

FRANCISCO ELIAS JORGE

ESTUDOS SOBRE ÍNDICES DE LIGAÇÃO
EM BASES NÃO-ORTOGONAIS

TESE DE DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, OUTUBRO - 1985

— a minha mãe

— a meu pai, em memória

AGRADECIMENTOS

— Aos Profs. Mário e Myriam Giambiagi pela segura orientação e disponibilidade que sempre me dispensaram e pelo que muito aprendi durante a realização deste trabalho.

— A Paulo Pitanga e Antônio B. Batista pelas discussões e sugestões.

— A Heloisa, Luciano, João, Marçal, Ananias e Uriel pelas discussões e particularmente a Heloisa, também, pela boa vontade e auxílio no português.

— A Luis C.C. Pinto e Luis A. Reis pelo auxílio na parte computacional.

— Aos colegas do CBPF e da UFES pelo apoio e amizade.

— Aos funcionários do CBPF pelo atendimento sempre cordial, em particular a Miriam e Vanda pela atenção a mim dispensada.

— A Helena de S. Ferreira pela excelente datilografia.

— A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização dessa tese.

— Ao CBPF que me propiciou as condições necessárias de trabalho.

— A UFES e CAPES/PICD pelo suporte financeiro.

RESUMO

Ao longo deste trabalho teórico estudamos alguns aspectos da ligação química, através de uma grandeza a ela relacionada.

Inicialmente, propomos uma expressão semi-empírica simples para a energia de ligação, relacionada com um índice de ligação generalizado. Se obtém uma correlação muito boa com os dados experimentais para a energia de ligação intermolecular dos pares de bases dos ácidos nucleicos e outros sistemas ligados por ponte de hidrogênio. Se discutem energias de ligação intramoleculares para um conjunto de compostos contendo ligações típicas e para hidretos. Se comparam os resultados com aqueles obtidos por outros métodos.

A seguir, mostramos que podem-se evitar as populações de recobrimento e orbital negativas introduzindo um fator peso na definição de índice de ligação, junto com uma parametrização adequada. Não é necessário atribuir à mistura contra-intuitiva de orbitais, como é feito por alguns autores, as populações de ligação negativas encontradas em complexos de metais de transição do primeiro período. Essas populações negativas podem ser atribuídas - fundamentalmente - à equipartição da distribuição de carga. Comparam-se os resultados obtidos com diferentes definições de índices de ligação para o ferroceno e discutem-se os efeitos da parametrização.

No Capítulo IV vemos que, para as definições de índices de ligação terem as propriedades de invariância desejadas, deve-se considerar o caráter tensorial das matrizes envolvidas, de modo a ob-

ter uma contração no sentido tensorial entre um índice covariante e outro contravariante. Propomos uma definição de número de oxidação em termos do índice de ligação. Calculamos as valências e números de oxidação em algumas moléculas com ligações "secundárias", outras com pontes de hidrogênio simétricas e uns poucos complexos de metais de transição.

Finalmente demonstramos que, do mesmo modo que a carga atômica é um invariante construído da matriz densidade de primeira ordem, o índice de ligação generalizado, para sistemas de camadas fechadas, é um invariante associado à matriz densidade reduzida de segunda ordem. A carga ativa de um átomo (soma dos índices de ligação) é igual à soma de todas as funções de correlação entre este e os outros átomos da molécula. Analogamente, a carga própria é a metade da flutuação de sua carga atômica.

SUMÁRIO

Pág.

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix

<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Partição da Energia Molecular Total	2
1.2 - Ordens de Ligação e Índices de Ligação	6
1.3 - Valência e Número de Oxidação	12
1.4 - Segunda Quantização	17

<u>CAPÍTULO II</u> - UMA APROXIMAÇÃO SEMI-EMPÍRICA SIMPLES PARA A ENERGIA DE LIGAÇÃO	22
2.1 - Introdução	22
2.2 - Energia de Ligação	23
2.3 - Resultados e Discussão	25
2.4 - Conclusões	37

<u>CAPÍTULO III</u> - A RESPEITO DA MISTURA CONTRA-INTUITIVA DE ORBITAIS E POPULAÇÕES DE RECOBRIMENTO	38
3.1 - Introdução	38
3.2 - Definições Alternativas de Índices de Ligação	39
3.3 - Resultados e Discussões	43
3.4 - Conclusões	52

<u>CAPÍTULO IV</u> - IMPORTÂNCIA DO CARÁTER TENSORIAL DOS ÍNDICES DE LIGAÇÃO; VALÊNCIA E NÚMERO DE OXIDAÇÃO	53
4.1 - Introdução	53

4.2 - Índices de Ligação, Valência e Número de Oxidação	54
4.3 - Caráter Tensorial dos Índices de Ligação	59
4.4 - Aplicações	62
4.5 - Conclusões	84
<u>CAPÍTULO V</u> - ÍNDICE DE LIGAÇÃO: RELAÇÃO COM A MATRIZ DENSIDADE DE SEGUNDA ORDEM E FLUTUAÇÕES DE CARGA	86
5.1 - Introdução	86
5.2 - Considerações a Partir da Matriz de Recobrimento	87
5.3 - Conjunto Dual e Biortogonal	89
5.4 - Matriz Densidade de Segunda Ordem	90
<u>CAPÍTULO VI</u> - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	97
<u>APÊNDICE A</u>	100
<u>APÊNDICE B</u>	103
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	106

LISTA DE FIGURAS

<u>FIG.</u>	<u>PÁG.</u>
1.2.1 - Ordens de ligação IEH	9
2.3.1 - Correlação entre energias de ligação teóricas e experimentais de uma série de ligações típicas	32
2.3.2 - Correlação entre uma definição de energia de ligação e a experimental para uma série de hidretos	34
4.4.1 - Sistemas contendo N e C	66
4.4.2 - As três possibilidades para os números de oxidação de S_2F_2	68
4.4.3 - Sistemas com pontes de H	74
4.4.4 - Complexos de metais de transição	77

LISTA DE TABELAS

<u>TAB.</u>	<u>PÁG.</u>
2.3.1 - Energias de ligação de pares de ácidos nucleicos	27
2.3.2 - Outras energias de pontes de hidrogênio	30
2.3.3 - Comparação de energias de ligação teóricas de uma série de ligações típicas	30
2.3.4 - Energias de ligação para a ligação C-H de uma série de hidrocarbonetos	35
3.3.1 - Comparação dos resultados EH de diferentes definições de índice de ligação	44
3.3.2 - Efeito das parametrizações e do peso nas cargas atômicas e populações de recobrimento	45
3.3.3 - Comparação de cargas orbitais atômicas	48
3.3.4 - Contribuição dos OM individuais à população orbital atômica de Chirgwin e Coulson	49
4.4.1 - Sistemas contendo N e C	64
4.4.2 - Resultados de um cálculo CNDO para S ₂ F ₂	68
4.4.3 - Sistemas com pontes de hidrogênio	72
4.4.4 - Complexos de metais de transição	78

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Ainda hoje, a natureza da ligação química não está bem esclarecida devido, sobretudo, às dificuldades matemáticas que se encontram ao resolver os problemas moleculares com métodos quânticos. Os primeiros modelos baseiam-se em funções de onda simples e permitem interpretações plausíveis; porém, as aproximações envolvidas não são adequadas para obter soluções rigorosas. Por outro lado, as aproximações atingidas nos últimos anos conduzem a funções de onda extremamente complexas, cujo sentido conceitual torna-se pouco claro ⁽¹⁾. Continua então válida a busca de procedimentos para aprofundar a análise do significado físico e químico das funções de onda moleculares.

Para este fim, é preciso definir grandezas que se refiram às diferentes partes de uma molécula dada, de modo que grandezas moleculares totais possam ser divididas em fragmentos mais facilmente interpretáveis. A questão que se levanta é, por exemplo, se os termos isolados da energia total da molécula tem significado físico. A resposta parece ser afirmativa se considerarmos que os termos definidos possuem um comportamento regular e nos permitem atribuir um significado ao conceito de ligação dentro de uma molécula.

Segundo Corongiu e Clementi ⁽²⁾ deve-se associar a ligação química tanto à densidade eletrônica como também à energia de ligação. Os processos de "formar" e "quebrar" uma ligação envolvem ambas de uma maneira que não é imediata, posto que a energia pode ser positiva ou negativa enquanto que a densidade é positiva.

Utilizaremos nesta tese tanto a densidade eletrônica como a energia de ligação para estudar alguns aspectos da ligação química.

1.1 - PARTIÇÃO DA ENERGIA MOLECULAR TOTAL

Em sistemas moleculares com muitos elétrons, além da aproximação de Born-Oppenheimer, costuma-se fazer outras aproximações drásticas para resolver a equação de onda. Entre elas, destacam-se historicamente duas. A primeira, denominada teoria da ligação de valência ("valence bond", VB), baseia-se no cálculo de Heitler e London ⁽³⁾ para a molécula de H₂, e supõe que na função de onda os orbitais atômicos estão localizados ⁽⁴⁾. Na segunda, se atribuem os elétrons a orbitais moleculares (OM), essencialmente policêntricos, segundo o princípio de "aufbau", enfatizando a deslocalização eletrônica ⁽⁴⁾.

Nós discutiremos, agora, algumas aproximações da energia molecular que se obtêm através da teoria de OM.

A teoria de Hückel estendida (EH) a todos os elétrons de valência ⁽⁵⁾ é um esquema semi-empírico para calcular as energias orbitais ϵ_i associadas cada uma delas com um elétron, em um orbital molecular ψ_i , movendo-se em algum campo hipotético dos nú

cleos e de todos os outros elétrons; idealmente, este é o campo auto-consistente ("self-consistent field" SCF). Essas energias indicam corretamente a ordem de preenchimento dos orbitais segundo o princípio de "aufbau".

Nesta aproximação a energia total da molécula é

$$E = \sum_{\underline{i}} n_{\underline{i}} \epsilon_{\underline{i}} \quad (1.1)$$

onde $n_{\underline{i}}$ é o número de elétrons no \underline{i} -ésimo orbital molecular. Usa-se esta definição para discutir questões como a estabilidade das moléculas ou a dependência da energia com a geometria.

Chirgwin e Coulson ⁽⁶⁾ mostraram que esta energia pode ser separada em duas partes, a saber

$$E = \sum_{\underline{a}} q_{\underline{a}} H_{\underline{a}}^{\underline{a}} + \sum_{\underline{a}} \sum_{\underline{b} \neq \underline{a}} \Pi_{\underline{b}}^{\underline{a}} H_{\underline{a}}^{\underline{b}} \quad (1.2)$$

com

$$q_{\underline{a}} = 2 \sum_{\underline{i}} x_{\underline{ia}} y_{\underline{ia}} \quad ; \quad \Pi_{\underline{b}}^{\underline{a}} = \sum_{\underline{i}} y_{\underline{ib}} x_{\underline{ia}} \quad (1.3)$$

onde $x_{\underline{ia}}$ é o coeficiente de \underline{a} na \underline{i} -ésima função de onda, $q_{\underline{a}}$ a carga do orbital atômico \underline{a} , $H_{\underline{a}}^{\underline{b}}$ as componentes mistas do Hamiltoniano, $\Pi_{\underline{b}}^{\underline{a}}$ a matriz densidade de primeira ordem numa base não-ortogonal; o coeficiente $y_{\underline{ib}}$ está definido na eq. (1.13). A primeira e segunda parte da eq. (1.2) chamam-se respectivamente afinidade de carga e de ligação.

A eq. (1.1) tem recebido uma série de críticas porque não considera os efeitos das repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo. Vejamos alguns comentários a esse respeito ⁽⁴⁾. Desprezar

a energia de repulsão eletrônica em uma molécula tão pequena quanto a de N_2 , significa um acréscimo de 8122 kcal/mol à energia total, enorme se comparado com a energia requerida para alterar a geometria da molécula ou quebrar uma ligação desta. Assim, a eq. (1.1) não parece adequada para se calcular a energia molecular. Porém, Ruedenberg⁽⁷⁾ tem sugerido uma relação aproximada entre E e a energia total de Hartree-Fock E

$$E \cong \frac{3}{2} \sum_{\underline{i}} n_{\underline{i}} \epsilon_{\underline{i}} = \frac{3}{2} E \quad (1.4)$$

Por outro lado, resultados precisos de cálculos "ab initio" SCF para moléculas em suas geometrias de equilíbrio sugerem uma proporcionalidade aproximada entre E e E , e esta observação tem incentivado outros trabalhos neste sentido⁽⁸⁾. A energia total na aproximação de Hartree-Fock é

$$E = \sum_{\underline{i}} n_{\underline{i}} \epsilon_{\underline{i}} - V_{\underline{ee}} + V_{\underline{nn}} = E + (V_{\underline{nn}} - V_{\underline{ee}}) \quad (1.5)$$

onde $V_{\underline{nn}}$ é a energia coulombiana da repulsão internuclear e $V_{\underline{ee}}$ a energia de repulsão intereletrônica. Obviamente, se $V_{\underline{nn}} = V_{\underline{ee}}$ teríamos $E = E$, mas esta suposição não é válida.

A energia total de um sistema molecular de acordo com a teoria SCF de OM é⁽⁹⁾

$$E = 2 \sum_{\underline{i}} H_{\underline{ii}} + 2 \sum_{\underline{i}} \sum_{\underline{j}} J_{\underline{ij}} - \sum_{\underline{i}} \sum_{\underline{j}} K_{\underline{ij}} + \sum_{A>B} \sum_{R_{AB}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.6)$$

O primeiro termo descreve as energias cinética e potencial dos elétrons no campo dos núcleos, o segundo a repulsão eletrônica cou -

lombiana, o terceiro a interação de troca eletrônica, e o último os potenciais de repulsão nuclear para todos os pares de átomos A e B.

A partição da energia total em componentes atômicas e de ligação utiliza-se com diversos propósitos (1, 10, 11). Pople (12) dividiu a energia molecular total E, obtida com a aproximação semi-empírica CNDO, em termos de um e dois centros

$$E = \sum_A E_{AA} + \sum_{A>B} \sum E_{AB} \quad (1.7)$$

Através das eqs. (1.6) e (1.7) pode-se determinar E_{AA} e E_{AB} em função das denominadas componentes físicas. Fischer e Kollmar (13) fazem uma partição mais detalhada dos termos de um e dois centros:

$$E_{AA} = E_A^U + E_A^J + E_A^K \quad (1.8)$$

$$E_{AB} = E_{AB}^R + E_{AB}^V + E_{AB}^J + E_{AB}^K + E_{AB}^N \quad (1.9)$$

Os índices superiores caracterizam a natureza física das componentes de energia. Na eq. (1.8) E_A^U é a contribuição monoelétrica a E_{AA} de cada um dos elétrons do átomo A; E_A^J a repulsão dos elétrons e E_A^K a interação eletrônica de troca, ambas no átomo A. Na equação (1.9) E_{AB}^R é a contribuição da integral de ressonância à energia de ligação, E_{AB}^V a energia potencial dos elétrons do átomo A no campo do núcleo de B mais a dos elétrons do átomo B no campo do núcleo de A, E_{AB}^J a repulsão dos elétrons nos átomos A e B, E_{AB}^K a interação eletrônica de troca e E_{AB}^N a energia de repulsão dos núcleos A e B. O cálculo CNDO da ref. (13) confirma que E_{AB} é uma medida da "força" da ligação química entre dois áto-

mos em ligações covalentes, porque satisfaz os critérios de transferabilidade e monotonia em uma série de hidrocarbonetos.

Chen Zhixing⁽¹⁴⁾ adapta o esquema utilizado por Fischer e Kollmar para a aproximação MNDO, e discute a descrição da ligação química. Discute a correlação das energias de ligação experimentais de alguns compostos com E_{AB}^R , E_{AB}^{NC} (contribuição não-clássica, que é a soma de E_{AB}^R e E_{AB}^K) e E_{AB} .

No capítulo 2 efetuamos uma partição da energia molecular da eq. (1.1) análogo à da ref. (12), isto é, em termos de um e dois centros. Nós propomos uma expressão semi-empírica simples para a energia de ligação⁽¹⁵⁾, relacionada com um índice de ligação generalizado⁽¹⁶⁾, aplicando-a em ligações intra e inter-moleculares com uma aproximação IEH (Hückel estendido iterado - ver Apêndice B).

1.2 - ORDENS DE LIGAÇÃO E ÍNDICES DE LIGAÇÃO

O conceito de ordem de ligação foi muito usado na discussão de propriedades moleculares. Foi definida em termos da teoria de VB⁽¹⁷⁾ e da teoria de OM⁽¹⁸⁾.

Na teoria de OM, a ordem de ligação é a soma sobre os OM (total ou parcialmente ocupados) do produto dos coeficientes dos orbitais atômicos ortogonalizados de dois átomos da molécula. Esta definição foi utilizada para os elétrons π , atribuindo-se um valor constante igual a um, para cada ligação de elétrons σ .

A definição de Coulson de ordem de ligação móvel⁽¹⁸⁾ é

$$P_{ab} = \sum_i n_i c_{ia} c_{ib} \quad (1.10)$$

onde c_{ia} é o coeficiente do orbital atômico a da i -ésima função molecular e n_i , como já dissemos, é o número de ocupação. P_{ab} não é um observável, mas relaciona-se com grandezas físicas mensuráveis, por exemplo, as distâncias interatômicas. Se consideramos que as ligações C-C do etano, etileno e acetileno têm valores de P_{ab} iguais, respectivamente a 1, 2 e 3, podemos observar uma relação monótona com as correspondentes distâncias C-C, de 1,54; 1,33 e 1,20 Å ⁽¹⁹⁾. Para distâncias intermediárias obtêm-se valores fracionários de P_{ab} ⁽⁴⁾. A grosso modo, pode-se associar P_{ab} com a força de uma ligação, visto que podemos construir a densidade eletrônica da ligação como o produto dos coeficientes de dois átomos ligados. Quando ambos coeficientes são grandes e do mesmo sinal, a densidade também é grande. Quando um coeficiente é zero, o que indica um nó em um átomo, a ordem de ligação parcial indica uma situação não-ligante. Se os coeficientes são de sinais opostos, temos um nó entre os átomos; P_{ab} é negativo, correspondendo a uma situação anti-ligante ⁽¹⁹⁾.

A definição da eq. (1.10) considera as integrais de recobrimento,

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau \quad (1.11)$$

entre orbitais atômicos diferentes, nulas. Sabe-se que, se H e S (H , matriz do Hamiltoniano) comutam, os cálculos com e sem recobrimento dão os mesmos resultados ⁽⁶⁾. Por outro lado, se $[H, S] \neq 0$, os resultados com recobrimento são diferentes daqueles que se obtêm desprezando este.

