrupo e de troca. Assim, a densidade de par total pode ser entendida como uma composição de parcelas de referência, troca, interferência de primeira ordem e interferência de segunda ordem.

O grupo Hartree-Fock (HF) necessariamente não pertence ao conjunto dos grupos em que se faz a partição. Como a MDR-1 deste grupo na base dos orbitais é diagonal com ocupação igual a 2, sua densidade de interferência é nula [48].

4.1.2 – Partição da Energia

Uma vez que as MDRs de primeira e segunda ordem de funções de onda do tipo GPF podem ser expressas em termos das MDRs de cada grupo de elétrons, a energia eletrônica total pode ser expressa em termos de todos os grupos de elétrons e das posições nucleares relativas:

$$\begin{aligned}
E[tot] = & \sum_{\mu=1}^{\eta} \left\{ \int dV_1 [\hat{h}\rho^{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}'_1)]_{\vec{r}_1=\vec{r}'_1} + \frac{1}{2} \int dV_1 dV_2 \frac{\pi^{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} \right\} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^{\eta} \left\{ \frac{1}{2} \int dV_1 dV_2 \frac{\rho^{\mu}(\vec{r}_1) \rho^{\nu}(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right\} \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^{\eta} \left\{ \frac{1}{4} \int dV_1 dV_2 \frac{\rho^{\mu}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \rho^{\nu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{A,B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (45)
\end{aligned}$$

onde \hat{h} é o operador de um elétron, incluindo os operadores de energia cinética e potencial elétron-núcleo, r_{12} é a distância intereletrônica, Z_A é a carga nuclear para o núcleo A e r_{AB} é a distância internuclear.

Ao utilizar funções de onda do tipo GVB-PP ou SC para os grupos de elétrons e expressando as RDMs em termos de orbitais otimizados, é possível particionar a energia em contribuições quase-clássicas e de interferência:

$$E[tot] = E[ref] + E[x] + E[I] + E[II] \quad (46)$$

onde $E[ref]$ é a energia associada à densidade eletrônica quase-clássica e a densidade de pares dos grupos de elétrons, $E[x]$ é a contribuição de energia devido à anti-simetrização dos índices de elétrons pertencentes a grupos distintos de elétrons e $E[I]$ e $E[II]$ são as contribuições de interferência de primeira e segunda ordem. Tanto $E[ref]$ quanto $E[I]$ contêm contribuições de energia cinética, potencial elétron-núcleo e potencial elétron-elétron. $E[ref]$ também inclui a energia potencial núcleo-núcleo. Por outro lado, $E[x]$ e $E[II]$ contêm apenas contribuições de energia potencial elétron-elétron. É possível separar, então, a energia eletrônica total em contribuições intragrupo e intergrupo:

$$E[ref] = \sum_{\mu=1}^{\eta} E^{\mu}[ref] + \sum_{\mu < \nu}^{\eta} E^{\mu,\nu}[ref] + \frac{1}{2} \sum_{A,B}^M, \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (47)$$

$$E[x] = \sum_{\mu < \nu}^{\eta} E^{\mu,\nu}[x] \quad (48)$$

$$E[I] = \sum_{\mu=1}^{\eta} E^{\mu}[I] \quad (49)$$

$$E[II] = \sum_{\mu=1}^{\eta} E^{\mu}[II] + \sum_{\mu < \nu}^{\eta} E^{\mu,\nu}[II] \quad (50)$$

4.2 – Detalhes Computacionais

Todos os cálculos foram realizados nos níveis GVB-PP ou SC, utilizando funções de base do tipo cc-pVDZ. Para os cálculos em nível GVB-PP, foram realizadas otimizações de geometria com o programa JAGUAR 7.6 [49]. O método de partição de energia GPF-EP foi aplicado ao ponto de mínimo obtido no passo anterior, usando uma função de onda do tipo GPF. Os elétrons de caroço foram colocados em um só grupo, descrito em nível HF. Cada par de elétrons de valência foi agrupado separadamente, todos tratados em nível GVB-PP.

Para os cálculos em SC, as otimizações de geometria foram realizadas usando o método GVB-PP para dienos e CASSCF para polienos, com os programas JAGUAR 7.6 e GAMESS, respectivamente. O método de partição de energia GPF-EP foi aplicado às geometrias otimizadas usando uma função de onda do tipo GPF. Como no caso anterior, os elétrons de caroço foram colocados em um único grupo HF. Com relação aos elétrons de valência, os pares de elétrons σ foram colocados em grupos distintos, tratados em nível GVB-PP. Por outro lado, os elétrons π foram colocados em um mesmo grupo, tratado em nível SC. Dessa forma, somente os elétrons do espaço π são tratados em nível SC.

As funções de onda GPF foram construídas e otimizadas com o programa VB2000/GAMESS. Com o intuito de manter a aproximação σ - π , rotações de Jacobi para os orbitais das ligações π e aqueles pertencentes as ligações σ no mesmo plano foram desabilitadas. Os gráficos de densidade de interferência foram feitos com o programa GNUPLOT.

5 – Resultados e Discussões

Nesta seção, será examinada a natureza das ligações químicas de dienos e polienos através da quantificação da contribuição da energia de interferência, bem como da análise das modificações promovidas pela interferência na densidade eletrônica. É importante ressaltar que, como a contribuição energética de interferência entre orbitais envolvidos em uma ligação química vai a zero quando as ligações se rompem e os fragmentos correspondentes são separados, a energia de interferência calculada na geometria de equilíbrio corresponde diretamente à contribuição de interferência para a energia de ligação.

5.1 – A Natureza da Ligação Química em Dienos e Polienos

5.1.1 – Energia de Interferência em isômeros do trans-pentadieno

As Tabelas 5.1 e 5.2 mostram as contribuições de interferência de primeira e segunda ordem para os isômeros trans 1,3 e 1,4-pentadieno em nível SC. A entrada π se refere ao grupo de elétrons contendo todos os orbitais π , onde os dois possíveis acoplamentos de spin são permitidos para descrever apropriadamente efeitos de conjugação.

A energia total de interferência, $E[I+II]$, para as ligações (C-C) σ de ambos os isômeros difere no máximo de 1,03 kcal/mol, enquanto que para as ligações C-H a diferença é de no máximo de 1,47 kcal/mol. Isso evidencia a transferabilidade dessa quantidade para ligações quimicamente similares em moléculas distintas. As contribuições de segunda ordem são bem pequenas para todas as ligações (C-C) σ , sendo de 0,26 kcal/mol para a parte σ das ligações duplas, 0,41 kcal/mol para a ligação σ entre as duas ligações duplas C-C adjacentes e 0,44 kcal/mol para as outras ligações C-C.

Embora a contribuição de interferência da ligação σ para ambos os isômeros seja similar, no espaço π existem diferenças significativas, tanto qualitativas quanto quantitativas. Para o 1,3-pentadieno, o componente E[II] tem um caráter estabilizante, ao contrário do observado para o seu isômero não-conjugado. Além disso, o valor de E[II] para o isômero conjugado é quase o dobro, em valor absoluto, do valor para o isômero não conjugado. Por outro lado, o componente E[I] do espaço π do 1,3-pentadieno contribui muito menos para a energia (por volta de 18,7 kcal/mol) do que para o 1,4-pentadieno. Essa menor contribuição do componente E[I] do espaço π no 1,3-pentadieno diminui a energia total de interferência dessa molécula em relação à do isômero não-conjugado.

Tabela 5.1. Contribuições de Energia de Interferência (kcal/mol) na molécula trans-1,3-pentadieno

	E[I]	E[II]	E[I+II]
σ C1-C2	-92,35	0,26	-92,09
σ C2-C3	-92,94	0,41	-92,53
σ C3-C4	-92,52	0,26	-92,26
σ C4-C5	-91,94	0,44	-91,50
C1-H	-87,02	0,51	-86,51
C1-H'	-86,93	0,51	-86,42
C2-H	-87,40	0,51	-86,88
C3-H	-87,27	0,51	-86,76
C4-H	-87,13	0,51	-86,61
C5-H	-86,50	0,53	-85,97
C5-H'	-85,93	0,52	-85,41
C5-H''	-85,93	0,52	-85,41
π	-81,63	-2,97	-84,60

Tabela 5.2. Contribuições de Energia de Interferência (kcal/mol) na molécula trans-1,4-pentadieno.

	E[I]	E[II]	E[I+II]
σ C1-C2	-92,12	0,26	-91,87
σ C2-C3	-91,98	0,44	-91,54
σ C3-C4	-91,98	0,44	-91,54
σ C4-C5	-92,12	0,26	-91,87
C1-H	-87,00	0,51	-86,50
C1-H'	-86,94	0,51	-86,43
C2-H	-87,25	0,51	-86,74
C3-H	-86,50	0,53	-85,97
C3-H'	-86,50	0,53	-85,97
C4-H	-87,25	0,51	-86,74
C5-H	-87,00	0,51	-86,50
C5-H'	-86,94	0,51	-86,43
π	-100,37	1,44	-98,93

A diferença entre as ligações π nas duas moléculas é melhor compreendida separando-se o componente E[I] em contribuições de interferência entre cada par de orbitais do tipo p do espaço π . Os distintos emparelhamentos e suas contribuições estão apresentadas nas Tabelas 5.3 e 5.4.

A Tabela 5.3 mostra a energia total de interferência e suas contribuições em termos de energia cinética e potencial para os pares de orbitais do 1,3-pentadieno. Os pares denominados π C1-C2 e π C3-C4 correspondem às duas ligações π presentes no 1,3-pentadieno. Esses valores estão de acordo com os obtidos para a ligação π de alquenos não-conjugados. Entretanto, contribuições decorrentes da interferência envolvendo outros pares de orbitais são desestabilizantes. Em particular, o par de orbital denominado π C2-C3, correspondente aos átomos de carbono envolvidos na ligação central C-C, é responsável pelo

principal efeito desestabilizante causado pelo efeito de interferência. A decomposição da energia de interferência entre esses pares de orbitais com contribuição desestabilizante mostra que eles contribuem para o aumento de energia cinética e, em uma menor extensão, para a diminuição da energia potencial dos elétrons na região de ligação, um mecanismo oposto aquele que ocorre na formação de ligações covalentes. Uma vez que todas as contribuições quanto-mecânicas para a energia dos elétrons π descritos por esses orbitais está isolada nesse termo, fica evidente que as diferenças entre propriedades de isômeros conjugados e não-conjugados (como diminuição da distância de ligação C2-C3 e estabilidade termodinâmica) não pode ser atribuída a efeitos covalentes entre elétrons no espaço π .

Tabela 5.3. Contribuições da Energia de Interferência (kcal/mol) de cada par de orbital nas ligações π conjugadas da molécula trans-1,3-pentadieno.

	$T[I]$	$V[I]$	$E[I]$
<i>Pares de Orbital Adjacentes</i>			
π C1-C2	-118,96	-69,82	-49,14
π C2-C3	9,96	-3,30	6,66
π C3-C4	-122,83	-72,22	-50,62
<i>Outros Pares de Orbital</i>			
π C1-C3	7,59	-3,20	4,38
π C2-C4	8,98	-3,91	5,07
π C1-C4	3,72	-1,71	2,02

A Tabela 5.4 mostra as contribuições de interferência para todos os pares de orbitais do espaço π do 1,4-pentadieno. Por causa de sua simetria, apenas quatro valores distintos são possíveis. Aqueles correspondentes às ligações π do 1,4-pentadieno, denominados π C1-C2 e π C4-C5, são bem similares aos do isômero conjugado. Mais interessantes, porém, são as contribuições dos outros pares de orbitais. Nesse caso, não há contribuição desestabilizante

significativa desses pares e este é o motivo pelo qual há grande diferença na energia de interferência do espaço π nessa molécula e no isômero cojugado. De fato, também é por isso que a aproximação do emparelhamento perfeito (PP) é válida no 1,4-pentadieno. Novamente, fica evidente que não há nenhuma contribuição covalente adicional - além da responsável pela formação das ligações σ e das duas ligações π , é claro - responsável pelas propriedades do estado fundamental do 1,4-pentadieno.

Tabela 5.4. Contribuições de Energia de Interferência (kcal/mol) de cada par de orbital nas ligações π da molécula trans-1,4-pentadieno.

	T[I]	V[I]	E[I]
π C1-C2/C4-C5	-123,64	73,10	-50,54
π C2-C4	1,00	-0,57	0,43
π C1-C4/C2-C5	0,28	-0,16	0,12
π C1-C5	0,08	-0,04	0,04

A Figura 5.1 mostra o diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π para a molécula trans-1,3-pentadieno. Densidade eletrônica nas ligações π do dieno está sendo deslocada de regiões próximas dos núcleos de carbono em direção ao centro da ligação pelo efeito de interferência. Por outro lado, a interferência está removendo densidade eletrônica da região entre os átomos de carbono 2 e 3. Esse cenário vai contra a noção de que existe algo como "deslocalização da ligação" nessa molécula. O mesmo foi encontrado para a molécula trans-1,3-butadieno em um trabalho anterior [38] e parece ser uma tendência geral para hidrocarbonetos conjugados não-aromáticos.

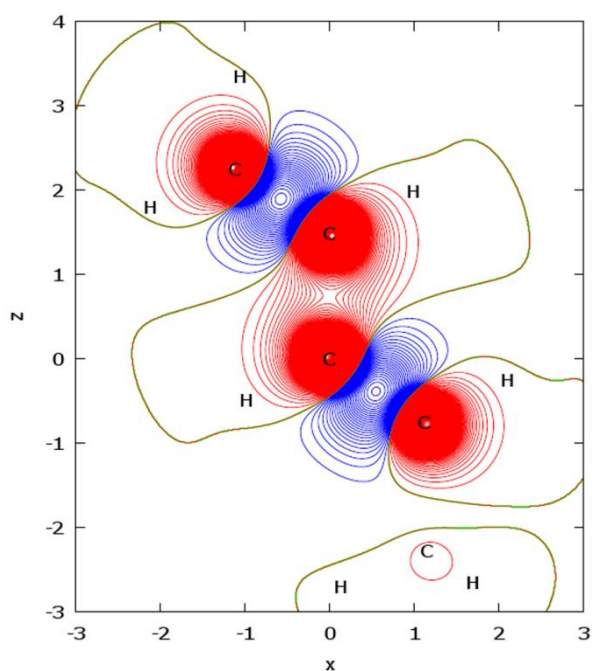


Figura 5.1. Diagrama de contorno da densidade de interferência para o espaço π da molécula trans-1,3-pentadieno, plotada em um corte especial paralelo ao plano da molécula a uma distância y de 0,3 angstroms. A linha verde corresponde à densidade de interferência igual a zero; a linha azul adjacente corresponde a um valor de densidade de $\rho_i = +0,0002 \text{ V}^{-1}$, seguido por passos com incremento de $s = +0,0002 \text{ V}^{-1}$. Os valores correspondentes para as linhas vermelhão são $\rho_i = -0,0002 \text{ V}^{-1}$, seguido por passos com incremento $s = -0,0002 \text{ V}^{-1}$. Limites: $\rho_{\min} = -0,0164 \text{ V}^{-1}$; $\rho_{\max} = 0,0050 \text{ V}^{-1}$.