Chirgwin e Coulson ⁽⁶⁾ propuseram uma definição que considera os recobrimentos (base não-ortogonal),

$$P'_{\underline{ab}} = \frac{1}{2} \sum_{\underline{i}} n_{\underline{i}} (x_{\underline{ia}} y_{\underline{ib}} + x_{\underline{ib}} y_{\underline{ia}}) \quad (1.12)$$

onde

$$y_{\underline{ia}} = \sum_{\underline{c}} S_{\underline{ac}} x_{\underline{ic}} \quad (1.13)$$

Lowdin ⁽²⁰⁾ propos uma definição alternativa de ordem de ligação que considera o recobrimento,

$$L_{\underline{ab}} = \sum_{\underline{i}} n_{\underline{i}} C_{\underline{ia}} C_{\underline{ib}} \quad (1.14)$$

onde

$$C = S^{1/2} x$$

é a matriz dos novos coeficientes da função de onda $\psi_{\underline{i}}$; o conjunto base fica assim ortogonalizado. Novamente, quando H e S comutam os resultados obtidos com esta definição coincidem com os da eq. (1.10).

Quando se introduz explicitamente o comutador de [H,S], pode-se obter uma expansão perturbativa das definições de Lowdin e Chirgwin e Coulson ⁽²¹⁾. Mostra-se que estas definições diferem em segunda ordem no comutador.

Como mencionamos inicialmente, essas definições foram utilizadas somente para os cálculos das ordens de ligação dos elétrons π ; por exemplo, no caso do átomo de carbono sô consideramos o orbital $2p_{\pi}$. A generalização da eq. (1.12) para todos os elétrons de valência (TEV) seria simplesmente

$$P_{AB} = \frac{1}{2} \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \sum_{\underline{i}} n_{\underline{i}} (x_{\underline{ia}} y_{\underline{ib}} + x_{\underline{ib}} y_{\underline{ia}}) \quad (1.15)$$

sendo a um orbital centrado no átomo A e b no átomo B. De modo que,

P_{AB} contém as contribuições σ e π . Utilizando esta expressão para o cálculo da ordem de ligação σ de algumas moléculas lineares e cíclicas o que se verifica é que a contribuição σ não é mais igual a 1. Por exemplo, em um cálculo IEH do etileno se obtém para a contribuição σ da ligação C=C o valor $-0,174$, resultado que é contrário à intuição química, porque se espera um valor próximo de 1. No etano e etileno os resultados de P_{C-H} tem também consequências sérias, porque se obtém valores diferentes para as ligações C-H (ver Fig. 1.2.1), embora obviamente devam ser iguais por razões de simetria. A causa disto é que a fórmula (1.15) para todos os elétrons de valência não é rotacionalmente invariante para a troca do conjunto base; isto é, quando consideram-se todos os elétrons de valência, a eq. (1.15), simples generalização da ordem de ligação de Chirgwin e Coulson (eq. (1.12)), não tem sentido físico. Na seção 4.3 analisaremos o problema em detalhe. As eqs. (1.10) e (1.14) também não são invariantes para uma transformação de coordenadas quando se consideram todos os elétrons de valência.

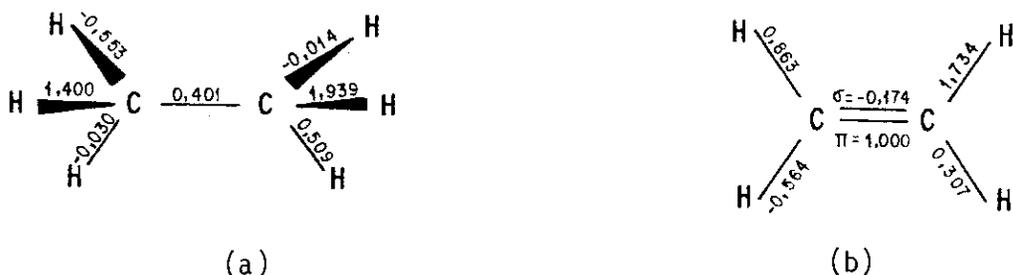


FIGURA 1.2.1 - Ordens de ligação IEH, eq. (1.15), para: a) etano; b) etileno.

Discutiremos agora algumas definições rotacionalmente invariantes (ver Seção 4.3) ⁽²²⁾, que denominaremos índices de ligação.

O resultado final da análise populacional de Mulliken ⁽²³⁾ é

$$N = \sum_A M_{AA} + \sum_{A>B} \sum M_{AB} \quad (1.16)$$

onde

$$M_{AB} = \sum_i \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} n_i x_{ia} x_{ib} S_{ab} \quad (1.17)$$

e N é o número total de elétrons de valência da molécula. A quantidade M_{AB} é denominada de "população de recobrimento" e interpretada como sendo a quantidade de carga distribuída ao longo da ligação entre os átomos A e B. M_{AA} é a "população atômica líquida" do átomo. Esta análise tem então a característica de diferenciar a carga que fica com o átomo da distribuída ao longo da ligação. A eq. (1.17) foi originalmente introduzida na aproximação π . Não se pode adotar esta análise trabalhando em bases ortogonais, porque a população de recobrimento desaparece quando $S = I$ (I, matriz identidade), isto é, como $S_{ab} = \delta_{ab}$, todos os elementos da eq. (1.17) são zero.

Os conceitos de população de recobrimento e carga da ligação ^(23,24) podem relacionar-se com evidências experimentais de raios X que confirmam a existência de cargas distribuídas ao longo da ligação, embora alguns autores chamem a atenção para o fato que átomos de muitos elétrons podem ter um déficit na densidade eletrônica da ligação ⁽²⁵⁾.

No caso de bases ortogonais, utilizam-se muito os índices de Wiberg ⁽²⁶⁾ (TEV)

$$W_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} P_{ab}^2 \quad (1.18)$$

onde \underline{P}_{ab} são os elementos da matriz densidade de primeira ordem, eq. (1.10). Esses índices foram introduzidos pragmaticamente e dão resultados satisfatórios para descrever características da ligação química. Ehrenson e Seltzer⁽²⁷⁾ mencionaram que esta definição, forçosamente positiva, perde a distinção entre interações ligantes e anti-ligantes.

A generalização⁽¹⁶⁾ da eq. (1.18) para uma base não-ortogonal é

$$I_{AB} = 4 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \underline{\Pi}_{ab} \underline{\Pi}_{ba} \quad (1.19)$$

onde $\underline{\Pi}_{ab}$ é a matriz densidade de primeira ordem, eq. (1.3). No caso de $S = I$ se reduz a eq. (1.8). Esta definição é uma opção à população de recobrimento de Mulliken; geralmente ambas refletem satisfatoriamente a densidade eletrônica da ligação química.

As definições apresentadas nas eqs. (1.17), (1.18) e (1.19) têm o inconveniente do centro de gravidade da distribuição de cargas entre dois átomos localizar-se no meio da ligação, mesmo se tratando de ligações heteronucleares.

Em diferentes trabalhos sobre estruturas eletrônicas de complexos de metais de transição, seja em cálculos semi-empíricos ou "ab initio", encontram-se populações de recobrimento negativas entre o metal e o átomo ligante⁽²⁸⁻³¹⁾; o mesmo acontecendo com as populações dos orbitais 4s e 4p do metal. A interpretação dada na Ref. (31) para este fenômeno curioso é que, alguns orbitais moleculares mais baixos, que são principalmente de caráter 2s do átomo ligante, possuem misturas fora de fase entre o orbital 2s e os orbitais atômicos do metal 4s e 4p, ou seja, são orbitais anti-ligand

tes. Eles denominaram este fenômeno de "counterintuitive orbital mixing" (COM). O problema foi considerado há muito tempo atrás de outro ponto de vista (ver Seção 3.3) ⁽³²⁻³⁴⁾.

No Capítulo 3 mostraremos que podem-se evitar as populações orbitais e de recobrimento negativas através da introdução de um peso ⁽³⁵⁾ na definição de índice de ligação, junto com uma parametrização conveniente. Assim, as populações de recobrimento negativas encontradas nos complexos de metais de transição não precisam ser atribuídas ao COM, mas sim, essencialmente, a equipartição da distribuição de carga. Para o ferroceno se comparam diferentes definições de índices de ligação e se discutem os efeitos de alguns parâmetros.

1.3 - VALÊNCIA E NÚMERO DE OXIDAÇÃO

Com a teoria atômica de Dalton (1810), e com as contribuições de Avogadro (1811), Dulong e Petit (1819), e Cannizzaro (1958), tornou-se possível deduzir, de uma maneira direta, os pesos atômicos dos elementos através de análises químicas e dados físicos, tal como densidades de vapor e calor específico. O próximo passo dos químicos foi na direção de interpretar as fórmulas químicas.

A idéia mais antiga a respeito da ligação química é, provavelmente, a da capacidade de combinação de um determinado átomo. Na teoria clássica da valência supõe-se que cada átomo tem uma capacidade definida e limitada para se combinar com outros átomos. De nomina-se esta capacidade de valência e se um átomo qualquer pode se combinar com um, dois, três, quatro átomos de hidrogênio será respectivamente univalente, divalente, trivalente, etc.

O hidrogênio tem uma valência igual a um em compostos como HCl , H_2O , CH_4 ; o oxigênio é divalente em H_2O , Cl_2O , MgO ; o carbono é tetravalente em CH_4 , CCl_4 , C_2H_2 . A valência de um elemento pode ser também definida em função de outro elemento, cuja valência a respeito do hidrogênio seja conhecida; por exemplo, o oxigênio divalente. O enxofre tem uma valência de dois em H_2S , quatro em SO_2 e seis em SO_3 . O nitrogênio tem uma capacidade de combinar de um em N_2O , dois em NO , três na amônia e quatro em NO_2 . Nota-se nestes exemplos que a valência total de um elemento balanceia exatamente a capacidade de combinar do outro. Este conceito foi o primeiro passo que se deu na direção de uma teoria da ligação química.

A discrepância entre os velhos e novos conceitos na teoria da valência surgiram devido às mudanças na interpretação da ligação, como resultado dos métodos físicos usados no estudo da estrutura dos compostos e da aplicação da mecânica quântica ⁽³⁶⁾. Mesmo com as inovações radicais que ocorreram, textos de química, na última década, ainda continuam descrevendo a valência segundo os critérios clássicos ⁽³⁶⁾.

A definição tradicional de valência se defronta com várias dificuldades ⁽³⁷⁾. Por exemplo, não podemos decidir facilmente se a valência do H na ponte em B_2H_6 é 1, 2 ou algum outro valor (ver Fig. 4.4.3). Outras ambigüidades que se encontram são: B em B_2H_6 , O em O_3 , C em CO , CLi_6 , etc. Se calculamos a valência de um elemento da molécula como sendo o número de ligações covalentes que este forma, sem considerar a intensidade destas ligações, frequentemente obteremos valores anormais. Por exemplo, o H da ponte em B_2H_6 seria divalente, o C seria hexavalente em CLi_6 e pentavalente em CH_5^+ , com valores anormais no sentido clássico (ver

Seção 4.4). Mesmo se postularmos que esses átomos são "hipervalentes" nestes compostos, a definição convencional não seria necessária porque coincidiria com o conceito de número de coordenação, e não saberíamos quando um elemento atinge a saturação da sua capacidade de combinar. Não é possível determinar univocamente a estrutura de compostos que possuem "ressonância" clássica, por exemplo, CO e O₃ (ver Seção 4.4). Qual é a valência dos metais nos compostos organo-metálicos (denominados "sanduichados") do tipo do ferroceno Fe(C₅H₅)₂, com características tão peculiares na ligação (ver Seção 4.4) ?

Podem-se superar algumas das dificuldades apresentadas acima se definirmos a valência de um átomo como sendo igual a soma de suas ordens de ligação com os outros átomos da molécula. Esta definição leva em conta se a ligação é intensa ou não e tem um valor máximo limitado⁽³⁷⁾, mas possui o inconveniente das definições usuais de ordens de ligação não serem rotacionalmente invariantes (ver Seção 4.3).

Amstrong et al.⁽³⁸⁾ e Semyonov⁽³⁹⁾ propuzeram uma definição invariante para uma transformação de coordenadas e que mantém as vantagens mencionadas. Para esses autores, a valência de um átomo é a soma dos índices de Wiberg desse átomo com todos os outros átomos da molécula. Com esta definição se obtém uma valência quatro para o C e um para o H em CH₄. Contudo, em outras moléculas a valência de um elemento passa a ter valores fracionários, refletindo melhor a situação de um átomo em uma molécula dada, em face à reatividade da mesma⁽³⁸⁾.

A generalização da definição das Refs. (38) e (39) a bases não-ortogonais é imediata⁽⁴⁰⁾. Na Seção 4.3 estudamos o caráter tensorial das matrizes envolvidas nessas definições, aprofun-

dando a teoria das mesmas (ver Seção 4.2). Com a definição da Ref. (40) calculamos as valências dos átomos em diversos sistemas. Para analisar algumas das ambigüidades que surgem com o conceito clássico de valência, escolhemos como exemplos: moléculas com ligações "secundárias", compostos com pontes de H simétricas e alguns com complexos de metais de transição (22).

Para fazer considerações simples acerca das valências dos elementos em um composto, sem aprofundar na sua estrutura eletrônica, usa-se o número de oxidação (E) de um átomo. Ele é um número que representa a carga elétrica que deveria ter este átomo se, em um composto dado, os elétrons fossem atribuídos aos átomos segundo certas regras. Ou seja, o número de oxidação é um conceito útil para descrever e interpretar a extensão da transferência de elétrons para e da vizinhança de um núcleo dado em um meio molecular e durante o transcorrer de uma reação química.

Vejamos algumas regras (41) utilizadas para atribuir um número de oxidação a um elemento em um composto:

a) O número de oxidação de qualquer elemento neutro é zero; H_2 , O_2 , Fe, F, Na, etc., tem números de oxidação zero.

b) E para um íon atômico é igual à sua carga; assim, K^+ tem um número de oxidação igual a +1, Ca^{2+} de +2, Cl^- de -1, etc.

c) O hidrogênio em compostos não iônicos tem $E = +1$; por exemplo, nas moléculas de H_2O , NH_3 , HCl e CH_4 . Nos casos de hidretos metálicos iônicos (NaH , KH) $E = -1$.

d) O oxigênio tem $E = -2$ em todos os compostos onde não forma ligações covalentes O-O, por exemplo, em H_2O , H_2SO_4 , NO , CO_2 . No caso de H_2O_2 $E = -1$. Outra exceção é OF_2 ; neste caso temos $E(O) = +2$ e $E(F) = -1$.

e) Em moléculas não-metálicas e que não têm hidrogênio ou oxigênio, o elemento mais eletronegativo tem número de oxidação negativo e igual a carga de seu íon; em CCl_4 , $E(\text{Cl}) = -1$, $E(\text{C}) = +4$; em SF_6 , $E(\text{F}) = -1$, $E(\text{S}) = +6$.

f) A soma algébrica dos números de oxidação de todos os elementos de uma molécula neutra é igual a zero. Assim, em NH_4Cl tem-se $\Sigma E(\text{H}) = +4$, $E(\text{Cl}) = -1$, $E(\text{N}) = -3$, portanto $\Sigma E = 0$ (ver Seção 4.2).

g) A soma algébrica dos números de oxidação de todos os átomos em um íon é igual à carga do íon. Por exemplo, em NH_4^+ , o número de oxidação de N é novamente -3 , tal que $+4-3 = +1$.

h) Nas reações químicas o número de oxidação total é conservado, ou seja, oxidações e reduções compensam-se exatamente. Esta regra é útil no balanceamento de equações químicas (ver Seção 4.2).

Contudo, em muitos compostos é praticamente impossível atribuir um número de oxidação aos elementos utilizando estas re - gras. Este é o caso, por exemplo de B_2H_6 e N_4S_4 (ver Seção 4.4).

Takano et al. ⁽⁴²⁾ verificaram que a variação da densida de eletrônica média em uma esfera ao redor dos átomos de cloro e enxofre têm uma relação linear com o número de oxidação clássico destes átomos em uma série de compostos. De modo que, esta aproximação poderia talvez esclarecer casos onde não é possível se atribuir um número de oxidação através das regras mencionadas.

No Capítulo 4 nós propomos uma definição de número de oxidação ⁽²²⁾ que depende do índice de ligação e que tem uma aplicação muito ampla em moléculas neutras, permitindo atribuir núme - ros de oxidação em casos onde as regras mencionadas não são satis - fatórias. Esta é mais simples e direta que a aproximação da Ref.

(42). É utilizada para calcular o número de oxidação de elementos em moléculas com ligações "secundárias", em pontes de hidrogênio simétricas e em alguns complexos de metais de transição.

1.4 - SEGUNDA QUANTIZAÇÃO

O formalismo de segunda quantização é muito usado quando se estudam problemas em sistemas com muitos elétrons. Neste formalismo, que não introduz nenhuma novidade física, a propriedade de antissimetria da função de onda molecular é transferida para as propriedades algébricas de determinados operadores. Introduzimos a segunda quantização aqui porque, além de ser elegante, é apropriada para abordar problemas que envolvem orbitais atômicos não-ortogonais (ver Capítulo 5).

Ao considerar um conjunto de base ortogonal ⁽⁴³⁾, pode-se associar um operador de criação $\chi_{\underline{i}}^+$ com cada spin orbital $\chi_{\underline{i}}$. A ação deste sobre um determinante de Slater arbitrário se define como

$$\chi_{\underline{i}}^+ | \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{l}} \rangle = | \chi_{\underline{i}} \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{l}} \rangle \quad (1.20)$$

Isto é, este operador cria um elétron em $\chi_{\underline{i}}$. Deve-se chamar a atenção que a ordem em que se aplicam dois operadores de criação é importante. De um lado,

$$\chi_{\underline{i}}^+ \chi_{\underline{j}}^+ | \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{l}} \rangle = \chi_{\underline{i}}^+ | \chi_{\underline{j}} \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{l}} \rangle = | \chi_{\underline{i}} \chi_{\underline{j}} \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{l}} \rangle \quad (1.21)$$

e por outro lado

$$\chi_{\underline{j}}^+ \chi_{\underline{i}}^+ | \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle = \chi_{\underline{j}}^+ | \chi_{\underline{i}} \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle = | \chi_{\underline{j}} \chi_{\underline{i}} \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle = - | \chi_{\underline{i}} \chi_{\underline{j}} \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle \quad (1.22)$$

onde utilizamos o princípio de antissimetria do determinante de Slater para derivar a eq. (1.22). Adicionando as eqs. (1.21) e (1.22) obtêm-se

$$(\chi_{\underline{i}}^+ \chi_{\underline{j}}^+ + \chi_{\underline{j}}^+ \chi_{\underline{i}}^+) | \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle = 0$$

Como $| \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle$ é um determinante arbitrário, nós obtemos a relação de operadores

$$\chi_{\underline{i}}^+ \chi_{\underline{j}}^+ + \chi_{\underline{j}}^+ \chi_{\underline{i}}^+ = 0 = \{ \chi_{\underline{i}}^+, \chi_{\underline{j}}^+ \} \quad (1.23)$$

onde introduzimos a notação de anticomutação de dois operadores. Da eq. (1.23) e no caso de $\underline{i} = \underline{j}$, tem-se

$$\chi_{\underline{i}}^+ \chi_{\underline{i}}^+ = -\chi_{\underline{i}}^+ \chi_{\underline{i}}^+ = 0 \quad (1.24)$$

Esta expressão nos assegura que não podemos criar dois elétrons no mesmo spin orbital $\chi_{\underline{i}}$ (princípio de exclusão de Pauling). Em geral,

$$\chi_{\underline{i}}^+ | \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle = 0 \quad \text{se } \underline{i} \in \{ \underline{k}, \dots, \underline{\ell} \} \quad (1.25)$$

O operador de aniquilação $\chi_{\underline{i}}^-$ é o adjunto do operador de criação $((\chi_{\underline{i}}^+)^\dagger = \chi_{\underline{i}}^-)$ e é definido por

$$\chi_{\underline{i}}^- | \chi_{\underline{i}} \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle = | \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle \quad (1.26)$$

Então, o operador de aniquilação destrói um elétron no spin orbital $\chi_{\underline{i}}$. Este só pode atuar no determinante se o orbital que desaparece está imediatamente à esquerda. O operador $\chi_{\underline{i}}^+$, se aplicado em um determinante à esquerda, atua como um operador de aniquilação, e vice-versa $\chi_{\underline{i}}^-$ atuaria como um de criação.