Vale a pena ressaltar que a densidade negativa de interferência corresponde à interferência destrutiva, enquanto densidade positiva de interferência (interferência construtiva) está diretamente relacionada à formação de ligação química. Dessa forma, parece que, quando duas ligações π de dois elétrons estão próximas (i.e. dois pares de elétrons acoplados em singlete), há o surgimento de interferência destrutiva, levando a uma contribuição desestabilizante para a energia total. Esse efeito é equivalente, e tem a mesma origem fundamental, que a repulsão entre dois átomos de He.

É importante ressaltar que esse resultado não contraria a afirmação de que a estabilidade termodinâmica de compostos conjugados é maior do que a de compostos não-conjugados. Ele apenas mostra que contribuições covalentes devido a conjugação são

desestabilizantes e que, portanto, a origem da estabilidade termodinâmica deve ser encontrada em efeitos de natureza quase-clássica.

5.1.2 – Energia de Interferência em isômeros do trans-hexadieno

A Figura 5.2 mostra o perfil de energia total de interferência, $E[I+II]$, para as diversas ligações (C-C) σ . Nesse caso, é fácil verificar que há uma correlação entre o ambiente químico da ligação e seu valor de $E[I+II]$. Por exemplo, a energia total de interferência associada à ligação σ entre duas ligações duplas dos isômeros 1,3 e 2,4-hexadieno são similares - apenas 0,10 kcal/mol de diferença - e apresentam valores absolutos maiores que os das outras ligações σ . Além disso, a energia de interferência associada ao componente σ das ligações duplas em todos os isômeros são bem similares e diferem no máximo de 0,30 kcal/mol. No caso das ligações C-H, os isômeros diferem no máximo em 2,10 kcal/mol.

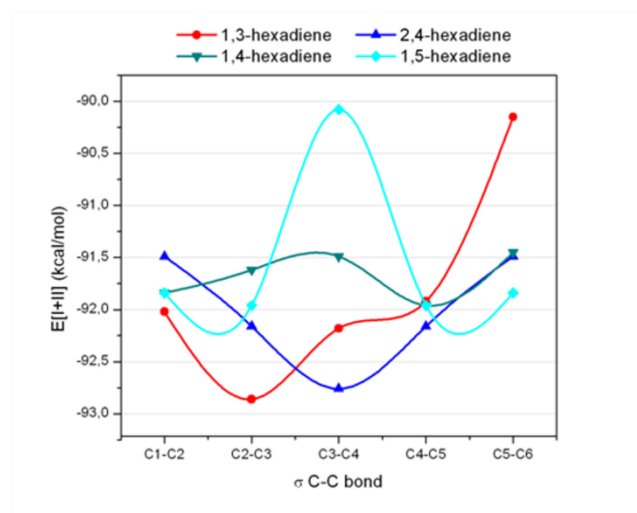


Figura 5.2. Perfil de Energia de Interferência nas ligações (C-C) σ de isômeros do hexadieno.

A Tabela 5.5 mostra os resultados para a energia de interferência no espaço π associada aos pares de orbitais do 1,3 e 2,4-hexadieno. Os resultados estão em completo acordo com o apresentado pelo isômero conjugado do pentadieno, i.e., os pares de orbitais

correspondentes às ligações π apresentam energias de interferência muito similares, enquanto as contribuições a partir de outros pares de orbitais são significativamente desestabilizantes, em especial as da ligação C-C central. A Tabela 5.6 mostra as contribuições de interferência entre os pares de orbitais dos dois isômeros não-conjugados do hexadieno. Assim como o 1,4-pentadieno, as contribuições desestabilizantes dos pares de orbitais que não participam da ligação π são muito menos significativas.

Tabela 5.5. Contribuições de Energia de Interferência (kcal/mol) de cada par de orbital nas ligações π conjugadas das moléculas 1,3 e 2,4-hexadieno.

	1,3-hexadieno		2,4-hexadieno
	E[I]		E[I]
<i>Pares de Orbital Adjacentes</i>			
π C1-C2	-49,05	π C2-C3	-50,79
π C2-C3	6,78	π C3-C4	7,32
π C3-C4	-50,57	π C4-C5	-50,79
<i>Outros Pares de Orbital</i>			
π C1-C3	4,73	π C2-C4	5,68
π C2-C4	5,53	π C3-C5	5,68
π C1-C4	2,22	π C2-C5	2,53

Tabela 5.6. Contribuições de Energia de Interferência (kcal/mol) de cada par de orbital nas ligações π das moléculas 1,4 e 1,5-hexadieno.

	1,4-hexadieno		1,5-hexadieno
	E[I]		E[I]
<i>Pares de Orbital Adjacentes</i>			
π C4-C5	-52,14	π C1-C2	-50,72
π C1-C2	-50,71	π C5-C6	-50,72
<i>Outros Pares de Orbital</i>			
π C2-C4	0,49	π C2-C5	0,00
π C2-C5	0,23	π C1-C5	0,00
π C1-C4	0,21	π C2-C6	0,00
π C1-C5	0,11	π C1-C6	0,00

A Figura 5.3 mostra o diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π para as moléculas 1,3 e 2,4-hexadieno. O padrão observado é o mesmo para os outros sistemas conjugados: o efeito de interferência aumenta a densidade eletrônica nas regiões entre os átomos de carbono conectados por ligações duplas e reduz a densidade eletrônica na região da ligação central C-C correspondente. Assim como para os outros hidrocarbonetos conjugados, o efeito de interferência promove a localização das duas ligações π dessas moléculas.

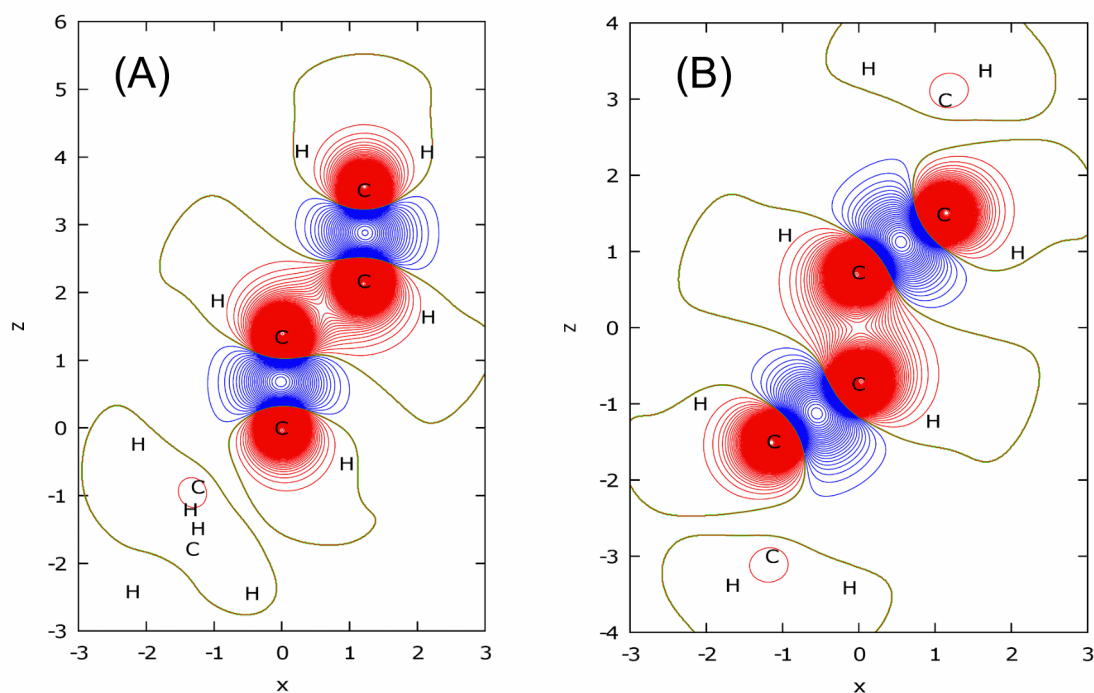


Figura 5.3. Diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π das moléculas 1,3-hexadieno (A) e 2,4-hexadieno (B), plotadas em um corte especial paralelo ao plano da molécula a uma distância $y=0,30 \text{ \AA}$. Linha azul: $\rho_i = +0,0002 \text{ V}^{-1}$, $s = +0,0002 \text{ V}^{-1}$. Linha vermelha: $\rho_i = -0,0002 \text{ V}^{-1}$, $s = -0,0002 \text{ V}^{-1}$. (A) $\rho_{\min} = -0,0164 \text{ V}^{-1}$; $\rho_{\max} = 0,0050 \text{ V}^{-1}$. (B) $\rho_{\min} = -0,0156 \text{ V}^{-1}$; $\rho_{\max} = 0,0050 \text{ V}^{-1}$.

5.1.3 – Energia de Interferência na Molécula de 1,4-ciclohexadieno

Com o intuito de mostrar o perfil de densidade de interferência para um isômero não-conjugado, foram realizados cálculos similares para a molécula de 1,4-ciclohexadieno. Nesse caso, as duas ligações π estão em um mesmo plano e, portanto, o efeito de interferência do espaço π devido às duas ligações pode ser mostrado em um mesmo gráfico.

A Tabela 5.7 mostra os resultados da partição de energia para o 1,4-ciclohexadieno, obtidos em cálculos GVB-PP e SCVB na geometria de equilíbrio. Comparando os dois resultados, fica evidente que a aproximação do emparelhamento perfeito é válida para este caso. As diferenças nas contribuições dos vários componentes da energia de interferência estão variando, no máximo, em 2,5 milihartrees.

Tabela 5.7. Partição da energia (hartree) do 1,4-ciclohexadieno em níveis GVB-PP e SC.

	1,4-ciclohexadieno	
	GVB-PP	SC
E[ref]	-227,8911	-227,8936
E[x]	-2,0785	-2,0775
E[I]	-2,1525	-2,1506
E[II]	0,0214	0,0209
E[tot]	-232,1006	-232,1007

A Tabela 5.8 mostra o resultado das contribuições de energia de interferência dos pares de orbitais do 1,4-ciclohexadieno. Por causa de sua simetria, apenas três distintos emparelhamentos são possíveis. Assim como outras moléculas não-conjugadas, as contribuições desestabilizantes dos pares de orbitais que não participam das ligações π são muito menos significativas.

Tabela 5.8. Contribuições de Energia de Interferência para cada par de orbital nas ligações π do 1,4-ciclohexadieno.

Orbital Pair	E[I] (kcal/mol)
C1-C2 / C4-C5	-52,31
C1-C4 / C2-C5	0,38
C1-C5 / C2-C4	0,22

A Figura 5.4 mostra o diagrama de contorno da densidade de interferência π para a molécula de 1,4-ciclohexadieno. Mais uma vez, fica claro que o efeito de interferência está aumentando a densidade eletrônica nas regiões entre os carbonos conectados por ligações duplas, deslocando densidade de regiões próximas dos núcleos de carbono. Entretanto, não há

remoção significativa da densidade eletrônica de regiões correspondentes às outras ligações carbono-carbono, em acordo com os resultados obtidos para outros sistemas não-conjugados.

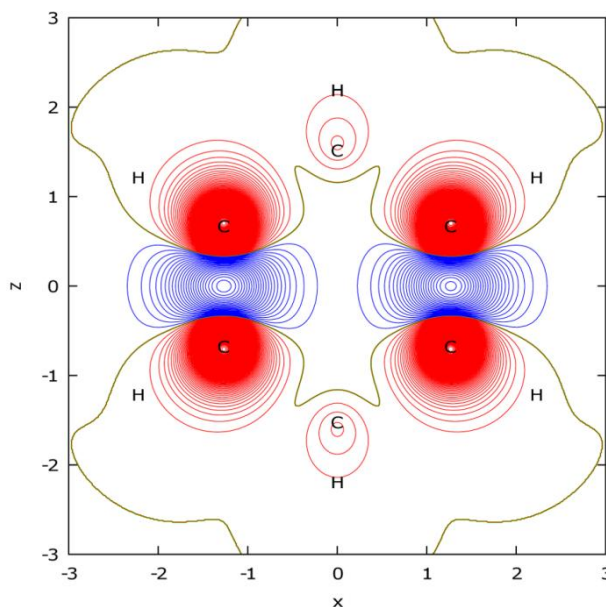


Figura 5.4. Diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π da molécula 1,4-ciclohexadieno, plotada em um corte especial paralelo ao plano da molécula a uma distância $y=0,30 \text{ \AA}$.

Linha azul: $\rho_i = +0,0002 \text{ V}^{-1}$, $s = +0,0002 \text{ V}^{-1}$. Linha vermelha: $\rho_i = -0,0002 \text{ V}^{-1}$, $s = -0,0002 \text{ V}^{-1}$.

$$\rho_{\min} = -0,0160 \text{ V}^{-1}; \rho_{\max} = 0,0048 \text{ V}^{-1}.$$

5.1.4 – Energia de Interferência nas moléculas 1,3,5-hexatrieno e 1,3,5,7-octatetraeno

Com o intuito de verificar a generalidade das propriedades observadas para os dienos conjugados, foram realizados cálculos de partição da energia para as moléculas 1,3,5-hexatrieno e 1,3,5,7-octatetraeno. A geometria otimizada para o hexatrieno foi obtida em nível de cálculo CASSCF(6,6)/cc-pVDZ, enquanto o octatetraeno foi calculado em CASSCF(8,8)/cc-pVDZ. As distâncias de ligação nesses níveis de cálculo estão mostradas na Figura 5.5.

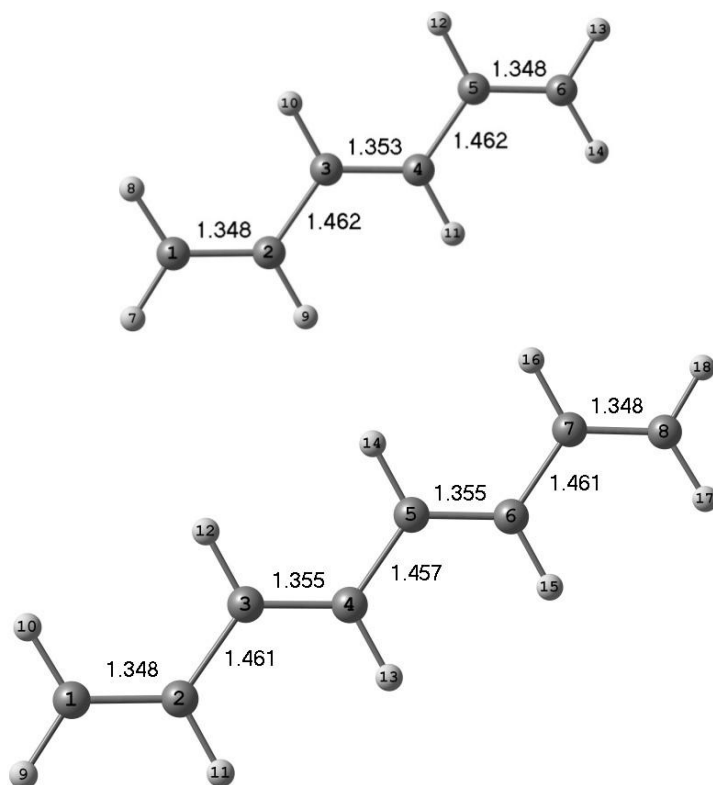


Figura 5.5. Geometrias otimizadas para as moléculas 1,3,5-hexatrieno e 1,3,5,7-octatetraeno em níveis CASSCF(6,6)/cc-pVDZ e CASSCF(8,8)/cc-pVDZ, respectivamente. As distâncias de ligação estão em Å.