Tomando o adjunto da eq. (1.23) obtém-se a relação de anticomutação que os operadores de aniquilação satisfazem,

$$(\chi_{\underline{i}}^+ \chi_{\underline{j}}^+ + \chi_{\underline{j}}^+ \chi_{\underline{i}}^+)^{\dagger} = \chi_{\underline{j}}^- \chi_{\underline{i}}^- + \chi_{\underline{i}}^- \chi_{\underline{j}}^- = 0 = \{\chi_{\underline{j}}^-, \chi_{\underline{i}}^-\} \quad (1.27)$$

No caso de $\underline{i} = \underline{j}$ esta expressão se reduz a

$$\chi_{\underline{i}}^- \chi_{\underline{i}}^- = - \chi_{\underline{i}}^- \chi_{\underline{i}}^- = 0 \quad (1.28)$$

e nos assegura que não se pode destruir um elétron duas vezes. Por conseguinte, não se pode tirar um elétron de um spin orbital se este não pertence ao determinante,

$$\chi_{\underline{i}}^- | \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle = 0 \quad \text{se} \quad \underline{i} \notin \{ \underline{k}, \dots, \underline{\ell} \} \quad (1.29)$$

Se o operador $\chi_{\underline{i}}^- \chi_{\underline{i}}^+ + \chi_{\underline{i}}^+ \chi_{\underline{i}}^-$ atua sobre um determinante arbitrário e se o orbital $\chi_{\underline{i}}$ não está ocupado, tem-se

$$\begin{aligned} (\chi_{\underline{i}}^- \chi_{\underline{i}}^+ + \chi_{\underline{i}}^+ \chi_{\underline{i}}^-) | \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle &= \chi_{\underline{i}}^- \chi_{\underline{i}}^+ | \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle \\ &= | \chi_{\underline{k}} \dots \chi_{\underline{\ell}} \rangle \end{aligned} \quad (1.30)$$

Se $\chi_{\underline{i}}$ está ocupado,

$$\begin{aligned}
 (\underline{X}_i^- \underline{X}_i^+ + \underline{X}_i^+ \underline{X}_i^-) | \underline{X}_k \dots \underline{X}_i \dots \underline{X}_\ell \rangle &= \underline{X}_i^+ \underline{X}_i^- | \underline{X}_k \dots \underline{X}_i \dots \underline{X}_\ell \rangle \\
 &= -\underline{X}_i^+ \underline{X}_i^- | \underline{X}_i \dots \underline{X}_k \dots \underline{X}_\ell \rangle \\
 &= | \underline{X}_k \dots \underline{X}_i \dots \underline{X}_\ell \rangle
 \end{aligned} \tag{1.31}$$

Como o determinante inicial é igual ao final nos dois casos tratados acima, obtemos a seguinte relação de operadores

$$\underline{X}_i^- \underline{X}_i^+ + \underline{X}_i^+ \underline{X}_i^- = 1 = \{ \underline{X}_i^-, \underline{X}_i^+ \} \tag{1.32}$$

Finalmente, consideremos o operador $\underline{X}_j^+ \underline{X}_i^- + \underline{X}_i^- \underline{X}_j^+$ atuando sobre $| \underline{X}_k \dots \underline{X}_\ell \rangle$ quando $\underline{i} \neq \underline{j}$. Esta expressão só pode ser diferente de zero se \underline{X}_i aparece no determinante e \underline{X}_j não. Contudo, mesmo neste caso o resultado dá zero, devido à propriedade de antissimetria,

$$\begin{aligned}
 \underline{X}_i^- \underline{X}_j^+ + \underline{X}_j^+ \underline{X}_i^- | \underline{X}_k \dots \underline{X}_i \dots \underline{X}_\ell \rangle &= - (\underline{X}_i^- \underline{X}_j^+ + \underline{X}_j^+ \underline{X}_i^-) | \underline{X}_i \dots \underline{X}_k \dots \underline{X}_\ell \rangle = \\
 &= - \underline{X}_i^- | \underline{X}_j \underline{X}_i \dots \underline{X}_k \dots \underline{X}_\ell \rangle - \underline{X}_j^+ | \dots \underline{X}_k \dots \underline{X}_\ell \rangle \\
 &= | \underline{X}_j \dots \underline{X}_k \dots \underline{X}_\ell \rangle - | \underline{X}_j \dots \underline{X}_k \dots \underline{X}_\ell \rangle = 0
 \end{aligned}$$

Então,

$$\underline{X}_i^- \underline{X}_j^+ + \underline{X}_j^+ \underline{X}_i^- = 0 = \{ \underline{X}_i^-, \underline{X}_j^+ \} \quad i \neq j \tag{1.33}$$

Das eqs. (1.32) e (1.33) obtem-se a relação geral de an

comutação entre os operadores de criação e aniquilação,

$$\chi_{\underline{i}}^{-}\chi_{\underline{j}}^{+} + \chi_{\underline{j}}^{+}\chi_{\underline{i}}^{-} = \delta_{\underline{i}\underline{j}} = \{\chi_{\underline{i}}^{-}, \chi_{\underline{j}}^{+}\} \quad (1.34)$$

Todas as propriedades que o determinante de Slater deve verificar estão contidas nas relações de anticomutação dos operadores, eqs. (1.23), (1.27) e (1.34). Pode-se definir este determinante a partir do estado de vácuo, $| \rangle$, que é um estado do sistema que não contém elétrons e geralmente se normaliza

$$\langle | \rangle = 1 \quad (1.35)$$

Assim, a representação do determinante de Slater através deste formalismo é

$$\chi_{\underline{i}}^{+}\chi_{\underline{k}}^{+}\cdots\chi_{\underline{\ell}}^{+}| \rangle = |\chi_{\underline{i}}\chi_{\underline{k}}\cdots\chi_{\underline{\ell}}\rangle \quad (1.36)$$

No Capítulo 5 nós utilizamos o formalismo de segunda quantização junto com um conjunto base biortogonal para mostrar que o índice de ligação (eq. (1.19)), generalização do índice de Wiberg para uma base não ortogonal, está associado com a matriz densidade reduzida de segunda ordem ⁽⁴⁴⁾. Surge uma descrição da ligação química em função das flutuações de carga.

CAPÍTULO II

UMA APROXIMAÇÃO SEMI-EMPÍRICA SIMPLES PARA A ENERGIA DE LIGAÇÃO

2.1 - INTRODUÇÃO

Quando se descreve a ligação química em termos de orbitais moleculares, faz-se em geral através da matriz densidade reduzida de primeira ordem. Na análise populacional de McWeeny-Mulliken (23,24) supõe-se que esta matriz contém a maior parte das informações significativas. A introdução dos índices de ligação da Ref. (16), como já dissemos, são uma generalização aos de Wiberg e uma alternativa para a população de Mulliken; eles foram aplicados com sucesso para diferentes tipos de moléculas (22, 45) e permitiram, em particular, um avanço na descrição das pontes de hidrogênio (46,47).

A densidade eletrônica e a energia total podem dividir-se de diferentes maneiras com a finalidade de deduzir as fórmulas estruturais químicas (2). Para estimar energias de ligação baseadas na partição da energia total fizeram-se diversas aproximações semi-empíricas, com diversos graus de sofisticação (13,14,48). Sanderson (49) utilizou, no cálculo da energia de ligação, uma aproximação clássica que baseia-se no princípio de igualização de eletronegatividades.

Neste capítulo propomos uma definição simples da energia de ligação ⁽¹⁵⁾, que se relaciona com os índices de ligação. Aplicamo-la a ligações inter e intramoleculares dentro da aproximação IEH; e não ajustamos os parâmetros envolvidos. Comparamos nossos resultados com aqueles que se obtêm a partir das aproximações mencionadas acima.

Endossamos aqui a atitude pragmática segundo a qual em métodos semi-empíricos, especialmente se aplicados a sistemas moleculares grandes, aproximações simples se auto-justificam quando elas correlacionam-se satisfatoriamente com a experiência. Na discussão (Seção 2.3) veremos até que ponto isso acontece.

2.2 - ENERGIA DE LIGAÇÃO

O índice de ligação I_{AB} entre os átomos A e B é (ver eq. (1.20))

$$I_{AB} = 4 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \Pi_{\underline{ab}} \Pi_{\underline{ba}}$$

A cada par de átomos em uma molécula atribuímos uma energia de ligação semi-empírica ϵ_{AB} ⁽¹⁵⁾

$$\epsilon_{AB} = 4 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \Pi_{\underline{ab}} \Pi_{\underline{ba}} \beta_{\underline{ab}} \quad (2.1)$$

onde

$$\beta_{\underline{ab}} = (\alpha_{\underline{a}} + \alpha_{\underline{b}}) / k \quad (2.2)$$

é um parâmetro que depende dos orbitais \underline{a} e \underline{b} . $\alpha_{\underline{a}}$ por sua vez é o

potencial de ionização do orbital atômico a com sinal trocado. Através de k asseguramos que a soma sobre os ϵ_{AB} seja igual à energia eletrônica total E na aproximação IEH (ver eq. (1.1)),

$$E = \sum_A \sum_B \epsilon_{AB} \quad (2.3)$$

Como a eq. (2.3) é válida para todo A e todo B , inclui também os termos monocêntricos; de modo que, a partição da energia total IEH em termos de um e dois centros é semelhante à que se faz na aproximação CNDO, eq. (1.7).

Das eqs. (2.1), (2.2) e (2.3) tem-se

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{k} \sum_{\underline{a}} \sum_{\underline{b}} (\Pi_{\underline{ab}} \Pi_{\underline{ba}} \alpha_{\underline{a}} + \Pi_{\underline{ab}} \Pi_{\underline{ba}} \alpha_{\underline{b}}) \\ &= \frac{2}{k} \sum_{\underline{a}} \alpha_{\underline{a}} \sum_{\underline{b}} \Pi_{\underline{ab}} \Pi_{\underline{ba}} \end{aligned}$$

e como Π é idempotente ⁽⁵⁰⁾, segue-se

$$k = (2/E) \sum_{\underline{a}} \Pi_{\underline{aa}} \alpha_{\underline{a}} \quad (2.4)$$

A contribuição da integral de ressonância à energia de ligação (ver eq. (1.9)) segundo Fischer e Kollmar ⁽¹³⁾ é igual a

$$E_{AB}^R = 2 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} P_{\underline{ab}} S_{\underline{ab}} \gamma_{\underline{ab}} \quad (2.5)$$

Este termo é a contribuição principal da ligação covalente. $P_{\underline{ab}}$ $S_{\underline{ab}}$ são as componentes da "população de recobrimento" ⁽²³⁾. Então, uma análise de E_{AB}^R é equivalente a uma análise populacional em que pon

dera-se cada componente com um fator de peso $\gamma_{\underline{ab}}$, que é função dos potenciais de ionização dos orbitais \underline{a} e \underline{b} ($\gamma_{\underline{ab}} = \frac{1}{2}(k_A^\alpha + k_B^\alpha)$), onde k_A e k_B são constantes atômicas). Como pode-se verificar, a equação (2.1) é muito parecida à energia de ressonância, porque ϵ_{AB} é igual à soma dos produtos da matriz densidade de primeira ordem pesada por um fator de energia $\beta_{\underline{ab}}$. Na Ref. (13) verifica-se que E_{AB}^R contribui com cerca de 93% ou mais do valor de E_{AB} em uma série de hidrocarbonetos.

Até agora, não se impôs nenhuma restrição à energia total E , assim essa não se limita a uma aproximação específica. Certamente, não tem sentido aplicar a eq. (2.1), que envolve parâmetros semi-empíricos, em um tratamento "ab initio". Nas Tabelas 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3 e 2.3.4 nossos ϵ_{AB} aparecem como ϵ_{IEH} , dado que escolhemos o método IEH⁽⁵¹⁾ para calcular nossos exemplos. Ao usarmos essa aproximação para E nos baseamos na propriedade de homogeneidade da energia eletrônica⁽⁵²⁾ que, para sistemas com camadas fechadas, baseia-se por sua vez em relações aproximadas entre os autovalores dos orbitais moleculares e a energia total de Hartree-Fock^(7,8).

2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao aplicarmos a eq. (2.1), utilizamos os parâmetros $\alpha_{\underline{a}}$ da Ref. (53). Analisamos a correlação dos resultados ϵ_{IEH} com o experimental ϵ_{exp} através do método dos mínimos quadrados

$$\epsilon \text{ (kcal/mol)} = a \epsilon_{IEH} \text{ (eV)} + b \quad (2.6)$$

Assim, obtemos para cada grupo de moléculas considerado os valores

teóricos ϵ (kcal/mol).

A Tabela 2.3.1 mostra as energias de ligação de alguns pares de ácidos nucleicos. Toma-se a geometria dos pares de Watson-Crick da Ref. (54), para o par C-C da Ref. (55) e para U-U e T-T adotamos a configuração teórica mais provável (56) com as distâncias intermoleculares iguais à soma dos raios de van der Waals (57). Comparamos nossos resultados com aqueles da Ref. (48) onde analisam-se exaustivamente as interações entre ácidos nucleicos, seja nas pontes de hidrogênio ou nas configurações "stacked". As diferentes aproximações da Ref. (48) - cujos resultados aparecem na tabela-são: A) expansão de multipolos onde se calcula a distribuição de cargas através de um método "ab initio" e o termo de repulsão é igual à soma dos termos átomo-átomo; A') idem com o termo de repulsão igual à soma dos termos ligação-ligação; A'') o mesmo que A') com outros raios de van der Waals.

Nossos resultados concordam muito bem com os experimentais; isto se verifica através do coeficiente de correlação: $r = 0,977$ (na eq. (2.6) $a = -7,729$ e $b = 0,519$). Além disso, eles se assemelham aos que se obtêm com as aproximações A), A') e A'') e se comparam favoravelmente com aqueles calculados através da extensão de uma teoria de perturbação de troca para sistemas moleculares grandes (58). Com efeito, para a energia de interação entre os pares A-T e G-C, os resultados da Ref. (58) são respectivamente -8,60 e -23,75 kcal/mol.

Nossa sequência de estabilidade para os pares da tabela é:

G-C C-C A-U A-T T-T U-U

enquanto que o experimental "in vacuo" (59) é:

TABELA 2.3.1 - Energias de ligação para pares de ácidos nucleicos. ϵ na quarta coluna é obtido através do método dos mínimos quadrados, eq. (2.6).

Par de base	$-\epsilon_{IEH}$ (eV)	ϵ_{exp} ⁽⁵⁹⁾ (kcal/mol)	$-\epsilon$ (kcal/mol)	$-\epsilon$ da Ref. ⁽⁴⁸⁾		
				A	A'	A''
A-U	1,65	14,5	13,3	13,2	12,4	11,4
U-U	1,13	9,5	9,2	9,2	9,0	9,4
A-T	1,63	13,0	13,1	12,9	12,0	11,0
T-T	1,18	9,0	9,6	9,5	9,6	10,1
G-C	2,56	21,0	20,3	23,7	22,5	21,5
C-C	2,19	16,0	17,4	19,9	18,1	17,3

G-C C-C A-U A-T U-U T-T

Ou seja, nossas predições discordam com respeito a T-T e U-U. Esta inversão ocorre também nas três aproximações A), A') e A''); na Ref. (48) analisa-se esta discrepância a partir das condições experimentais em que se efetuaram as medidas. As estabilidades de A-U e A-T, onde os valores teóricos são muito semelhantes, também dependem das condições experimentais. Por outro lado, existem incertezas na distância da ponte de H nos ácidos nucleicos (48), e a nossa definição é sensível à distância.

É bom salientar, segundo dissemos acima, que a nossa simples definição, soma dos produtos da matriz densidade de primeira ordem pesada por um fator de energia semi-empírico, correlaciona-se tão bem com a experiência quanto as aproximações mais sofisticadas A), A') e A''), onde a energia de interação se expressa como a soma de quatro termos: eletrostático, polarização, dispersão e componentes de repulsão.

Sanderson (49) propôs uma aproximação clássica (não quântica) para a energia de ligação, que se baseia no princípio de igualização de eletronegatividades. Nesta aproximação, supõe-se que dois termos contribuem na formação da energia ϵ'_{AB} , um covalente ϵ^c_{AB} e outro eletrostático ϵ^i_{AB} ,

$$\epsilon'_{AB} = t_c \epsilon^c_{AB} + t_i \epsilon^i_{AB} \quad (2.7)$$

onde t_c e t_i são respectivamente os coeficientes covalente e iônico.

No cálculo das energias de ligação de pontes de H em sistemas menores que os pares de ácidos nucleicos, Sanderson despreza

o termo covalente da eq. (2.7). Além disso, supõe que a energia da ponte protônica é igual à soma das energias eletrostáticas para cada par de íons de cargas opostas e separados pelo comprimento da ligação. Os seus resultados estão na Tabela 2.3.2.

Giambiagi et al. ⁽⁶⁰⁾ estimaram os índices de pontes tais como CH...Y, que não são consistentes com um modelo puramente eletrostático, porque estas ligações contêm átomos de C que se polarizam pouco, e verificaram que esses índices de ligação têm valores semelhantes às pontes usuais de hidrogênio. Aplicamos a nossa definição às mesmas pontes de H de Sanderson (Tabela 2.3.2) com as distâncias da Ref. ⁽⁴⁹⁾ e vemos que os nossos resultados se correlacionam muito bem com a experiência ($r = 0,965$, $a = 2,206$, $b = 2,114$).