Existem alguns resultados geométricos interessantes observados para os dois polienos. As ligações duplas C-C terminais possuem o menor comprimento nesses sistemas: 1,348 Å. A ligação C-C central do hexatrieno apresenta um pequeno aumento no comprimento: 1,353 Å, enquanto as duas ligações duplas centrais do octatetraeno apresentam um comprimento de 1,355 Å. As ligações C-C simples do hexatrieno e as ligações C-C simples externas do octatetraeno possuem basicamente o mesmo comprimento: 1,462 Å e 1,461 Å. Entretanto, a ligação C-C simples central do octatetraeno é menor que as outras ligações simples, com um comprimento de 1,457 Å.

As Tabelas 5.9 e 5.10 mostram as contribuições de energia de interferência do espaço π de cada par de orbitais do hexatrieno e octatetraeno, respectivamente. Assim como os casos anteriores, os pares de orbitais associados às ligações π exibem a principal contribuição estabilizante no espaço π . Além disso, contribuições de interferência oriundas de outros pares

de orbitais são desestabilizantes, sendo as maiores contribuições associadas aos pares denominados π C2-C3 e π C4-C5 (além do π C6-C7, no caso do octatetraeno), que correspondem aos átomos de carbono envolvidos nas duas ligações simples C-C centrais. O fato de que esse mesmo comportamento foi observado para dienos conjugados sugere fortemente que esse efeito é geral para todos os hidrocarbonetos conjugados não-aromáticos.

Tabela 5.9. Contribuições de Energia de Interferência de cada par de orbital no espaço π do 1,3,5-hexatrieno.

	E[I] (kcal/mol)
<i>Pares de Orbital Adjacente</i>	
π C1-C2	-48,58
π C2-C3	6,39
π C3-C4	-47,99
π C4-C5	6,39
π C5-C6	-48,58
<i>Pares de Orbital 1,3</i>	
π C1-C3	4,92
π C2-C4	4,79
π C3-C5	4,79
π C4-C6	4,92
<i>Outros Pares de Orbital</i>	
π C1-C4	2,04
π C2-C5	0,17
π C3-C6	2,04
π C1-C5	0,09
π C2-C6	0,09
π C1-C6	0,05

Tabela 5.10. Contribuições de Energia de Interferência de cada par de orbital no espaço π do *all-trans* 1,3,5,7-octatetraeno.

	E[I]		E[I]		E[I]
<i>Pares de Orbital</i>		<i>Pares de Orbital</i>		<i>Outros Pares</i>	
<i>Adjacentes</i>		<i>1,3 e 1,4</i>		<i>de Orbital</i>	
π C1-C2	-48,51	π C1-C3	4,99	π C1-C5	0,10
π C2-C3	6,39	π C2-C4	4,80	π C2-C6	0,10
π C3-C4	-47,66	π C3-C5	5,08	π C3-C7	0,10
π C4-C5	6,37	π C4-C6	5,08	π C4-C8	0,10
π C5-C6	-47,66	π C5-C7	4,80	π C1-C6	0,06
π C6-C7	6,39	π C6-C8	4,99	π C2-C7	-0,02
π C7-C8	-48,51	π C1-C4	2,04	π C3-C8	0,06
-	-	π C2-C5	0,16	π C1-C7	0,00
-	-	π C3-C6	2,11	π C2-C8	0,00
-	-	π C4-C7	0,16	π C1-C8	0,01
-	-	π C5-C8	2,04	-	-

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram o diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π do 1,3,5-hexatrieno e 1,3,5,7-octatetraeno, respectivamente. Assim como para outras moléculas conjugadas, o efeito de interferência está promovendo um aumento da densidade eletrônica em regiões entre átomos conectados por ligações duplas e removendo densidade eletrônica em regiões correspondentes às duas ligações C-C simples centrais.

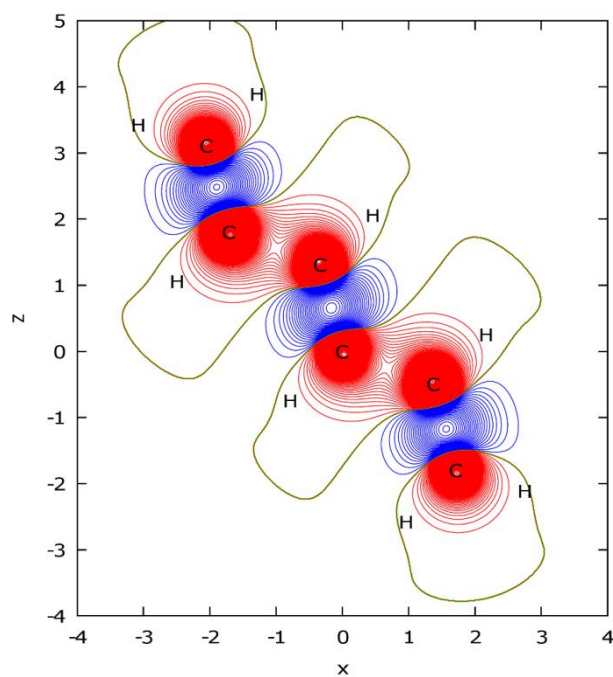


Figura 5.6. Diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π da molécula 1,3,5-hexatrieno, plotada em um corte especial paralelo ao plano da molécula a uma distância $y=0,30 \text{ \AA}$. Linha azul: $\rho_i = +0,0002 \text{ V}^{-1}$, $s = +0,0002 \text{ V}^{-1}$. Linha vermelha: $\rho_i = -0,0002 \text{ V}^{-1}$, $s = -0,0002 \text{ V}^{-1}$. $\rho_{\min} = -0,0158 \text{ V}^{-1}$;
 $\rho_{\max} = 0,0050 \text{ V}^{-1}$.

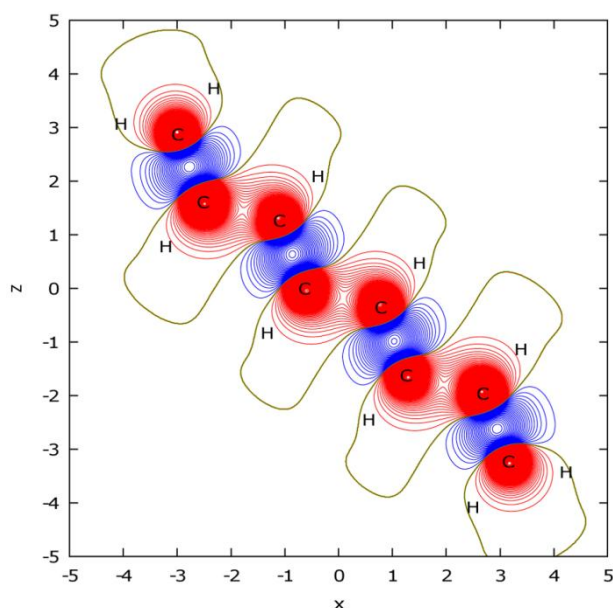


Figura 5.7. Diagrama de contorno da densidade de interferência do espaço π da molécula 1,3,5,7-octatetraeno, plotada em um corte especial paralelo ao plano da molécula a uma distância $y=0,30 \text{ \AA}$.

Linha azul: $\rho_i = +0,0002 \text{ V}^{-1}$, $s = +0,0002 \text{ V}^{-1}$. Linha vermelha: $\rho_i = -0,0002 \text{ V}^{-1}$, $s = -0,0002 \text{ V}^{-1}$.

$$\rho_{\min} = -0,0158 \text{ V}^{-1}; \rho_{\max} = 0,0050 \text{ V}^{-1}.$$

Para investigar o padrão de comprimento das ligações C-C em polienos, foram analisadas as somas das energias de interferência de primeira e segunda ordens das ligações (C-C) σ e a energia de interferência atribuída a cada par de orbital adjacente às ligações π nas moléculas de hexatrieno e octatetraeno. Essa contribuição de interferência será denominada $E[\text{I+II}]_{\sigma,\pi(1,2)}$ e corresponde à energia de interferência total associada à ligação entre os dois átomos.