Em um trabalho recente, que usa o Hamiltoniano EH para o cálculo da repulsão de troca e das energias de transferência de cargas, calcula-se a energia intermolecular de vários dímeros ⁽⁶¹⁾; as energias de ligação que se obtêm para H₂O e HCOOH são respectivamente -5,4 e -9,8 kcal/mol (com um erro de 8% e 38% a respeito da experiência). Na Ref. ⁽⁶²⁾ estuda-se a origem das pontes de hidrogênio através da análise de decomposição da energia de Morokuma et al. em um cálculo "ab initio"; os resultados das energias de interação dos dímeros HF, H₂O e NH₃ são respectivamente -7,6, -7,8 e -4,1 kcal/mol. Podem-se comparar esses resultados acima com os da Tabela 2.3.2.

Em resumo, das Tabelas 2.3.1 e 2.3.2 podemos dizer que os nossos resultados das pontes de H intermoleculares se correlacionam muito bem com a experiência.

Na Tabela 2.3.3 comparamos nossos resultados, para dez

TABELA 2.3.2 - Outras energias de pontes de hidrogênio (ver Ref. (49), pág.115). ϵ na quarta coluna é obtido através do método dos mínimos quadrados, eq. (2.6).

Molécula	$-\epsilon_{IEH}$ (eV)	$\epsilon_{exp}^{(49)}$ (kcal/mol)	$-\epsilon$ (kcal/mol)	$\epsilon^{(49)}$ (kcal/mol)
NH ₃	0,81	3,8	3,9	1,3
H ₂ O	1,30	5,0	5,0	5,5
HF	1,84	6,8	6,2	12,7
CH ₃ OH	1,96	6,0	6,4	5,6
HCOOH	2,28	7,1	7,1	6,7
CH ₃ COOH	2,24	7,0	7,1	5,6

TABELA 2.3.3 - Comparação de nossas energias de ligação IEH, MNDO⁽¹⁴⁾ e in situ⁽⁶⁴⁾ para uma série de moléculas contendo ligações típicas.

Molécula	Ligação	$-\epsilon_{IEH}$ (eV)	$-\epsilon_{MNDO}$ (eV)	$\epsilon_{in situ}$ (kcal/mol)	$\epsilon_{exp}^{(*)}$ (kcal/mol)
C ₂ H ₆	C-C	16,36	14,91	88,2	80,5
C ₂ H ₄	C=C	32,07	24,45	128,7	145
C ₂ H ₂	C≡C	48,06	34,45	170,4	198
CH ₃ OH	C-O	16,25	16,39	84,4	79
CH ₃ CHO	C=O	34,12	27,29	166,0	173
CH ₃ NH ₂	C-N	17,64	15,43	70,8	66
CH ₃ C≡N	C≡N	50,93	34,79	189,4	189
C ₂ H ₆	C-H	16,86	12,43	98,5	98,2
CH ₃ NH ₂	N-H	18,96	13,15	93,3	92,2
CH ₃ OH	O-H	18,35	14,24	109,5	109,4

(*) Relatadas em Ref. (14).

ligações típicas, com aqueles que se obtêm através da aproximação MNDO ⁽¹⁴⁾. Tomamos as distâncias interatômicas da Ref. ⁽⁶³⁾ e as energias de ligação experimentais são aquelas referidas na Ref. ⁽¹⁴⁾. A Figura 2.3.1, complementar da Tabela 2.3.3, mostra as energias de ligação experimentais versus ϵ_{AB} das duas aproximações.

Na tabela verifica-se que a correlação entre ϵ_{IEH} e os resultados experimentais é satisfatória para cada tipo de ligação, a saber C...C, C...O, C...N, mas não é boa quando consideramos as ligações em conjunto; a mesma coisa acontece com a definição ϵ_{MNDO} . A energia de ligação "in situ" ⁽⁶⁴⁾ apresenta somente uma anomalia; a energia de ligação $C \equiv C$ é muito baixa em relação ao valor experimental, de modo que torna-se menor que a energia de ligação teórica $C \equiv N$, enquanto que a estimativa experimental indica o contrário.

As razões de nossos resultados das ligações CC no etano, etileno, acetileno são 1:1,96:2,94, e concordam bem com as experimentais 1:1,80:2,46. Para ϵ_{MNDO} as razões são 1:1,64:2,30 e para $\epsilon_{in situ}$ 1:1,46:1,93. Em um cálculo de energia de ligação, que usa o teorema de Hellman-Feynman ⁽⁶⁵⁾, estas são 1:2:2,90. A melhor concordância com a experiência se obtêm através do CNDO, 1:1,7:2,4 ⁽¹³⁾. A nossa razão $C=O/C-O$ é 2,10 (1,66 para a Ref. ⁽¹⁴⁾, 1,97 Ref. ⁽⁶⁴⁾) e a experimental é 2,19. Para $C \equiv N/C-N$ obtemos 2,88 em face de um valor experimental de 2,86 (2,25 Ref. ⁽¹⁴⁾, 2,68 Ref. ⁽⁶⁴⁾).

A separação de ϵ_{IEH} em suas contribuições σ e π para as ligações CC em C_2H_4 e C_2H_2 são respectivamente -12,26; -13,91 eV para C_2H_4 e -20,04; -28,02 eV para C_2H_2 . A relação $\epsilon_{IEH}/\epsilon_{IEH}^\sigma$ para cada composto é 1,76 e 2,40. No CNDO ⁽¹³⁾ são respectivamente 1,34 e 1,60, enquanto trabalhos experimentais ^(49,pg.19) dão os valores

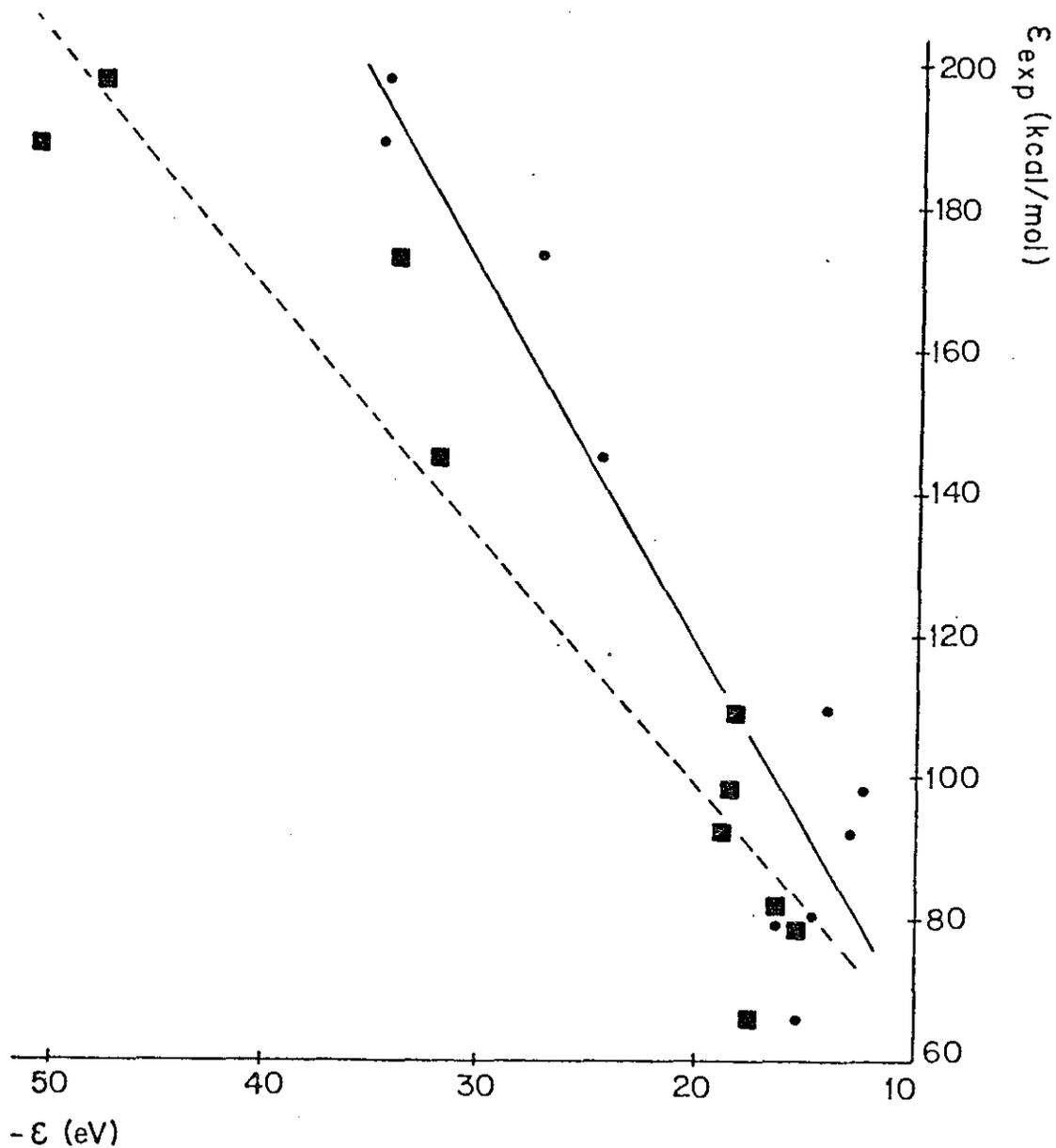


FIGURA 2.3.1 - Correlação entre as energias de ligação MNDO (●) da Ref. (14) e as nossas energias IEH (■) com a experimental para uma série de ligações típicas. As retas obtidas através do método dos mínimos quadrados são respectivamente as linhas contínua e a pontilhada.

1,50 e 1,75. Devido às condições de contorno impostas ao índice de ligação IEH ⁽¹⁶⁾, as contribuições π são, possivelmente, sobrestimadas em nossos cálculos.

Os coeficientes de correlação da Fig. 2.3.1 para ϵ_{MNDO} e ϵ_{IEH} são respectivamente 0,938 e 0,952. Na primeira aproximação os pontos mais distantes da reta correspondem às ligações C-H, C-N e O-H, enquanto na segunda correspondem a C-N e C=O. O coeficiente de correlação da energia de ligação "in situ" ⁽⁶⁴⁾ da Tabela 2.3.3 é muito bom: 0,984. Esta última é função da integral de ressonância e contém vários parâmetros semi-empíricos que dependem dos dois átomos envolvidos na ligação; esses parâmetros permitem um ajuste dos resultados teóricos com os experimentais. Como já mencionamos, aplicamos nossa fórmula sem ajustar os parâmetros empíricos α_a que aparecem nesta, segundo a filosofia que adotamos neste trabalho.

A Tabela 2.3.4 mostra que os nossos resultados refletem muito bem as pequenas diferenças na distância CH indo do CH₄ até C₂H₂ (através de C₂H₆ e C₂H₄), isto é, quando a hibridação do C passa de sp³ a sp. No trabalho de Fischer-Kollmar ⁽¹³⁾ verifica-se que a energia de ressonância também aumenta nesta série. Assim, notamos mais uma vez que este termo ⁽⁶⁴⁾ e a nossa definição - além da semelhança formal (ver Seção 2.2) - correlacionam-se muito bem com a experiência para um determinado tipo de ligação. Por outro lado, os dados experimentais não levam devidamente em conta a energia vibracional; se introduzimos a energia do ponto zero, as três primeiras moléculas possivelmente não mudem de comportamento, mas surgem problemas para o C₂H₂ ⁽⁶⁵⁾.

A Figura 2.3.2 mostra a correlação entre a nossa energia de ligação IEH e a experimental de alguns compostos binários de hi

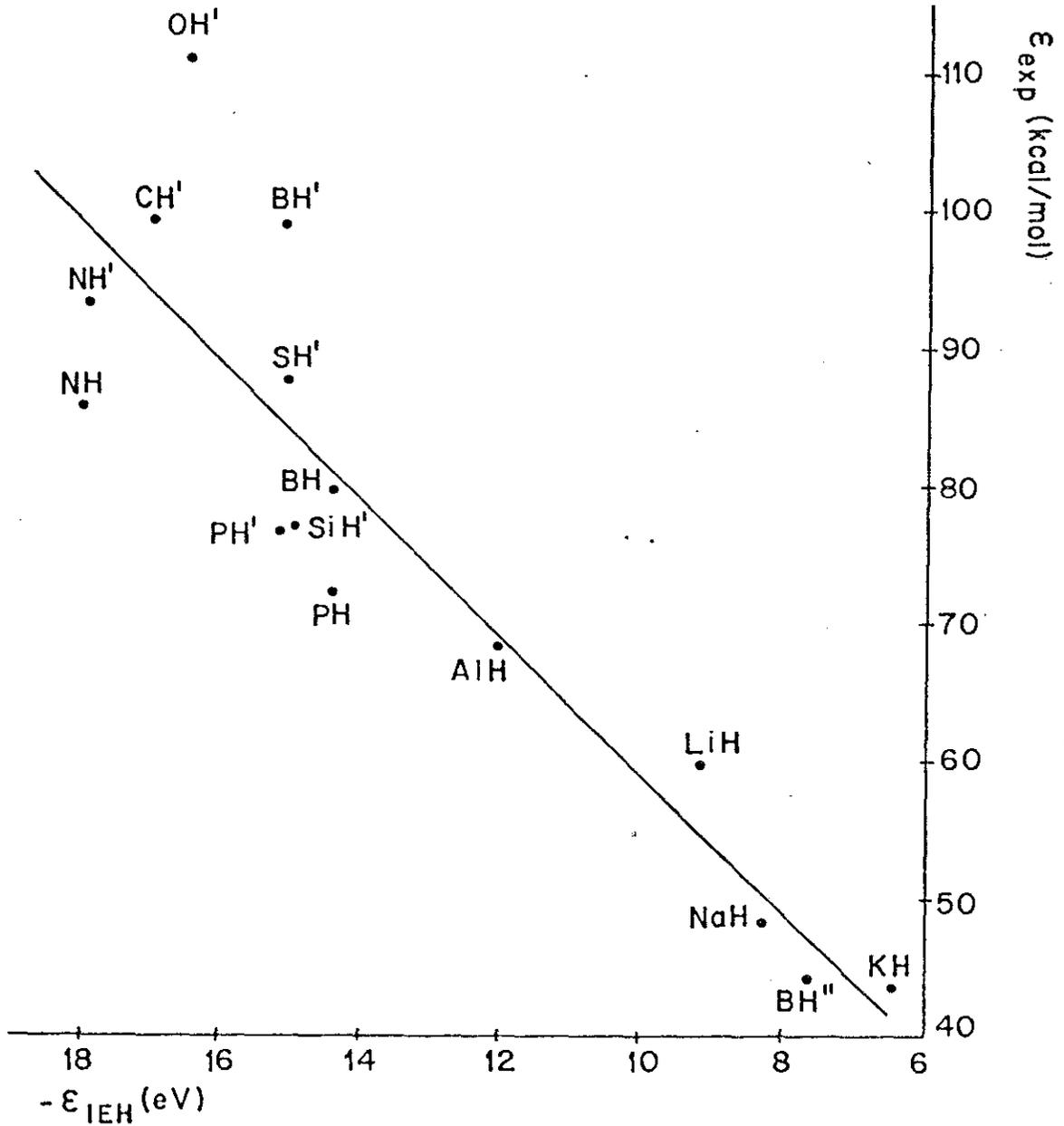


FIGURA 2.3.2 - Ajuste através dos mínimos quadrados entre a nossa energia de ligação ϵ_{IEH} e a energia de ligação experimental ϵ_{exp} (49) para alguns compostos binários de hidrogênio. BH' e BH'' pertencem a B_2H_6 (H'' é o hidrogênio da ponte). PH' é de PH_3 , SiH' de SiH_4 , SH' de SH_2 , CH' de CH_4 , NH' de NH_3 e OH' de H_2O .

TABELA 2.3.4 - Energias de ligação para a ligação C-H na série CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂. ϵ na última coluna é obtido através do método dos mínimos quadrados, eq. (2.6).

Molécula	Distância CH ⁽⁶⁶⁾ (\AA)	$-\epsilon_{\text{IEH}}$ (eV)	ϵ_{exp} (kcal/mol)	$-\epsilon$ (kcal/mol)
CH ₄	1,094	16,90	$\sim 99,3$ ⁽²⁷⁾	99,3
C ₂ H ₆	1,099	16,86	98,2 ⁽⁸⁾	98,6
C ₂ H ₄	1,087	17,14	~ 106 ⁽²⁷⁾	105,3
C ₂ H ₂	1,059	17,80	~ 121 ⁽²⁷⁾	121,2

drogênio. Tomam-se as distâncias interatômicas da Ref. (63). Ao termos nossa fórmula para esses compostos pequenos, não esperamos obter resultados satisfatórios com a aproximação IEH (ver Seção 1.1), porque deve-se tratá-los com aproximações mais rigorosas (por exemplo, cálculos "ab initio").

O coeficiente de correlação 0,912 que obtemos com o método dos mínimos quadrados ($a = 5,000$, $b = 9,024$) não é satisfatório. O erro médio (dos valores mais prováveis da linha reta relativo ao experimental) é aproximadamente 8%. Sabe-se a priori que a definição de índice de ligação ⁽¹⁶⁾ e a nossa de energia de ligação não são apropriadas para ligações com um caráter iônico que excede certos limites. Assim, pode-se verificar na figura que os valores de ϵ_{IEH} para os hidretos parecem ter um valor limite de -18 eV ; então não podemos reproduzir satisfatoriamente as ligações covalentes polares com energias de ligação experimentais maiores que 100 kcal/mol com a eq. (2.1) porque necessitaríamos, nestes casos, que os nossos resultados ultrapassassem o valor limite de modo a se aproximarem da reta mais provável. Isto ocorre, por exemplo, com

as ligações OH', HF e HCl. Os valores correspondentes das duas últimas não aparecem na figura (-17,34 e -15,89 eV), sendo os dados experimentais respectivamente 135,6, 103,3 kcal/mol.

A ligação terminal BH' em B₂H₆ (ver Fig. 4.4.3) também não se correlaciona bem com a experiência. Deve-se fazer aqui uma ressalva: as energias de ligação de BH' e BH'' calculadas por Sanderson ⁽⁴⁹⁾ (98,9 e 44,2 kcal/mol, respectivamente), conduzem a uma energia de atomização da molécula de 572,0 kcal/mol, em excelente acordo com a experimental 573,0 kcal/mol. Por isso, tomamos esses valores (98,9 e 44,2) como sendo os "experimentais". Além disso, nossos resultados para esta molécula envolvem uma contribuição da ligação B-B, igual a -6,59 eV, da mesma ordem de grandeza que as correspondentes às pontes de hidrogênio BH'', -7,82 eV; cada BH' tem uma energia de ligação de -15,27 eV. Uma das estruturas de um cálculo VB ⁽⁵⁴⁾ também atribui uma contribuição B-B. Os nossos índices B-B, B-H' e B-H'' (0,542, 0,984 e 0,499 respectivamente) ⁽²²⁾ concordam melhor com as previsões recém mencionadas que a ordem de ligação B-B obtida com a aproximação SINDO. Com efeito, o valor dessa ordem de ligação é igual a 0,988 e semelhante ao valor correspondente à ligação terminal BH' (0,974) com a mesma aproximação, ou seja, é muito alto ⁽⁶⁷⁾. Por outro lado, se espera que as energias de ligação (teórica e experimental) dos pares (NH,NH'), (PH,PH'') e (BH,BH') satisfaçam a propriedade de transferabilidade ⁽¹³⁾, mas verifica-se na Figura 2.3.2 que, enquanto os valores teóricos a satisfazem mais ou menos, os experimentais falham precisamente no par (BH,BH'). De tudo o que precede, parece-nos que o valor experimental que tomamos para BH' é realmente alto.

Assim, se tiramos da figura os valores correspondentes a água e ao diborano (ou seja OH', BH' e BH'') o coeficiente de cor-

relação melhora, passando a 0,954 e o erro médio decresce para 4,9%.

A Ref. (49) traz os resultados da energia de atomização de uma série de compostos binários de hidrogênio. Em alguns casos, quando a carga líquida do hidrogênio é alta, Sanderson (49) introduz um fator de correção empírico de modo a ajustar seus resultados aos experimentais. O erro médio que ele obtém, para o grupo de compostos binários onde nós obtemos os melhores resultados ($c = 0,954$), é igual a 3,8%.

2.4 - CONCLUSÕES

- Os resultados obtidos com a nossa definição de energia de ligação se correlacionam muito bem com os valores experimentais para as pontes de H de pares de ácidos nucleicos e também para pontes de sistemas menores.

- Ao calcularmos algumas ligações típicas, obtemos uma correlação satisfatória com a experiência para cada tipo de ligação.

- Em uma série de compostos binários de hidrogênio, a nossa definição parece ter um valor limite. Por esta razão, a correlação com valores altos da energia de ligação experimental em ligações muito iônicas não é satisfatória, melhorando para sistemas menos iônicos.

CAPÍTULO III

A RESPEITO DA MISTURA CONTRA-INTUITIVA DE ORBITAIS E POPULAÇÕES DE RECOBRIMENTO

3.1 - INTRODUÇÃO

Em cálculos semi-empíricos e "ab initio", efetuados com o propósito de se estudar as estruturas eletrônicas de complexos de metais de transição, obtiveram-se valores negativos para as populações orbitais 4s e 4p do metal, bem como para as populações de recobrimento entre o metal e o átomo ligante ⁽²⁸⁻³¹⁾. Esses resultados não esperados foram discutidos por vários autores ^(68,69). Ammeter et al. ⁽³¹⁾ atribuíram o aparecimento deste fenômeno à mistura contra-intuitiva de orbitais (counterintuitive orbital mixing - COM), que é uma mistura fora de fase entre o orbital 2s do átomo ligante e os orbitais 4s e 4p do metal; essa mistura se apresenta nos orbitais moleculares mais baixos, principalmente de caráter 2s. Atualmente discute-se muito em que circunstâncias este fenômeno aparece e quais as suas conseqüências ^(31,69).

Nós estudamos aqui se a equipartição da população de recobrimento influi no aparecimento dessas populações negativas. Normalmente divide-se a carga distribuída ao longo da ligação em partes iguais entre os dois átomos ligantes ^(6,16,23,24). Nós introduzimos um peso apropriado ⁽³⁵⁾, na definição de índice de liga -

ção ⁽¹⁶⁾, que depende das eletronegatividades dos orbitais de valência dos átomos ligantes, de modo que a densidade eletrônica da ligação se desloca para o átomo mais eletronegativo. Escolhemos a molécula do ferroceno como exemplo, efetuando um cálculo IEH.

Os resultados que se obtêm aplicando nossa definição de índice de ligação com peso (ver eq. (3.1)) se comparam com aqueles obtidos através de: a) a mesma definição sem peso; b) a fórmula de Wiberg e c) a população de recobrimento de Mulliken (ver Seção 1.2) com várias parametrizações. Segundo veremos, os resultados apoiam a hipótese de que a aparição de populações de ligação negativas pode ser atribuída, mais que à mistura contra-intuitiva de orbitais, à equipartição da distribuição de carga de ligação e à escolha de parâmetros.

3.2 - DEFINIÇÕES ALTERNATIVAS DE ÍNDICES DE LIGAÇÃO

A população de recobrimento de Mulliken ⁽²³⁾, é (ver eq. (1.17))

$$M_{AB} = 2 \sum_{\underline{i}} \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} x_{\underline{i}\underline{a}} x_{\underline{i}\underline{b}} S_{\underline{a}\underline{b}}$$

sendo a, como já dissemos, um orbital centrado no átomo A e b, no átomo B.

O índice de Wiberg ⁽²⁶⁾ define-se para uma base ortogonal ou ortogonalizada segundo o procedimento de Lowdin ⁽²⁰⁾ (ver eq. (1.18))

$$W_{AB} = \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} P_{\underline{a}\underline{b}}^2$$

O índice de Wiberg é, portanto, sempre positivo.

O índice de ligação ⁽¹⁶⁾, generalização do de Wiberg para uma base não-ortogonal (ver eq. (1.19)), é

$$I_{AB} = 4 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \Pi_{\underline{ab}} \Pi_{\underline{ba}}$$

Assume-se implicitamente nestas definições que o centro da distribuição de carga localiza-se no ponto médio da distância internuclear, o que é correto somente nos casos homonucleares ^(70,71). Ultimamente tem-se discutido este problema exaustivamente ⁽⁷²⁾ e foram propostas várias alternativas para dividir a carga da ligação de modo que a nuvem eletrônica se desloque no sentido desejado ^(68, 73-76); muitas têm o inconveniente de não serem rotacionalmente invariantes para uma transformação unitária do conjunto base ⁽²²⁾.

O peso que escolhemos depende das eletronegatividades dos orbitais atômicos; assim, a definição de índice de ligação torna-se ⁽³⁵⁾

$$I'_{AB} = 4 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \Pi'_{\underline{ab}} \Pi'_{\underline{ba}} \quad (3.1)$$

onde

$$\Pi'_{\underline{ab}} = 2 \sum_{\underline{i}} \sum_{\underline{c}} x_{\underline{ia}} x_{\underline{ic}} S_{\underline{cb}} \omega_{\underline{cb}} \quad (3.2)$$

e

$$\omega_{\underline{cb}} = \chi_{\underline{c}} / (\chi_{\underline{c}} + \chi_{\underline{b}}) \quad (3.3)$$

$\chi_{\underline{b}}$ é a eletronegatividade do orbital b pertencente ao átomo B. Se

gundo Daudel e Laforgue ⁽⁷⁰⁾, um peso genérico deve verificar a seguinte propriedade,

$$\omega_{\underline{cb}} + \omega_{\underline{bc}} = 1 \quad (3.4)$$

e a eq. (3.3) satisfaz este requerimento.

A definição (1.19) é rotacionalmente invariante e assim permanece depois da introdução do fator peso (ver Seção 4.3). Em cálculos semi-empíricos como o nosso, é razoável utilizar um peso que dependa de grandezas empíricas e não um que envolva resultados do próprio cálculo.

Ao se introduzir um peso que satisfaz à eq. (3.4) na definição de Mulliken ^(68,76), ele não altera a população de recobrimento, só muda as cargas atômicas, porque a mesma população de recobrimento divide-se de maneira diferente. Seja M'_{AB} a "nova" população de recobrimento

$$M'_{AB} = 2 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} (x_{\underline{ia}} x_{\underline{ib}} S_{\underline{ab}} \omega_{\underline{ab}} + x_{\underline{ia}} x_{\underline{ib}} S_{\underline{ab}} \omega_{\underline{ba}})$$

$$M'_{AB} = 2 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} x_{\underline{ia}} x_{\underline{ib}} S_{\underline{ab}} (\omega_{\underline{ab}} + \omega_{\underline{ba}}) \quad (3.5)$$

Das eqs. (3.4) e (3.5) tem-se

$$M'_{AB} = 2 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} x_{\underline{ia}} x_{\underline{ib}} S_{\underline{ab}} = M_{AB} \quad (3.6)$$

de modo que a introdução do peso na definição de Mulliken não pode evitar as populações de recobrimento negativas, embora possa evitar as populações orbitais negativas ^(68,76). Por outro lado, o pe-

so da eq. (3.3) muda o índice de ligação, mas pode produzir uma pequena variação no número total de elétrons de valência N do sistema. Para moléculas com N semelhante ao do ferroceno, a diferença é da mesma ordem de grandeza que a precisão usual do cálculo IEH (ver Apêndice A), isto é, na terceira casa decimal. Portanto, as interpretações não são afetadas por este motivo.

Com o propósito de compararmos os resultados que se obtêm com a eq. (3.1), introduzimos outro fator peso $\delta_{\underline{ab}}$ ⁽²²⁾ na eq. (1.19) e impomos a condição que o número total de elétrons seja igual a N , assim

$$I''_{AB} = 4 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \Pi_{\underline{ab}} \Pi_{\underline{ba}} \delta_{\underline{ab}} \quad (3.7)$$

Definimos as cargas orbitais e atômicas ⁽²¹⁾

$$q_{\underline{a}} = \sum_{\underline{c}} \delta_{\underline{ac}} \Pi_{\underline{ac}} \Pi_{\underline{ca}} \quad ; \quad q_A = \sum_{\underline{a} \in A} q_{\underline{a}} \quad (3.8)$$

que não são mais iguais às de Chirgwin-Coulson (ver Seção 3.3).

Escrevemos $\delta_{\underline{ab}}$ da seguinte forma

$$\delta_{\underline{ab}} = \Omega_{\underline{a}} + \Omega_{\underline{b}} \quad (3.9)$$

Em um sistema com N elétrons devemos ter:

$$\sum_A \sum_{\underline{a} \in A} q_{\underline{a}} = N \quad (3.10)$$

Então de (3.8)

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{a}} \sum_{\underline{c}} \delta_{\underline{ac}} \Pi_{\underline{ac}} \Pi_{\underline{ca}} &= \sum_{\underline{a}} \sum_{\underline{c}} (\Omega_{\underline{a}} \Pi_{\underline{ac}} \Pi_{\underline{ca}} + \Omega_{\underline{c}} \Pi_{\underline{ac}} \Pi_{\underline{ca}}) \\ &= 2 \sum_{\underline{a}} \Omega_{\underline{a}} \sum_{\underline{c}} \Pi_{\underline{ac}} \Pi_{\underline{ca}} = N \end{aligned} \quad (3.11)$$

e, como Π é idempotente (50),

$$2 \sum_{\underline{a}} \Omega_{\underline{a}} (\Pi^2)_{\underline{aa}} = 2 \sum_{\underline{a}} \Omega_{\underline{a}} \Pi_{\underline{aa}} = N \quad (3.12)$$

de modo que, se definimos os Ω proporcionais as eletronegatividades χ dos orbitais,

$$\Omega_{\underline{a}} = \chi_{\underline{a}}/k \quad ; \quad k = (2/N) \sum_{\underline{a}} \sum_{\underline{A}} \chi_{\underline{a}} \Pi_{\underline{aa}} \quad (3.13)$$

No caso particular de todas as eletronegatividades serem iguais, $\chi_{\underline{a}} = \chi$; como o traço da matriz densidade de primeira ordem é igual a $N/2$, da eq. (3.13) obtém-se $k = \chi$, de modo que, k representa uma espécie de eletronegatividade média dos orbitais do conjunto base. A forma de δ da eq. (3.9) nos assegura que um orbital com eletronegatividade maior contribui mais para o índice de ligação e para a carga eletrônica.

3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aplicamos as fórmulas da seção anterior para o ferroceno $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (simetria D_{5h} ; ver Fig. 4.4.4), tomando a geometria da Ref. (63); os expoentes do conjunto base são os de Slater e para o

Fe os de Slater e os da Ref. (77); utilizamos os potenciais de ionização e as eletronegatividades de Hinze e Jaffé (53) e da Ref.(77). O programa IEH é o de Dibout (51).

A Tabela 3.3.1 mostra os resultados EH das diferentes definições, todas com a mesma parametrização, isto é, os expoentes para o Fe da Ref. (77) e a fórmula de Wolfsberg-Helmholz (78) para calcular os H_{ij} . Verifica-se que as populações de recobrimento de Mulliken, que envolvem o Fe, são significativamente negativos. Observa-se também que a introdução do peso no índice de ligação generalizado evita o aparecimento de valores negativos nestes casos. Os índices de Wiberg, como se sabe, são "a priori" positivos.

TABELA 3.3.1 - Comparação dos resultados EH para as diferentes definições de índice de ligação, com os mesmos parâmetros: H_{ij} de Wolfsberg - Helmholz (78), expoentes para o Fe da Ref. (77).

Populações de recobrimento	Mulliken	Wiberg	Índice de Ligação	
			sem peso	com peso eq. (3.1)
C - C	1,145	1,246	1,450	1,242
C - H	0,889	0,982	1,032	0,944
Fe - C	-0,391	0,387	-0,176	0,249
Fe - H	-0,065	0,010	-0,040	0,003
10 (Fe-C+Fe-H)	-4,56	3,97	-2,16	2,52

A Tabela 3.3.2 mostra como o peso e a parametrização influem nos resultados IEH das cargas atômicas e das populações de recobrimento. Depois de tentarmos várias parametrizações, apresentamos nesta tabela os resultados que consideramos mais interessantes. Ammeter et al. (31) propõem uma expressão modificada para H_{ij} que reduz o COM e as populações de recobrimento negativas. Exploramos nes

TABELA 3.3.2 - Efeito das parametrizações e do peso nas cargas atômicas e populações de recobrimento. (*) ζ_{Fe} da Ref. (77); (**) ζ_{Fe} de Slater. ^aWolfsberg-Helmholz (78); ^bRef. (31).

Mulliken (31)	Índice de Ligação (*)				Índice de Ligação(**)			Ab-Início	
	sem peso		com peso		sem peso	com peso eq. (3.1)		S C F.	
	H_{ij}^a	H_{ij}^b	H_{ij}^a	H_{ij}^b	H_{ij}^a	H_{ij}^a	H_{ij}^b	Ref. (30a)	Ref. (30b)
Fe	0,464	0,297	0,236	0,242	0,489	0,382	0,382	1,228	1,388
C	-0,052	-0,044	-0,052	-0,045	-0,061	-0,063	-0,063	-0,311	-0,206
H	0,005	0,020	0,030	0,031	0,013	0,026	0,026	0,188	0,067
C-C	1,081	1,314	1,237	1,245	1,312	1,204	1,204	1,090	
C-H	0,837	0,999	0,950	0,957	1,006	0,955	0,955	0,853	
Fe-C	0,049	0,247	0,294	0,291	0,143	0,287	0,287	-0,067	0,072
Fe-H	-0,013	-0,006	0,004	0,002	-0,015	0,002	0,002	-0,009	-0,008
10 (Fe-H+Fe-C)	0,36	2,41	2,98	2,93	1,28	2,89	2,89	-0,76	0,64

Cargas atômicas líquidas

Repulsões de

ta tabela o efeito de modificar H_{ij} , ζ_{Fe} , ambos, ou bem de introduzir o fator peso. Pode-se observar que a iteração por si só elimina o índice de ligação negativo Fe-C que se encontra na Tabela 3.3.1, isto é, de -0,176 passa a 0,101, mesmo sem introduzir o peso.

Na definição de índice de ligação sem peso observa-se que, modificando H_{ij} , vários resultados mudam apreciavelmente, enquanto que com o peso os resultados são praticamente insensíveis a H_{ij} . Os expoentes que se usam para o Fe mudam um pouco os valores, mas não alteram os sinais das populações de recobrimento. Com o peso ω , todas essas parametrizações dão populações de recobrimento positivas. As populações de recobrimento Fe-C e Fe-H calculadas através da eq. (3.7) ⁽²²⁾ são 0,272 e 0,048 (ver Tab. 4.4.4), respectivamente. Ou seja, populações de recobrimento que são frequentemente negativas, passam a ser positivas também com o fator peso δ .

Quanto às cargas atômicas líquidas, todos os cálculos IEH exibem valores semelhantes, mas muito diferentes das cargas que se obtêm nos dois cálculos "ab initio"; a polaridade, como era de se esperar, mantêm-se nas duas aproximações.

Chirgwin e Coulson ⁽⁶⁾ definem a carga orbital como

$$q_a = 2 \sum_i x_{ia} y_{ia} \quad (3.14)$$

Para sistemas de camadas fechadas mostra-se ser igual à que surge de Π ⁽²²⁾:

$$q_a = 2 \sum_c \Pi_{ac} \Pi_{ca} = 2 \sum_i \sum_j \sum_c x_{ia} y_{ic} x_{jc} y_{ja} =$$

$$\begin{aligned}
 &= 2 \sum_{\underline{i}} \sum_{\underline{j}} x_{\underline{ia}} y_{\underline{ja}} \delta_{\underline{ij}} \\
 &= 2 \sum_{\underline{i}} x_{\underline{ia}} y_{\underline{ia}} \qquad (3.15)
 \end{aligned}$$

De modo que, a carga atômica q_A do átomo A de Chirgwin-Coulson coincide com a da Ref. (16),

$$q_A = \sum_{\underline{a} \in A} q_{\underline{a}} \qquad (3.16)$$

A Tabela 3.3.3 mostra que as cargas orbitais 4s e 4p_z(Fe) de Chirgwin-Coulson, sem peso, são negativas com os $H_{\underline{ij}}$ de Wolfsberg-Helmholz. Verifica-se que a expressão alternativa de $H_{\underline{ij}}$ (31) elimina a carga negativa de 4s e diminui, mas não evita, a população negativa 4p_z; isto ocorre tanto com a definição de Chirgwin e Coulson quanto com a de Mulliken. O $H_{\underline{ij}}$ de Wolfsberg-Helmholz com peso, comporta-se melhor que o proposto na Ref. (31). Os expoentes do Fe da Ref. (77) dão melhor resultado que os de Slater, os quais conduzem, mesmo com peso, a uma pequena população negativa no orbital 4p_z. As cargas dos orbitais 4s e 4p_z do Fe dão, respectivamente, 0,491 e 0,142 quando calculadas através da eq. (3.8) (22).