A Tabela 5.11 mostra a contribuição $E[\text{I+II}]_{\sigma,\pi(1,2)}$ em função do comprimento de ligação para o hexatrieno e o octatetraeno. É possível verificar que, para ambas as moléculas, $E[\text{I+II}]_{\sigma,\pi(1,2)}$ atinge valores mais negativos com a diminuição do comprimento de ligação. Entretanto, essa variação é apenas significativa ao comparar ligações simples e duplas. Na molécula de octatetraeno, por exemplo, a diferença de energia de interferência entre as ligações C-C simples e C-C duplas terminais é de 54,12 kcal/mol. Por outro lado, a diferença

entre a energia de interferência da ligação C-C simples central e qualquer outra ligação simples da molécula é apenas 0,03 kcal/mol, enquanto a diferença entre a ligação C-C dupla central e as terminais é de 0,33 kcal/mol. Dessa forma, não é possível associar diretamente os comprimentos de ligação com variações de energia de interferência nessas moléculas. Conforme verificado em trabalhos anteriores [38], as contribuições quase-clássicas são os fatores decisivos no estabelecimento do comprimento de ligação final.

Tabela 5.11. Energia de Interferência para ligações (C-C) σ e (C-C) π em função do comprimento de ligação na geometria de equilíbrio das moléculas de hexatrieno e octatetraeno.

Hexatrieno			Octatetraeno		
Ligação	Comprimento de Ligação (Å)	$E[I+II]_{\sigma,\pi(1,2)}$ (kcal/mol)	Bond	Comprimento de Ligação (Å)	$E[I+II]_{\sigma,\pi(1,2)}$ (kcal/mol)
C1-C2	1,348	-140,86	C1-C2	1,348	-140,75
C2-C3	1,462	-86,68	C2-C3	1,461	-86,63
C3-C4	1,353	-140,77	C3-C4	1,355	-140,42
-	-	-	C4-C5	1,457	-86,66

5.2 – Estabilidade Relativa de Isômeros Conjugados e Não-Conjugados

Nas seções anteriores, foi mostrado que a ligação química é sempre dominada pela contribuição de interferência e que compostos homólogos exibem valores similares de energia de interferência para o mesmo tipo de ligação. Nesta seção, a estabilidade relativa de isômeros conjugados e não-conjugados será investigada, comparando a contribuição de cada termo da energia para a energia eletrônica total.

A Tabela 5.12 mostra a partição de energia para os isômeros do pentadieno, com os elétrons π tratados tanto em nível GVB-PP quanto em SC, na geometria de equilíbrio. Comparando os dois níveis de cálculo para o isômero conjugado, é possível verificar que a aproximação PP superestima a contribuição da energia de interferência de primeira ordem para a estabilidade da molécula, enquanto aumenta significativamente os termos de referência e troca. Entretanto, devido a um cancelamento de termos, a diferença de energia total entre as duas descrições de 1,3-pentadieno é de apenas 2,3 kcal/mol. A razão pela qual a aproximação PP não leva a uma boa descrição da partição de energia é que ela desconsidera as contribuições de pares de orbitais não-adjacentes do espaço π . Para a molécula de 1,4-pentadieno, por sua vez, as duas descrições são bem similares, mostrando que a aproximação PP é válida para este caso. Comparando as contribuições de cada parte da energia eletrônica das duas moléculas em um nível de cálculo que contém todos os termos necessários para descrever apropriadamente a ligação conjugada (i.e., o nível SC), o termo $E[\text{ref}+x]$ (i.e., a energia na ausência de interferência) contribui com cerca de 20,5 kcal/mol para a estabilização do 1,3-pentadieno, comparado ao seu isômero não-conjugado. Portanto, o efeito de interferência não é responsável pela estabilidade relativa apresentada pelo isômero conjugado, em contraste com a noção de que efeitos covalentes decorrentes da presença de ligações π alternadas levam a uma maior estabilidade.

Tabela 5.12. Partição da energia (hartree) dos isômeros de pentadieno nos níveis GVB-PP e SCVB.

	1,3-pentadieno		1,4-pentadieno	
	GVB-PP	SC	GVB-PP	SC
E[ref]	-190,6060	-190,6492	-190,6108	-190,6129
E[x]	-1,7428	-1,7323	-1,7367	-1,7360
E[I]	-1,8622	-1,8255	-1,8567	-1,8549
E[II]	0,0179	0,0102	0,0181	0,0176
E[tot]	-194,1931	-194,1967	-194,1861	-194,1862

A Tabela 5.13 e a Figura 5.8 mostram a partição de energia para dois isômeros conjugados e dois não-conjugados da molécula de trans-hexadieno. Assim como os isômeros de pentadieno, as contribuições de referência e troca são as responsáveis pela maior estabilidade dos isômeros conjugados. Isso é interessante, uma vez que a soma dessas quantidades corresponde à energia associada à densidade eletrônica quase-clássica (corrigida para a antisimetria entre elétrons em grupos diferentes). Mais uma vez, fica evidente que qualquer explicação para a estabilidade termodinâmica relativa desses isômeros deve, obrigatoriamente, vir da consideração de efeitos quase-clássicos, contradizendo a atribuição usual de deslocalização para a ligação.

Tabela 5.13. Partição da energia (hartree) dos isômeros de hexadieno.

	2,4-hexadieno	1,3-hexadieno	1,4-hexadieno	1,5-hexadieno
	(SC)	(SC)	(GVB-PP)	(GVB-PP)
E[ref]	-228,9588	-228,9653	-228,9485	-228,9549
E[x]	-2,0824	-2,0706	-2,0664	-2,0589
E[I]	-2,2507	-2,2532	-2,2782	-2,2780
E[II]	0,0126	0,0127	0,0222	0,0221
E[tot]	-233,2794	-233,2764	-233,2710	-233,2696

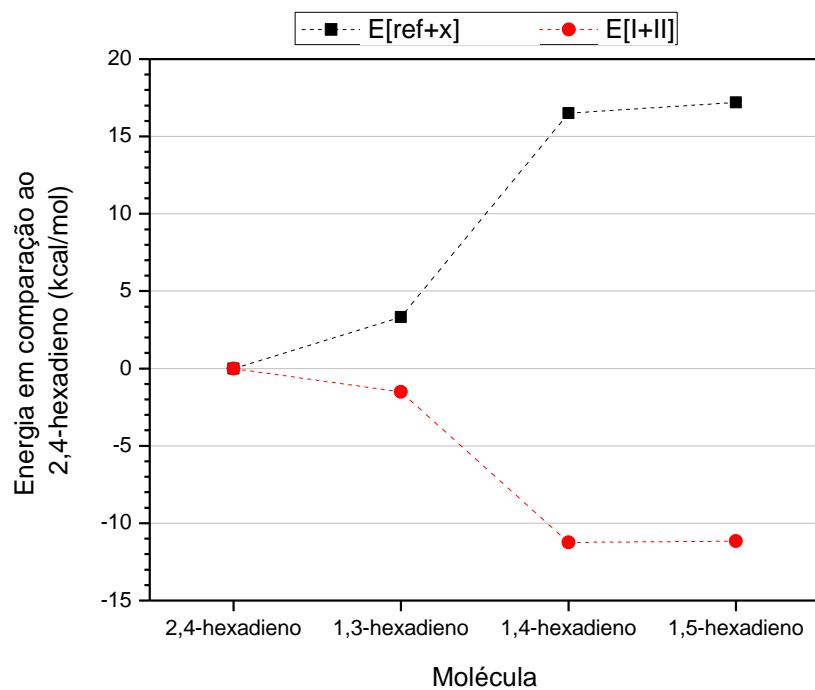


Figura 5.8. Partição de energia para isômeros do tipo trans-hexadieno.