Em resumo, podemos dizer que a introdução do peso é importante para resolver o problema que consideramos, embora não possa evitar, por si só, as populações negativas. É preciso, também, uma parametrização adequada.

Agora, examinaremos em detalhe como o fator peso influencia as populações orbitais negativas 4s e 4p_z da Tabela 3.3.3. Na Tab. 3.3.4 temos as contribuições dos orbitais moleculares para as populações 4s e 4p_z com os $H_{\underline{ij}}$ de Wolfsberg-Helmholz. Verificamos que

TABELA 3.3.3 - Comparação das cargas orbitais atômicas. (*) ζ_{Fe} de (77); (**) ζ_{Fe} de Slater. ^aWolfsberg-Helmholz (78); ^bRef. (31).

			Mulliken	Chirgwin e Coulson (*)				Chirgwin e Coulson (**)	
			(31)	sem peso		com peso eq. (3.8)		sem peso	c/peso eq. (3.3)
			H_{ij}^b	H_{ij}^a	H_{ij}^b	H_{ij}^a	H_{ij}^b	H_{ij}^a	H_{ij}^a
Fe	3d	z^2	1,978	1,980	1,981	1,986	1,987	1,977	2,013
		xz,yz	0,847	1,190	0,968	0,898	0,897	1,206	1,027
		x^2-y^2,xy	1,901	1,908	1,883	1,872	1,871	1,817	1,763
	4s		0,013	-0,027	0,041	0,046	0,071	0,017	0,023
	4p	x,y	0,140	0,065	0,133	0,073	0,101	-0,023	0,006
		z	-0,232	-0,614	-0,252	0,047	-0,031	-0,481	-0,012
C	2s		1,195	1,235	1,173	1,276	1,269	1,210	1,274
	2p	x,y	0,918	0,937	0,923	0,867	0,855	0,891	0,869
		z	1,021	0,945	0,999	1,029	1,028	1,023	1,068
H	1s		0,995	0,986	0,980	0,971	0,970	0,985	0,974

TABELA 3.3.4 - Contribuição dos OM individuais para a população orbital atômica de Chirgwin e Coulson.

Níveis de energia: ϵ_i . Abreviações usadas para as funções de onda: ferro [4s(s), 4p_z(z), 3d_z²(z²)], carbono [2s(s); 2p_x, 2p_y(σ); 2p_z(π)], hidrogênio (H). (A) sem peso; (B) com peso, eq. (3.3).

Nº	Γ_i	ϵ_i (-eV)	Coeficientes do metal	Coeficientes de		Populações orbitais do Fe	
				C	e H	4s	4p _z
(A)							
1	a ₂ ^{''}	29,66293	-0,3683 z	0,2652 s -0,0309 σ	-0,0220 π 0,0561 H		-0,6443
2	a ₁ [']	28,63933	0,1102 s 0,0006 z ²	-0,2245 s 0,0007 σ	0,0068 π -0,0322 H		-0,1696
11	a ₁ [']	16,25620	-0,0179 s 0,1340 z ²	0,0245 s -0,1641 σ	0,0034 π -0,1487 H		0,0010
12	a ₂ ^{''}	15,94547	0,0164 z	-0,0194 s 0,1748 σ	-0,0053 π 0,1513 H		-0,0063
13	a ₁ [']	14,17020	0,1411 s 0,0490 z ²	-0,0164 s 0,0072 σ	-0,2333 π 0,0202 H		0,1193
18	a ₂ ^{''}	13,45603	0,0667 z	0,0016 s 0,0099 σ	-0,2559 π -0,0007 H		0,0368
27	a ₁ [']	11,93625	0,0989 s -0,9922 z ²	0,0104 s -0,0403 σ	-0,0101 π -0,0427 H		0,0225
total							-0,027 -0,614
(B)							
1	a ₂ ^{''}	30,06139	0,4364 z	-0,2721 s 0,0371 σ	0,0272 π -0,0656 H		0,0334
2	a ₁ [']	28,60397	0,1423 s 0,0064 z ²	-0,2254 s 0,0021 σ	0,0094 π -0,0404 H		-0,0759
11	a ₁ [']	16,24953	-0,0110 s 0,0843 z ²	0,0304 s -0,1632 σ	0,0034 π -0,1543 H		0,0005
12	a ₂ ^{''}	15,97059	-0,0265 z	0,0249 s -0,1734 σ	-0,0054 π -0,1538 H		-0,0048
13	a ₁ [']	13,95330	-0,1293 s -0,0315 z ²	0,0143 s -0,0058 σ	0,2347 π 0,0192 H		0,1014
18	a ₂ ^{''}	13,27350	-0,0536 z	-0,0028 s -0,0081 σ	0,2568 π -0,0004 H		0,0187
29	a ₁ [']	10,87129	0,0987 s -0,9982 z ²	0,0096 s -0,0318 σ	-0,0030 π -0,0353 H		0,0197
total							0,046 0,047

o fator peso da eq. (3.3) afeta muito pouco o valor dos níveis de energia e não significativamente os coeficientes. Contudo, a contribuição de cada OM para a população orbital pode mudar drasticamente e esta mudança tem sempre o sentido desejado. Como veremos, não existem objeções fundamentais contra a contribuição negativa de um OM individual, mas certamente esperamos que a população orbital total, que é a soma das contribuições de todos os orbitais moleculares, seja positiva. Quando se utiliza o peso, a contribuição do OM mais baixo para a população $4p_z$ do Fe torna-se positiva, mas a contribuição do próximo OM à população $4s$, embora diminua, ainda permanece negativa. As contribuições dos outros OM, que não são responsáveis por essas populações negativas, não mudam significativamente com a introdução do peso.

Para esclarecer melhor a questão, consideremos um sistema que possui somente dois orbitais atômicos ϕ_1 e ϕ_2 , que interagem entre si. Da eq. (3.14) temos que a contribuição de um OM para a população ϕ_1 é

$$\rho(\phi_1) = 2(x_1^2 + x_1x_2S_{12}) \quad (3.17)$$

No caso de orbitais atômicos anti-ligantes, $x_1x_2S_{12} < 0$; quando isto acontece nos OM ocupados mais baixos, se apresenta o fenômeno denominado COM. Se além disso $|x_1x_2S_{12}| > x_1^2$, $\rho(\phi_1)$ é negativo.

Agora, introduzindo o peso da eq. (3.3) em (3.14):

$$\rho'(\phi_1) = 2[x_1^2 + 2x_1x_2S_{12}\chi_1/(\chi_1+\chi_2)] \quad (3.18)$$

Se $\chi_1 < \chi_2$, então $\rho'(\phi_1) > \rho(\phi_1)$. Isto ocorre com o ferroceno, por

que as eletronegatividades dos orbitais $4s$ e $4p_z$ do Fe são menores que a eletronegatividade do orbital $2s$ do átomo de C, que é o dominante nos dois primeiros OM (Tabela 3.3.4). Assim, se aparece o fenômeno da mistura contra-intuitiva de orbitais, a introdução do fator peso aumenta as populações dos orbitais menos eletronegativos a ponto de torná-las positivas (Tabela 3.3.4(B)).

A análise da simetria dos OM do ferroceno mostra que a sequência dos oito OM mais baixos não se altera com a introdução do peso e coincide com a sequência da Ref. (31). Algumas alterações podem se apresentar nos OM mais altos; por exemplo, na Tab. 3.3.4 o orbital N° 27 em (A) torna-se o N° 29 em (B).

Na verdade, verifica-se que as populações negativas dos orbitais atômicos dos metais de complexos podem aparecer sem que ocorra uma mistura contra-intuitiva de orbitais (68). Com o peso da eq. (3.9) observamos, nos resultados que obtemos na molécula do ferroceno, que o COM e as populações negativas não aparecem; de modo que, ambos os fatos não se relacionam necessariamente.

O fenômeno COM merece algumas considerações que foram feitas há tempo, de outro ponto de vista (32-34). Este não é peculiar aos orbitais de valência ou de conjuntos de bases entendidas, porque pode se apresentar ao se introduzir o recobrimento na aproximação π (32). A suposição de que o nível de energia mais baixo corresponde a uma função de onda sem nó, baseia-se na analogia entre as funções de onda de "um elétron em uma caixa" e as do método LCAO (combinação linear dos orbitais atômicos) (79). Mas essa analogia não deve ser considerada muito literalmente (80). Se H comuta com S, os cálculos com e sem recobrimento dão resultados iguais para as ordens de ligação correspondentes, segundo vimos na Seção 1.2 (6, 16, 21, 34). Quando o comutador $[H, S] \neq 0$ os au-

tovalores de H e S são diferentes de zero ⁽⁸¹⁾ e as direções principais deles não mais coincidem. Quer dizer, $[H,S]$ condiciona o comportamento de cada aproximação; se $[H,S] \neq 0$, a diferença entre um cálculo LCAO com recobrimento e um de Huckel pode ser de natureza qualitativa. Por exemplo, pode-se obter uma função de onda nodal para o nível mais baixo de energia e isto não tem porque ser considerado anômalo ^(32,34).

3.4 - CONCLUSÕES

- Uma das causas do aparecimento das populações eletrônicas negativas deve-se à equipartição das populações de recobrimento.

-- Através de uma escolha adequada da parametrização, podem-se melhorar os resultados das populações negativas que aparecem em cálculos semi-empíricos, segundo diferentes definições.

- Mesmo se a mistura contra-intuitiva de orbitais persiste, combinando o peso proposto aqui com uma parametrização conveniente, podem-se evitar as populações negativas.

CAPÍTULO IV

IMPORTÂNCIA DO CARÁTER TENSORIAL DOS ÍNDICES DE LIGAÇÃO; VALÊNCIA E NÚMERO DE OXIDAÇÃO

4.1 - INTRODUÇÃO

Apresentaremos aqui uma formulação unificada das populações de ligação, discutindo o caráter tensorial das matrizes nelas envolvidas. Exige-se que essas definições satisfaçam certas propriedades de invariância, de modo que as transformações envolvam uma contração no sentido tensorial, com os índices inferiores e superiores dos tensores indicando univocamente as variâncias corretas. Todos os cálculos de OM levam a alguma matriz orbital-orbital da qual se quer obter informação sobre as cargas e ordens de ligação; deve-se então reduzi-la a uma matriz átomo-átomo. Isto é imediato somente para a análise populacional de Mulliken, que é ainda a alternativa utilizada quase sempre, mesmo em cálculos "ab initio". Nós mostramos que a redução da matriz orbital-orbital para uma átomo-átomo, em bases não-ortogonais, deve-se efetuar respeitando as regras da contração tensorial.

Nós adotamos a definição de valência em termos de índices de ligação ^(38,40), para obter uma expressão que utilizaremos no cálculo dos números de oxidação dos átomos em uma molécula neutra.

Aplicamos as definições de valência e número de oxidação na aproximação IEH. Para contribuir a elucidar problemas estruturais, escolhemos como exemplos algumas moléculas com ligações "secundárias", outras com pontes de hidrogênio simétricas e uns poucos complexos de metais de transição.

4.2 - ÍNDICES DE LIGAÇÃO, VALÊNCIA E NÚMERO DE OXIDAÇÃO

Amstrong et al. ⁽³⁸⁾ propuzeram, na aproximação CNDO, uma definição de valência V de um átomo A , que é a soma dos índices de Wiberg W_{AB} desse átomo com todos os outros átomos da molécula,

$$V_A = \sum_{B \neq A} W_{AB} \quad (4.1)$$

Simultaneamente, Semyonov ⁽³⁹⁾ introduziu esta expressão na aproximação IEH, utilizando a ortogonalização de Lowdin. A expressão (4.1) envolve índices de ligação entre átomos ligados e não formalmente ligados. Recentemente, esta definição de valência de um átomo foi reproposta nos artigos das Refs. ^(82,83). Nestes e outros trabalhos ⁽⁸⁴⁾, a fórmula (4.1) é extensivamente aplicada para moléculas contendo elementos da primeira e segunda linha da tabela periódica.

Assim, através desta definição quântica verifica-se que a valência pode ser um número não inteiro e é possível estimá-la em casos que - classicamente - apresentavam dificuldades, por exemplo, em pontes de hidrogênio e complexos de metais de transição (ver Seção 1.3).

Nas Referências (38), (39), (82), como se trabalh com bases ortogonais, utilizam-se os índices de Wiberg para calcular a valência; como já vimos na Seção 1.2, nesta aproximação as populações de recobrimento de Mulliken se reduzem a zero. Foi mostrado que, ao utilizarmos bases não-ortogonais (16), os índices de Wiberg devem ser comparados com uma generalização apropriada (16) e não com a análise populacional de Mulliken. Assim, se faz necessário uma apresentação unificada dessas definições a fim de que possamos compará-las.

Como vimos na Seção 1.2 (82), a definição de Wiberg é função da matriz densidade de primeira ordem P. Em bases não-ortogonais a matriz densidade de primeira ordem é PS (85). Para sistemas de camadas fechadas é útil definir uma matriz Π como

$$PS = 2\Pi \quad (4.2)$$

onde cada elemento (ver eq. (1.3)) é igual a

$$\Pi_{\underline{ab}} = \sum_{\underline{i}} x_{\underline{ia}} y_{\underline{ib}} = \sum_{\underline{i}} \sum_{\underline{c}} x_{\underline{ia}} x_{\underline{ic}} S_{\underline{cb}}$$

Note-se que Π não é uma matriz simétrica e que Π^+ é uma expressão igualmente válida para a matriz densidade. Ambas são idempotentes (50):

$$\Pi^2 = \Pi \quad ; \quad (\Pi^+)^2 = \Pi^+ \quad (4.3)$$

O elemento da matriz orbital-orbital de Mulliken M é

$$M_{\underline{ab}} = 2 P_{\underline{ab}} S_{\underline{ab}} \quad (4.4)$$

e observa-se que esta não é a matriz densidade em bases não-ortogonais, porque não é igual a PS.

Em cálculos EH a matriz orbital-orbital de Chirgwin e Coulson é a parte simétrica de PS (ver eq. (1.12)) ⁽⁶⁾, e como veremos na Seção 4.3 esta matriz, quando se contrai, não dá um invariante. Uma alternativa para se construir uma matriz orbital-orbital simétrica ^(16,35) que, quando se contrai, nos fornece a generalização apropriada dos índices de Wiberg (eq. (1.18)), é

$$I_{\underline{ab}} = 4 \Pi_{\underline{ab}} \Pi_{\underline{ab}}^{\dagger} = 4 \Pi_{\underline{ab}} \Pi_{\underline{ba}} \quad (4.5)$$

Assim, a matriz átomo-átomo que se obtém de PS e que possui a propriedade de invariância desejada, é o índice de ligação (eq. (1.19)) ^(16,35). Mostra-se que, para sistemas de camadas fechadas, em bases ortogonais ⁽⁸⁶⁾,

$$\sum_{\underline{b} \neq \underline{a}} P_{\underline{ab}}^2 = 2 q'_{\underline{a}} - q_{\underline{a}}'^2 \quad (4.6)$$

onde

$$q'_{\underline{a}} = 2 \sum_{\underline{i}} c_{\underline{ia}}^2 \quad (4.7)$$

é a carga eletrônica do orbital \underline{a} . A generalização desta expressão para bases não-ortogonais é ^(40,87)

$$4 \sum_{\underline{b} \neq \underline{a}} \Pi_{\underline{ab}} \Pi_{\underline{ba}} = 2 q_{\underline{a}} - q_{\underline{a}}^2 \quad (4.8)$$

onde $q_{\underline{a}}$ é a carga orbital de Chirgwin-Coulson (eq. (3.14)), igual à que surge de Π (ver Seção 3.3) ⁽²²⁾.

A eq. (4.6) é zero se $q_{\underline{a}} = 2$ ou 0 (par isolado ou orbi

tal vazio) e máxima quando $q_a = 1$. Assim, esta expressão parece fornecer uma medida apropriada de quanto um orbital atômico com n partilha seus q_a elétrons com os outros orbitais ^(26,82). O mesmo ocorre com a eq. (4.8).

Se N_A é o número de elétrons de valência do átomo A e q_A sua carga atômica ⁽¹⁶⁾,

$$q_A = \frac{1}{2} \sum_B I_{AB} = \frac{1}{2} I_{AA} + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} I_{AB} \quad , \quad (4.9)$$

então a carga líquida do átomo A é

$$Q_A = N_A - q_A \quad (4.10)$$

A eq. (4.9) enfatiza a separação da carga total de um átomo entre suas cargas próprias ($\frac{1}{2} I_{AA}$) e ativa ($\frac{1}{2} \sum_{B \neq A} I_{AB}$) ⁽⁸⁸⁾, que é distribuída ao longo das ligações efetivas e formais com os átomos da molécula.

A extensão da fórmula (4.1) para bases não-ortogonais nos fornece a definição de valência ⁽⁴⁰⁾,

$$V_A = \sum_{B \neq A} I_{AB} \quad (4.11)$$

que é igual ao dobro da carga ativa do átomo A ⁽²²⁾. Se escrevemos a eq. (4.8) em termos da carga ativa de um átomo que possui somente um orbital de valência, obtemos ⁽²²⁾

$$q_A - q_A^2/2 = \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} I_{AB} \quad (4.12)$$

Ou seja, para átomos tais como o hidrogênio ($q_A \cong 1$ ^(16,46)), a car

ga ativa é aproximadamente igual a 0,5.

Devido à idempotência da matriz densidade Π , mostra-se facilmente através da eq. (4.9) que q_A coincide com a carga atômica de Mulliken, mas com uma partição muito diferente da carga própria e ativa. Como a população atômica de Mulliken é o valor esperado do operador carga atômica para uma função de onda LCAO ^(40, 85), esta propriedade importante fica preservada. O índice de ligação geralmente dá resultados de acordo com a expectativa clássica ^(16, 50). Por exemplo, em CH_4 , através da aproximação IEH, obtemos: $I_{CH} = 0,999$ e a população de recobrimento de Mulliken dá $0,794$ ⁽⁵⁾, um valor menor que o sugerido pela intuição química.

Surge naturalmente relacionar o índice de ligação generalizado I_{AD} com outro conceito clássico, o número de oxidação E_A de um átomo A, que definimos como ⁽²²⁾

$$E_A = \frac{|Q_A|}{Q_A} \sum_D I_{AD} \quad (4.13)$$

onde Q_A é a carga líquida do átomo A; soma-se sobre todos os átomos com polaridades diferentes de A. Nesta expressão, subentende-se que se $Q_A = 0$, $E_A = 0$.

Esta definição, apropriada para moléculas neutras, nos assegura que a soma dos números de oxidação em um composto é nula. Veremos na Seção 4.4 que nos casos usuais, os valores fracionários que se obtêm através da eq. (4.13) são próximos ou iguais aos valores inteiros previstos pelas regras da Seção 1.3. Esta definição, apesar das dificuldades que surgem no balanceamento das equações de óxido-redução, nos permite atribuir um número de oxidação em casos a priori ambíguos. A eq. (4.13) é mais simples e direta que a aproximação proposta recentemente para obter números de

oxidação através de cálculos "ab initio" ⁽⁴²⁾. Contrariamente à Ref. (42), nossa definição pode conduzir a mudanças drásticas nos números de oxidação, como acontece classicamente. Isto é, pequenas variações das densidades eletrônicas podem mudar as polaridades das cargas atômicas e dar números de oxidação muito diferentes. Veremos na discussão que isto acontece em alguns casos quando se utilizam diferentes aproximações para se calcular os números de oxidação através da eq. (4.13).

4.3 - CARÁTER TENSORIAL DOS ÍNDICES DE LIGAÇÃO

Desde o trabalho clássico de Chirgwin-Coulson ⁽⁶⁾, pouca atenção se deu ao caráter covariante e contravariante dos índices que aparecem nas diversas expressões. Por exemplo, na Ref. (89) o valor esperado de alguma propriedade de um elétron em uma base $\{\phi\}$ é

$$\langle \delta \rangle = \sum_{\underline{ab}} P_{\underline{ab}} \delta'_{\underline{ab}} = \sum_{\underline{ab}} \delta_{\underline{ab}} \quad ; \quad \delta'_{\underline{ab}} = \langle \phi_{\underline{b}} | \delta | \phi_{\underline{a}} \rangle \quad (4.14)$$

Efetua-se as somatórias sobre \underline{a} e \underline{b} , de modo análogo à equação (1.18), com o propósito de obter uma soma menor sobre centros. Para a eq. (4.14) representar efetivamente uma contração no sentido tensorial, devem-se escrever explicitamente as variâncias [covariante (índice inferior) e contravariante (índice superior)] dos índices \underline{a} e \underline{b} , de modo a obtermos a invariância desejada. A contração tensorial se faz entre um índice covariante e outro contravariante, que tem propriedades de transformação diferentes.

A carga orbital atômica (ver eq. (3.15)) ⁽²²⁾ definida por

$$q_{\underline{a}}^{\underline{a}} = 2 \sum_{\underline{c}} \Pi_{\underline{a}}^{\underline{c}} \Pi_{\underline{c}}^{\underline{a}} = 2 \Pi_{\underline{a}}^{\underline{a}} \quad (4.15)$$

não é um invariante (44). O único escalar associado ao átomo é a população atômica

$$q_A = \sum_{\underline{a}} q_{\underline{a}}^{\underline{a}} \quad (4.16)$$

Como já mencionamos, para uma população de recobrimento ter significado físico, esta deve ser rotacionalmente invariante.

Assim, nos índices de Wiberg (eq. (1.18))

$$P_{\underline{ab}} = \sum_{\underline{i}} c_{\underline{ia}} c_{\underline{ib}}$$

é um elemento da matriz densidade de primeira ordem em bases ortogonais; como os coeficientes covariantes da i-ésima função de onda $c_{\underline{ia}}$ coincidem com os contravariantes $c^{\underline{ia}}$ neste caso a distinção entre os índices é irrelevante. Note-se que o espaço dos orbitais moleculares, denotado por i, é disjunto do espaço dos orbitais atômicos.

Então, na eq. (1.18) podemos escrever $P_{\underline{ab}}^2$ da seguinte forma:

$$P_{\underline{ab}}^2 = \sum_{\underline{ij}} c_{\underline{ia}} c_{\underline{ib}} c^{\underline{ja}} c^{\underline{jb}} \quad (4.17)$$

e ao contrairmos em a e b obtemos um escalar (invariante) (22).

Da mesma maneira, os elementos da matriz densidade de primeira ordem, em bases não ortogonais, são (ver eq. (1.3))

$$2 \Pi_{\underline{b}}^{\underline{a}} = 2 \sum_{\underline{i}} x^{\underline{ia}} y_{\underline{ib}}$$

onde x^{ia} são os elementos de um tensor contravariante de primeira ordem e y_{ib} os correspondentes covariantes. O quadrado do tensor misto $\Pi_{\underline{b}}^{\underline{a}}$, representado por uma matriz idempotente, é então um tensor e não um escalar.

Assim, pode-se escrever a eq. (1.19) segundo (22)

$$I_{AB} = 4 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \Pi_{\underline{b}}^{\underline{a}} \Pi_{\underline{a}}^{\underline{b}} \quad (4.18)$$

que enfatiza o fato da contração se efetuar entre um índice covariante e outro contravariante, conforme o esperado.

Como se pode ver, um elemento genérico da matriz átomo-átomo de Mulliken M (ver eq. (1.17))

$$M_{AB} = 2 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} S_{\underline{ab}} x^{ia} x^{ib} \quad (4.19)$$

também é um invariante, uma vez que o tensor métrico S é um tensor covariante de segunda ordem.

Na Ref. (82), a matriz densidade de primeira ordem em bases ortogonais, é dividida em blocos atômicos e interatômicos. Segundo o que precede, verifica-se que as matrizes M , W e I são adequadas para serem divididas em blocos atômicos, porque são rotacionalmente invariantes, enquanto a matriz P não é. Por exemplo, podemos escrever I da seguinte forma

$$I = \begin{bmatrix} [I]_{AA} & [I]_{AB} & \cdots & [I]_{AL} \\ [I]_{BA} & [I]_{BB} & \cdots & [I]_{BL} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ [I]_{LA} & [I]_{LB} & \cdots & [I]_{LL} \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

Note-se que as submatrizes diagonais são quadradas e si-

métricas; as não-diagonais podem ser retangulares e mesmo no caso de serem quadradas, normalmente não são simétricas.

Como já mencionamos na Seção 1.3, uma definição de valência em função da ordem de ligação de Coulson não é válida, porque não é invariante. Agora, podemos entender porque as submatrizes atômicas de Chirgwin-Coulson construídas a partir dos elementos (ver eq. (1.12))

$$P'_{\underline{ab}} = \sum_{\underline{i}} (x^{\underline{ia}} y_{\underline{ib}} + x^{\underline{ib}} y_{\underline{ia}})$$

dão resultados contrários à intuição química (ver Seção 1.2). A razão é a seguinte: como $\underline{a} \neq \underline{b}$, o tensor $x^{\underline{ia}}$ não pode se contrair com $y_{\underline{ib}}$ ao somarmos sobre \underline{a} e \underline{b} (22). Pelo mesmo motivo não podemos obter, em bases ortogonais, um índice de ligação a partir de $P_{\underline{ab}}$; assim, se faz necessário construir os elementos $P_{\underline{ab}}^2$ (eq. (4.17)), que nos fornecem um escalar quando contrairmos em \underline{a} e \underline{b} . Em ambos os casos, somente os traços das submatrizes diagonais são invariantes.

Em resumo, matrizes apropriadas para serem divididas da forma da eq. (4.20), quando contraídas, fornecem escalares que satisfazem as propriedades de invariâncias requeridas pelos índices de ligação. Pode-se mostrar facilmente que as propriedades de invariância de W apresentadas na Ref. (83), também são satisfeitas por I .

4.4 - APLICAÇÕES

Como já dissemos anteriormente, tem-se discutido extensivamente

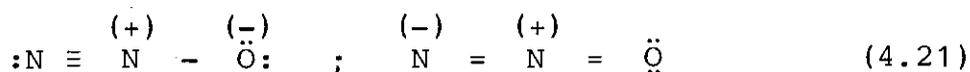
vamente a valência através da teoria de OM em compostos que contêm elementos da primeira e segunda linhas da tabela periódica (38,39, 78,45); escolhemos aqui alguns sistemas de interesse para aplicar as definições das eqs. (4.11) e (4.13).

A menos dos casos mencionados explicitamente, obtemos todos os resultados através de uma aproximação IEH (51), com a geometria molecular da Ref. (63), os expoentes dos orbitais de Slater e os potenciais de ionização, como os parâmetros de iteração relacionados com estes, da Ref. (53).

a) - Compostos Contendo C e N: Ligações "Secundárias"

A Tabela 4.4.1 mostra os índices de ligação, cargas líquidas, valências e números de oxidação de algumas moléculas que contêm átomos de carbono e nitrogênio. Verifica-se que uma contribuição significativa à valência provém das ligações "secundárias" (38), isto é, pares de "átomos não-ligados" que possuem valores altos de I_{AB} . Halgren et al. (84) estudaram algumas estruturas, que não são representadas adequadamente segundo uma única fórmula de Lewis, como ocorre também com compostos da Tab. 4.4.1. Vinculando as formulações de OM com as de VB, eles analisam a valência em relação à aparente violação da regra do octeto.

Os índices de ligação para o N_2O de nossa tabela são mais consistentes com as estruturas VB (84)



que com aquela - controvertida - envolvendo o nitrogênio pentavalente

TABELA 4.4.1 - Sistemas contendo N e C.

Molécula	Ligação	Índice de ligação	Átomo	Carga líquida	Valência	Núm. de Oxid.
1) N ₂ O Óxido nitroso	N-N	2,095	N ₁	-0,081	2,96	-2,09
	N ₁ -O	0,868	N ₂	0,137	3,65	3,65
	N ₂ -O	1,557	O	-0,056	2,42	-1,56
2) N ₂ O ₄ Tetróxido de Dinitrogênio	N-N	0,622	N	0,196	3,58	2,96
	N ₁ -O ₁	1,381	O	-0,098	2,13	-1,48
	O ₁ -O ₂	0,619				
3) N ₂ O ₅ Pentóxido de Dinitrogênio	N ₁ -O ₁	0,889	N	0,240	3,55	2,60
	N ₁ -O ₂	1,296	O ₁	0,052	2,34	0,56
	O ₂ -O ₃	0,600	O ₂	-0,133	2,05	-1,44
4) C ₂ H ₂ O "Keten"	C-C	1,727	C ₁	-0,033	3,94	-3,60
	C ₁ -O	0,331	C ₂	0,105	3,81	3,76
	C ₂ -O	2,030	O	-0,174	2,43	-2,10
	C-H	0,940	H	0,051	1,00	0,97
5) C ₂ H ₄ F ₂ Difluoretano	C-C	0,967	C ₁	0,027	3,97	0,04
	C ₂ -F	0,897	C ₂	0,293	3,74	1,79
	C ₁ -H ₁	0,983	F	-0,290	0,99	-0,94
	C ₁ -H ₂	0,995	H ₁	0,055	1,00	0,01
	C ₂ -H ₄	0,968	H ₄	0,095	0,99	0,02
6) C ₃	C ₁ -C ₂	1,972	C ₁	-0,006	2,50	-1,98
	C ₁ -C ₃	0,520	C ₂	0,012	3,95	3,96
7) C ₃ HF ₃ Trifluormetila acetileno	C ₁ -C ₂	0,945	C ₁	0,534	3,73	2,77
	C ₁ -F	0,921	C ₂	0,070	3,93	0,09
	C ₂ -C ₃	2,882	C ₃	0,042	3,96	0,08
	C ₃ -H	0,984	F	-0,238	1,03	-0,98
			H	0,068	0,99	0,00



que viola a regra do octeto ⁽⁸⁴⁾.

Em nossos cálculos, o nitrogênio da esquerda tem uma valência ≈ 3 ; a "ligação secundária" N_1O contribui significativamente para esse valor ⁽⁹⁰⁾. Esta última ligação também é responsável pelo alto valor da valência do oxigênio. O nitrogênio central N_2 é o átomo que possui a valência mais alta. Os três ficam sob o limite dado pela curva parabólica das valências máximas para os elementos do primeiro período (3,75 para o N e 3,0 para o O) ⁽³⁸⁾. Como o nitrogênio central tem polaridade diferente dos outros átomos, sua valência coincide com o número de oxidação, enquanto que o E de N_1 é negativo.

Através da teoria de VB estudaram-se as estruturas de compostos como o N_2O_4 ⁽⁹⁰⁾ com "valências aumentadas". Nosso valor baixo para I_{NN} , que é quase todo σ , indica uma ligação N-N fraca e reflete a estabilidade de NO_2 que forma o dímero ⁽⁹¹⁾. Através das frequências dos modos torcionais que se obtém do espectro infra-vermelho de N_2O_4 gasoso, estima-se a função potencial de rotação interna deste composto. Ao se comparar esta função com a do N_2O_3 , foi sugerido que existe uma ligação σ fraca, entre os oxigênios cis O_1-O_4 em N_2O_4 (ver Figura 4.4.1), mas suficiente para estabilizar o sistema na sua conformação planar ⁽⁹¹⁾. O nosso valor de $I(O_1-O_4)$ é muito pequeno (0,011; metade σ , metade π), concordando com as predições da teoria de VB, que indicam uma ligação O_1-O_4 muito fraca, insuficiente para impedir a rotação em torno do eixo N-N ⁽⁹²⁾. Os valores de I , das ligações O_1-O_2 em N_2O_4 e O_2-O_3 em N_2O_5 (ver Fig. 4.4.1), que correspondem às liga-

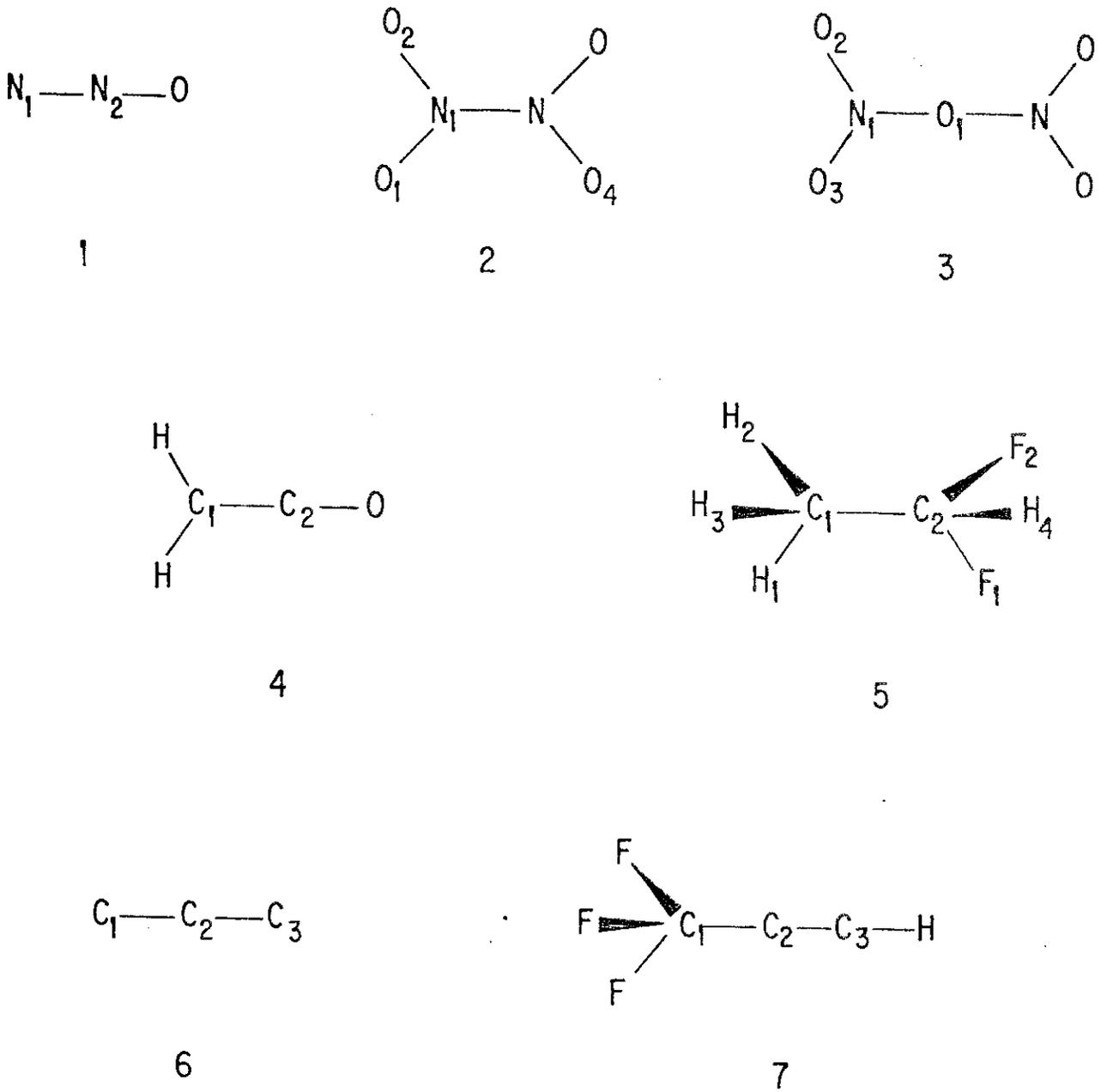


FIGURA 4.4.1 - Sistemas contendo C e N (ver Tab. 4.4.1).

178

ções secundárias, contribuem significativamente para a valência dos oxigênios. Segundo a definição de defeito de localização introduzida por Trindle e Sinanoglu⁽⁹³⁾, obtemos para O_2 um defeito de localização de 38,6 em N_2O_4 e 36,3 em N_2O_5 . Outros sistemas, não discutidos aqui, como O_3 e CO_2 , também apresentam valores altos de I_{OO} para as "ligações secundárias". Não podemos atribuir estes resultados às interações entre pares isolados, porque deveríamos encontrar analogamente valores altos de I_{FF} em OF_2 , BF_3 , etc., mas verifica-se que essas contribuições são praticamente desprezíveis, como I_{HH} em CH_2 , OH_2 , etc. Assim, as características da ligação do F assemelham-se às do H mais do que poderíamos esperar de suas respectivas estruturas atômicas. Recentemente, foi indicado um acentuado paralelismo entre várias propriedades de hidretos e fluoretos de metais alcalinos terrosos⁽⁹⁴⁾, sugerindo que em tais compostos o fluor comporta-se de maneira similar ao hidrogênio.

Consideremos rapidamente um caso peculiar. Na Ref. (42) associa-se o número de oxidação à densidade eletrônica, promediada esfericamente ao redor dos átomos, em uma série de compostos que contêm cloro e enxofre. No caso de S_2F_2 existem dúvidas sobre qual das três possibilidades para os E , mostradas na Fig. 4.4.2, deve-se escolher. Os autores argumentam a favor da fórmula II, embora admitam que a intuição química favorece a I ou a III. Como, em nossos cálculos IEH, introduzimos os orbitais d somente para os metais de transição da Tab. 4.4.4, efetuamos um cálculo CNDO para o S_2F_2 (Tab. 4.4.2). Novamente I_{FF} é desprezível; os nossos resultados favorecem decididamente à fórmula III, visto que os E obtidos têm valores muito parecidos aos dessa fórmula e as polaridades correspondentes.