6 – Conclusões

A natureza da ligação química em dienos e polienos foi investigada usando o método GPF-EP. Esse método foi aplicado para investigar a natureza da ligação química em isômeros conjugados e não-conjugados de hidrocarbonetos e avaliar a contribuição de cada componente da energia para a estabilização das moléculas.

Em todos os casos foi mostrado que, do ponto de vista energético, o efeito de interferência responsável pela formação da ligação promove uma redução da energia cinética na região da ligação, em comparação com a energia cinética oriunda da densidade quase-clássica, e um leve aumento da energia potencial, estabelecendo um cenário bem geral para a formação das ligações. A transferabilidade da energia de interferência para ligações quimicamente similares em moléculas diferentes foi também verificada, o que está de acordo com nossos resultados anteriores, validando então o método.

Também foi mostrado que em todos os casos a interferência quanto-mecânica tem o efeito de concentrar a densidade eletrônica π entre os dois átomos de carbono diretamente envolvidos nas ligações $(C-C)_\pi$. Para isômeros conjugados, esse efeito é acompanhado de uma redução significativa da densidade eletrônica no espaço π da ligação $(C-C)_\sigma$ vizinha. Esse padrão é também observado em polienos maiores e leva à conclusão de que o conceito de deslocalização de ligação no espaço π não pode ser usado para explicar as diferenças na estabilidade termodinâmica e outras propriedades dos dienos e polienos conjugados em relação aos seus isômeros não-conjugados.

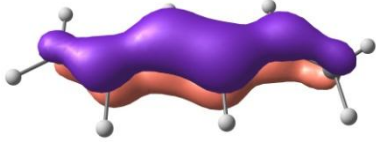
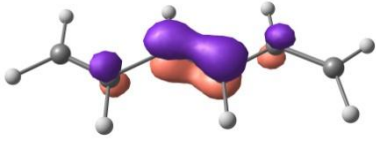
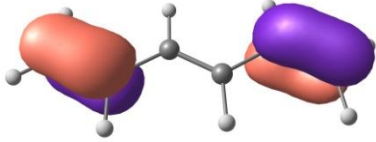
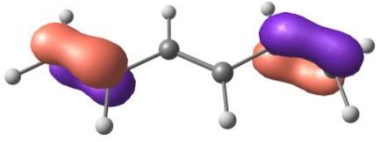
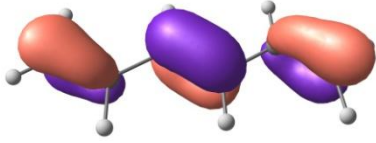
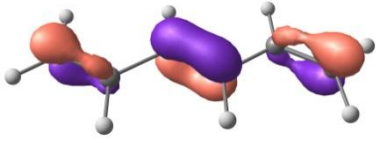
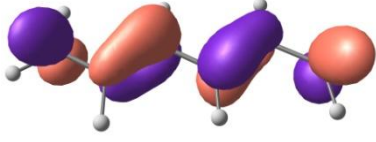
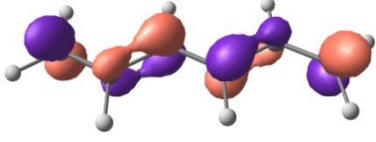
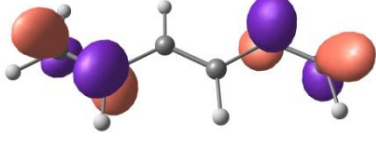
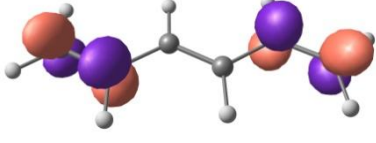
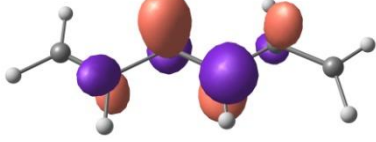
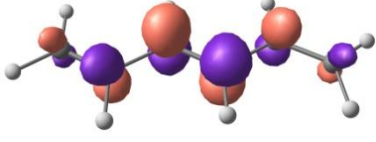
Em todos os casos, os resultados mostram que a soma das contribuições de referência e de troca entre elétrons de grupos distintos é o fator que determina a maior estabilidade termodinâmica dos compostos conjugados em relação aos não-conjugados. Isso implica em que os efeitos responsáveis pelas propriedades características deste tipo de composto conjugado possuem origem na densidade quase-clássica corrigida e são, portanto, associados a

efeitos quase-clássicos ao invés de covalentes. Para a obtenção de um quadro completo, resta determinar a natureza dessas contribuições quase-clássicas, trabalho que está em andamento.

7 – Apêndice

7.1 – Orbitais CASSCF dos polienos

7.1.1 – Hexatrieno

Tabela 7.1. Orbitais HF e CASSCF(6,6) do <i>all-trans</i> hexatrieno.		
Orbital	HF (-231.8278 hartree)	CASSCF (-231,9113 hartree)
Ψ_1		
Ψ_2		
Ψ_3		
Ψ_4		
Ψ_5		
Ψ_6		

7.1.2 – Octatetraeno

Tabela 7.2. Orbitais HF e CASSCF(8,8) do *all-trans* octatetraeno.

Orbital	HF (-308,7268 hartree)	CASSCF (-308,8335 hartree)
Ψ_1		
Ψ_2		
Ψ_3		
Ψ_4		
Ψ_5		
Ψ_6		
Ψ_7		
Ψ_8		

7.2 – Orbitais SC dos dienos e polienos

7.2.1 – Dienos

Tabela 7.3. Orbitais SC dos isômeros de trans-pentadieno.

Orbital	1,3-pentadieno	1,4-pentadieno
Ψ_1		
Ψ_2		
Ψ_3		
Ψ_4		

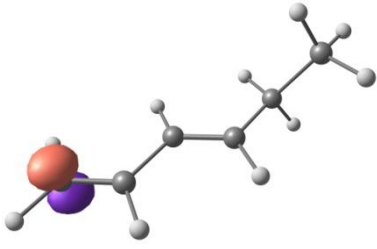
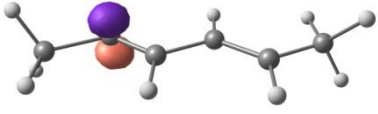
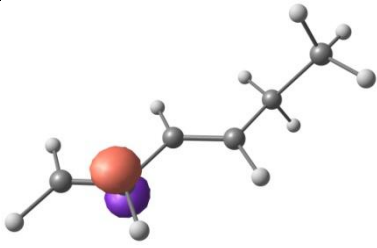
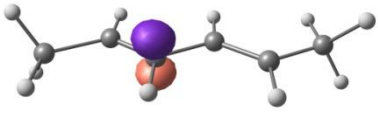
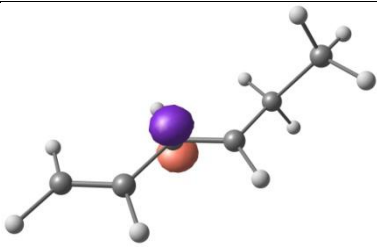
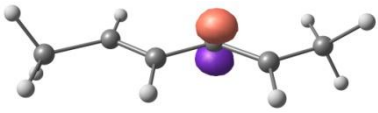
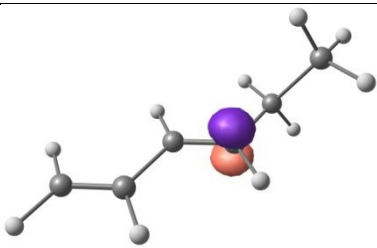
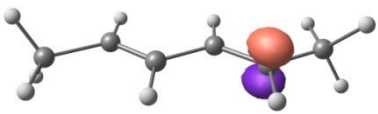
Tabela 7.4. Orbitais SC dos isômeros conjugados de trans-hexadieno.		
Orbital	1,3-hexadieno	2,4-hexadieno
Ψ_1		
Ψ_2		
Ψ_3		
Ψ_4		

Tabela 7.5. Orbitais SC dos isômeros não-conjugados de trans-hexadieno.

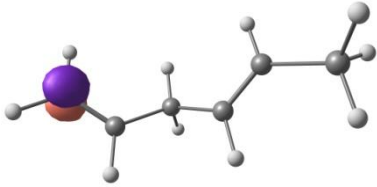
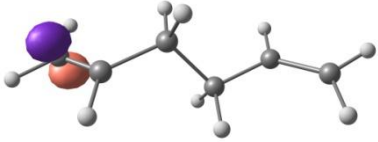
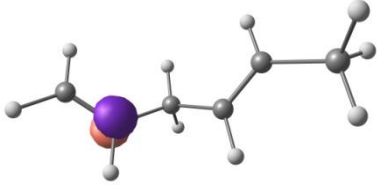
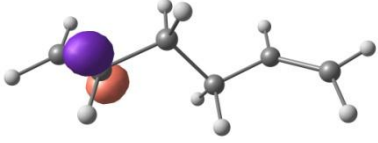
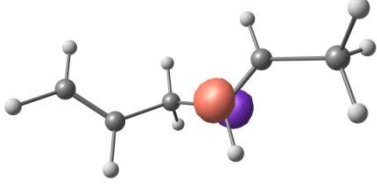
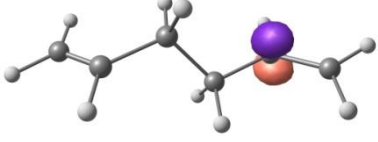
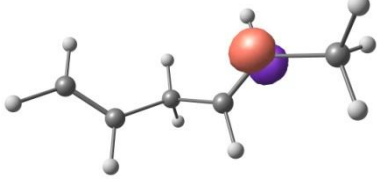
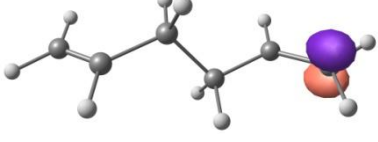
Orbital	1,4-hexadieno	1,5-hexadieno
Ψ_1		
Ψ_2		
Ψ_3		
Ψ_4		

Tabela 7.6. Orbitais SC do 1,4-ciclohexadieno.

Orbital	1,4-ciclohexadieno
Ψ_1	
Ψ_2	
Ψ_3	
Ψ_4	

7.2.2 – Polienos

Tabela 7.7. Orbitais SC das moléculas de *all-trans* hexatrieno e octatetraeno.

Orbital	HF (-308,7268 hartree)	CASSCF (-308,8335 hartree)
Ψ_1		
Ψ_2		
Ψ_3		
Ψ_4		
Ψ_5		
Ψ_6		
Ψ_7	-	
Ψ_8	-	

8 – Referências

- [1] Nascimento, M. A. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **19**(2), 245 (2007).
- [2] Partigton, J. R.; *A Short History of Chemistry*, Dover: New York (1989).
- [3] Cardozo, T. M. Tese de Doutorado – “*A ligação química como um fenômeno de interferência*”. IQ-UFRJ. (2009).
- [4] Nascimento, M. A. C. In: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Morgon, N. H. & Coutinho, K. Editora Livraria da Física, São Paulo, p.209 (2007).
- [5] Barbosa, A. G. H. Tese de Doutorado - “*Mecânica Quântica de Muitas Partículas e a Teoria de Ligação Química*”. IQ-UFRJ (2002).
- [6] Goddard III, W. A. *Phys. Rev.* **157**(1), 73 (1967)
- [7] Goddard III, W. A. et al. *Acc. Chem. Res.* **6**, 368 (1973)
- [8] Gerratt, J. et al. *Chem. Soc. Rev.* **26**, 87 (1997)
- [9] Hartree, D. R. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 328 (1928).
- [10] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [11] Fock, V. Z. *Phys.* **15**, 126 (1930).
- [12] Mulliken, R. S. *Phys. Rev.* **32**, 186 (1928).
- [13] Mulliken, R. S. *Phys. Rev.* **32**, 761 (1928).
- [14] Mulliken, R. S. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **29**, 1 (1978).
- [15] Heitler, W. & London, F. Z. *Phys.* **44**, 455 (1927).
- [16] Wigner, E. Z. *Phys.* **40**, 883 (1926).
- [17] Barbosa, A. G. H. *Rev. Virtual Quim.* **1**(3), 212 (2009)

- [18] Bobrowicz, F. W. & Goddard III, W. A. In: *Methods of Electronic Structure Theory*, Schaefer III, H. F. Plenum Publishing Corporation (1977).
- [19] McWeeny, R. *Proc. R. Soc. London Ser. A.* **253**, 242 (1959).
- [20] Borin, A. C. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Morgon, N. H. & Coutinho, K. Editora Livraria da Física, São Paulo, p. 171 (2007).
- [21] Roos, B. O. et al. *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).
- [22] Roos, B. O. *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 175 (1980)
- [23] Siegbahn, P. E. M. et al. *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981)
- [24] Szabo, A. & Ostlund, N. L. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications (1996).
- [25] Bock, C. W. et al. *Theochem*, **109** (1-2), 1 (1984).
- [26] Wu, W. et al. *J. Phys. Chem. A*, **104** (38), 8744 (2000).
- [27] Maksic, Z. B. et al. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10873 (2000).
- [28] Marais, D. J. et al. *Tetrahedron*, **17**, 163 (1962).
- [29] Feller, D. & Craig, N. C. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 1601 (2009).
- [30] Wheland, G. W. *Resonance in Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Hoboken (1955).
- [31] Kistiakowsky, G. B. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 146 (1936).
- [32] Schleyer, P. V. R. *Chem. Rev.* **105**, 3433 (2005).
- [33] Jug, K.; Hiberty, P. C. & Shaik, S. *Chem. Rev.* **101**, 1477 (2001).
- [34] Berry, R. S. *J. Chem. Phys.* **26**, 1660 (1957).
- [35] Berry, R. S. *J. Chem. Phys.* **30**, 936 (1959).
- [36] Somayajulu, G. R. *J. Chem. Phys.* **31**, 919 (1959).

- [37] Dewar, M. J. S. & Gleicher, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 692 (1965).
- [38] Cardozo, T. M.; Freitas, G. N. & Nascimento, M. A. C. *J. Phys. Chem. A*, **114**, 549 (2010).
- [39] Hiberty, P. C. *Theochem*, **451**, 237 (1998).
- [40] Hiberty, P. C. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7760 (1995).
- [41] Shaik, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 363 (1987).
- [42] Hiberty, P. C. *Topics in Curr. Chem.* **153**, 29 (1990).
- [43] Heilbronner, E. *J. Chem. Ed.* **66**, 471 (1989).
- [44] Jug, K. & Köster, A. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 6772 (1990).
- [45] Gobbi, A. et al. *Chem. Phys. Lett.* **244**, 27 (1995).
- [46] Ruedenberg, K. *Rev. Mod. Phys.* **34**, 326 (1962).
- [47] Cardozo, T. M. & Nascimento, M. A. C. *J. Chem. Phys.* **130**, 104102 (2009).
- [48] Freitas, G. N. Dissertação de Mestrado – “Hiperpolarizabilidade: um conceito necessário?”. IQ-UFRJ (2010).
- [49] Jaguar, version 7.6, Schrödinger, LLC, New York, (2009).
- [50] van Vleck, J. H. & Sherman, A. *Rev. Mod. Phys.* **7**, 167 (1935).