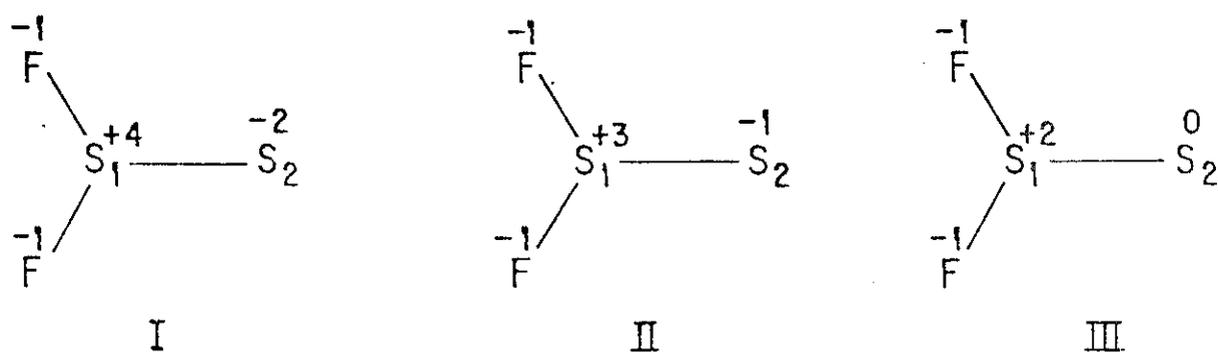


FIGURA 4.4.2 - As três possibilidades para os números de oxidação de S_2F_2 mencionados na Ref. (34).

TABELA 4.4.2 - Resultados de um cálculo CNDO para S_2F_2 (ver Fig. 4.4.2) .

Ligação	Índice de ligação	Átomo	Carga líquida	Valência	Número de oxidação
S-S	2,259	S_1	0,374	4,88	2,35
S-F	1,176	S_2	0,040	2,64	0,11
		F	-0,207	1,25	-1,23

A valência nos compostos contendo C (Tab. 4.4.1) não traz nenhum resultado inesperado. Obtemos os valores clássicos 2 e 4 para o C em CH_2 e CH_4 , respectivamente. Vimos, das eqs. (4.9) e (4.11) que a valência é duas vezes a carga ativa; da carga total (~ 4) segue-se que quase três elétrons no metileno e dois no metano pertencem à carga própria do carbono. Entre estes extremos, encontramos alguns exemplos em que $V_C = 2,5 - 2,75$, mas a maioria dos resultados estão no intervalo 3,4 - 3,85.

Através das regras apresentadas na Seção 1.3 não é simples determinar os números de oxidação atômicos nestes compostos .

Em C_2H_2O ("keten") os valores altos de E para C_1 e C_2 provêm das diferentes polaridades desses átomos e do valor de I_{CC} . Se as polaridades fossem iguais, os números de oxidação seriam aproximadamente -2 e 2, respectivamente. Em $C_2F_2H_4$ o C_2 está ligado a três átomos de eletronegatividades diferentes (ver Fig. 4.4.1). Como C_1 tem a mesma polaridade dos hidrogênios do grupo metila e de C_2 , seu E é praticamente zero, com uma pequena contribuição dos índices de ligação correspondentes a átomos "não ligados". Na molécula C_3HF_3 , a influência dos átomos de fluor ligados a C_1 (ver Fig. 4.4.1) se estende aos outros dois átomos de carbono, afetando seus números de oxidação. Porém, se efetuamos um cálculo CNDO do último sistema a polaridade de C_1 se inverte: $Q(C_1) = -0,08$; $Q(C_2) = 0,42$; $E(C_1) = -3,97$; $E(C_2) = 2,85$.

O C_3 (substância de vida curta) também apresenta uma forte interação "secundária" entre os carbonos terminais, que contribui para que esses átomos tenham uma valência maior que a esperada classicamente. As hibridações de C_1 e C_2 neste composto (ver Fig. 4.4.1) são respectivamente $sp^{1,66}$ e $sp^{2,5}$, que correspondem a diferenças nas eletronegatividades, em concordância com as polaridades das cargas obtidas, o qual explica os valores para os números de oxidação desses átomos. Em um cálculo CNDO as polaridades se invertem ($Q(C_1) = 0,080$ e $Q(C_2) = -0,159$) e obtemos respectivamente as seguintes hibridações: $sp^{1,4}$ e $sp^{3,0}$, que são inconsistentes com as polaridades das cargas, visto que na hibridação sp^x a eletronegatividade atômica decresce com o aumento de x .

Esses são dois dos poucos exemplos onde os resultados dos métodos IEH e CNDO divergem. Para resolver discrepâncias deste tipo, devemos recorrer a cálculos mais sofisticados. Contudo, as polaridades que se obtêm através da aproximação IEH merecem

talvez mais confiança que as do CNDO, visto que a primeira efetua a auto-consistência nas cargas eletrônicas, enquanto a segunda o faz através da energia total do sistema. As previsões de cálculos "ab initio" não são mais válidas, porque dependem muito do conjunto base ^(40,45); cálculos STO-3G que efetuamos com o programa Gauss 70, não resolveram as ambiguidades apresentadas.

Verificamos que pequenas variações nas cargas (sejam devidas ao método aplicado ou à parametrização), podem alterar as polaridades das cargas, e levar a números de oxidação muito diferentes; aparece assim a mudança drástica, prevista classicamente (ver Seção 4.2).

Normalmente, atribui-se $E = 0$ aos oxigênios do ozônio ⁽⁹⁵⁾. Neste caso obtemos $E = 2,55$ para o átomo central ($Q = 0,112$, $V = 2,55$) e $E = -1,28$ para os outros ($Q = -0,06$, $V = 1,96$). Além disso, os nossos resultados conduzem a um momento dipolar igual a $0,85 D$ onde $0,49 D$ correspondem ao momento de hibridação. Das transições rotacionais J de Stark e Stark-Zeeman obtém-se um momento dipolar de $0,53 D$ ⁽⁹⁶⁾. Mesmo que o momento da hibridação poderia justificar esse valor, notemos que um cálculo CNDO prevê cargas mais polarizadas ⁽⁸³⁾ que as nossas e valências diferentes. Se nem as cargas nem as valências ^(83,84) predizem uma equivalência entre os três oxigênios, pensamos que também os E não devem ser equivalentes. Da mesma forma que S_2F_2 e O_3 , outros sistemas da Tab. 4.4.1 contrariam o seguinte axioma ⁽⁹⁵⁾: "Deve-se atribuir números de oxidação idênticos a átomos de um mesmo elemento em um determinado composto, se não existem razões sérias que se oponham". Este axioma parece ser válido somente para átomos de um mesmo elemento que sejam equivalentes sob operações de simetria.

b) - Pontes de Hidrogênio Simétricas

Pauling sugeriu, há muitos anos ⁽⁵⁴⁾, que podem-se considerar as pontes de hidrogênio simétricas como meias ligações em compostos tais como $(\text{HF}_2)^-$ e boranos. Recentemente, desenvolveram-se muitos trabalhos teóricos e experimentais para outros compostos com estruturas semelhantes ^(97,98). Evidências experimentais indicam um hidrogênio em um alto campo de ^1H NMR na ponte de "μ-hidrido" nos cátions de cicloalkil ⁽⁹⁹⁾. Limitaremos nossa discussão a alguns sistemas representativos.

Os nossos valores dos índices de ligação e valência do diborano concordam com resultados prévios ^(39,54,83). Nossa estimativa de I no sistema BH é 0,998, um pouco maior que o valor I_{BH} , para as quatro ligações terminais equivalentes do diborano (0,984). O valor de I_{BH} nas pontes H do diborano, justamente a metade do correspondente ao sistema BH isolado, faz com que o H da ponte atinja uma valência igual a um. Jørgensen ⁽⁹⁵⁾ menciona explicitamente as dificuldades de se atribuir números de oxidação formais nessa molécula, afirmando que : "não é fácil lidar de uma maneira satisfatória" com ela. Então, a eq. (4.13) pode contribuir para resolver este problema. Observamos na Tab. 4.4.3 que os números de oxidação atômicos deste composto são muito diferentes das correspondentes valências e não conseguiremos determiná-los, classicamente, através das regras apresentadas na Seção 1.3, porque as eletronegatividades do H e B são muito semelhantes.

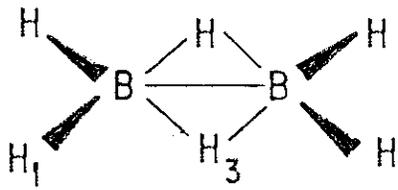
O ânion e o cátion do composto C_2H_7 ⁽¹⁰⁰⁾ são outros exemplos de "meias ligações" (Tab. 4.4.3). O C_2H_7^+ - muito usado como modelo para estudar sistemas mais complexos, por exemplo, o cátion "dimethylcyclodecyl" ⁽⁹⁹⁾ - tem sido descrito como possuindo

TABELA 4.4.3 - Sistemas com pontes de hidrogênio

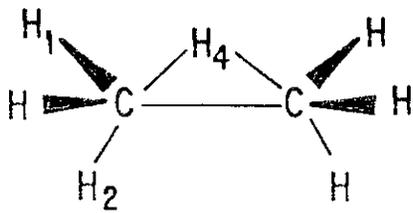
Molécula	Ligação	Índice de ligação	Átomo	Carga líquida	Valência	Num. de Oxid.
8) B ₂ H ₆ Diborano	B-B	0,542	B	0,073	3,53	1,98
	B-H ₁	0,984	H ₁	-0,048	1,00	-0,99
	B-H ₃	0,499	H ₃	0,023	1,00	0,00
9) (C ₂ H ₇) ⁺	C-C	0,364	C	0,152	3,82	
	C-H ₁	0,982	H ₁	0,088	0,99	
	C-H ₂	0,962	H ₂	0,092	0,99	
	C-H ₄	0,485	H ₄	0,152	0,98	
10) (C ₂ H ₇) ⁻	C-C	0,255	C	-0,331	3,74	
	C-H ₁	0,990	H ₁	-0,053	1,00	
	C-H ₄	0,501	H ₄	-0,020	1,00	
11) C ₃ O ₃ H ₄ Malonaldeido (C _{2v})	C ₁ -C ₂	1,385	C ₁	0,024	3,97	0,20
	C ₁ -H ₁	0,987	C ₂	0,087	3,85	1,50
	C ₂ -O ₁	1,387	O ₁	-0,238	2,46	-2,10
	C ₂ -H ₂	0,972	H ₁	0,039	1,00	0,00
	O ₁ -O ₂	0,352	H ₂	0,047	1,00	0,01
	O ₁ -H ₄	0,488	H ₄	0,145	0,98	0,98
12) C ₃ O ₂ H ₄ Malonaldeido (C _s)	C ₁ -C ₂	1,295	C ₁	0,025	3,97	0,21
	C ₁ -C ₃	1,481	C ₂	0,083	3,84	1,58
	C ₁ -H ₁	0,987	C ₃	0,087	3,85	1,40
	C ₂ -O ₁	1,514	O ₁	-0,241	2,37	-2,05
	C ₂ -H ₂	0,970	O ₂	-0,230	2,47	-2,15
	C ₃ -O ₂	1,275	H ₁	0,041	1,00	0,00
	C ₃ -H ₃	0,975	H ₂	0,047	1,00	0,02
	O ₁ -O ₂	0,321	H ₃	0,048	1,00	0,01
	O ₁ -H ₄	0,321	H ₄	0,140	0,98	0,98
O ₂ -H ₄	0,656					
13) (FHF) ⁺	F-F	1,006	F	0,285	1,41	
	F-H	0,408	H	0,430	0,82	
14) (FHF) ⁻	F-F	0,201	F	-0,552	0,80	
	F-H	0,495	H	0,104	0,99	
15) (HF) ₂	F ₁ -H ₁	0,827	F ₁	-0,309	0,90	-0,83
	F ₁ -F ₂	0,078	F ₂	-0,128	1,16	-1,07
	F ₂ -H ₁	0,132	H ₁	0,194	0,96	0,96
	F ₂ -H ₂	0,939	H ₂	0,243	0,94	0,94

uma ligação C-C ⁽¹⁰¹⁾ que, segundo o nosso resultado de I_{CC} , deveria ser fraca (o mesmo ocorreria com o ânion). Quando se passa do cátion para o ânion o OM $a_{1\mu}$ é ocupado e as grandezas relacionadas com o carbono sofrem variações maiores que as do hidrogênio; este OM recebe principalmente contribuições do carbono. Neste processo (cátion \rightarrow ânion) um cálculo "ab initio", prevê um encurtamento das ligações terminais CH. Embora não relacionemos aqui I com a distância interatômica, observamos que ΔI_{CH} (cátion \rightarrow ânion) aponta na mesma direção; o método MINDO/3 ⁽¹⁰⁰⁾ conduz a resultados opostos, talvez porque este método não seja adequado para calcular sistemas com pontes de hidrogênio ⁽¹⁰²⁾.

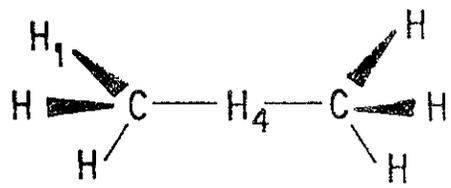
Ao considerar como caso limite a situação simétrica, uma das moléculas mais usadas para analisar pontes de hidrogênio intramoleculares, é o malonaldeído ⁽⁹⁷⁾; as estruturas C_s e C_{2v} são aquelas da Fig. 4.4.3 e tomamos a geometria da Ref. ⁽¹⁰³⁾. Ambas estruturas possuem valências e números de oxidação atômicos muito semelhantes, difíceis de se prever classicamente. Em um par de compostos relacionados com estes que consideramos foi sugerido que, quando os vínculos de simetria são deixados de lado, a estrutura C_{2v} relaxa na C_s ⁽¹⁰⁰⁾. Os nossos valores de I para as ligações C_1-C_2 e O_1-C_2 , da estrutura C_{2v} , indicaram uma delocalização uniforme. Ao se passar de C_{2v} para C_s , esta uniformidade é substituída por uma certa alternância dos índices de ligação; o $I(O_2-H_4)$ aumenta a expensas de $I(O_1-H_4)$. Contudo, nossos resultados não prevêm o desaparecimento da ligação O_1-H_4 , mas sim a transformação de uma ponte de hidrogênio simétrica em uma usual. A barreira de potencial entre as duas possíveis estruturas C_s , onde C_{2v} seria um estado de transição, é muito baixa ⁽¹⁰³⁾. Este valor, comparado com as correspondentes reações químicas normais, pode estar relacionado



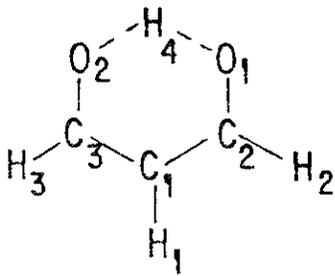
8



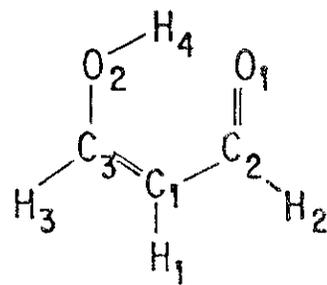
9



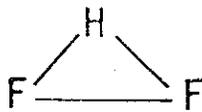
10



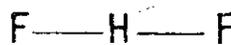
11 (C_{2v})



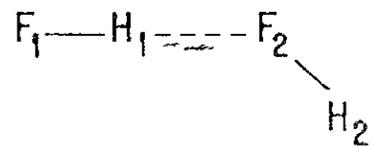
12 (C_s)



13



14



15

FIGURA 4.4.3 - Sistemas com ponte de H (ver Tab. 4.4.3)

com a transformação gradual que descrevemos.

Consideremos um exemplo bem conhecido de ponte de H, no sistema FH...F (Tab. 4.4.3 e Fig. 4.4.3). O cátion e o ânion têm geometrias diferentes; as distâncias FF são respectivamente $1,55\text{\AA}$ e $2,23\text{\AA}$ ⁽¹⁰⁰⁾. Contudo, não podemos atribuir a grande diferença nos valores de I_{FF} à geometria, porque se calculamos o ânion com a geometria do cátion, I_{FF} permanece baixo (0,216). Também não podemos atribuir estes resultados à mera ocupação do orbital molecular "HOMO" do cátion, porque todos os OM do ânion mudam apreciavelmente com esta ocupação ⁽¹⁰⁴⁾. Como no composto HF, $I = 0,950$, novamente verifica-se que a ligação de hidrogênio é aproximadamente dividida ao meio no ânion e no cátion simétricos. A entalpia de formação calculada para as pontes de hidrogênio simétricas de $(FHF)^-(g)$ é cerca de oito vezes maior que as usuais ⁽⁵⁴⁾; os valores de I concordam com estas estimativas porque nas pontes comuns eles se encontram no intervalo $0,05 - 0,08$ ^(47,60). No dímero de HF, $I(F_2-H_1)$ indica uma ponte de hidrogênio mais intensa que a usual. Na formação desse dímero uma fração de carga da ligação HF é praticamente toda transferida para a ponte. Na Ref. ⁽⁴⁶⁾ discute-se a distribuição eletrônica nas ligações do tipo XH...Y em ácidos nucleicos, e verifica-se que, quando o par de base é formado, os índices das ligações NH nas pontes se enfraquecem (a respeito do NH nas bases separadas) porque uma fração de elétrons se transfere para H...Y. Ou seja, o processo seria semelhante ao mencionado na formação do dímero HF.

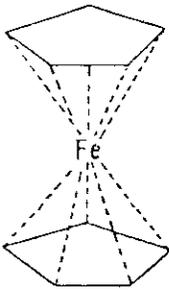
Ao se passar do cátion para o correspondente ânion, não somente para os sistemas considerados nesta seção, normalmente con-sideram-se os orbitais moleculares "congelados"; neste esquema, o papel do "HOMO" e "LEMO" é da maior relevância. Ao permitir o "des-

congelamento" dos orbitais moleculares, se produzem alterações em cada nível de energia que devem ser atribuídas às modificações no número de ocupação dos outros níveis ⁽¹⁰⁴⁾. Então, ao se construir o ânion a partir do preenchimento do orbital "LEMO" do cátion, isto pode afetar todos os outros níveis ocupados. As alterações dos OM não podem ser menosprezadas.

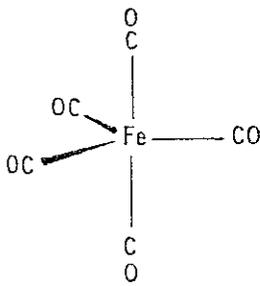
c) - Complexos de Metais de Transição

Os complexos de metal-carbonil são casos interessantes para aplicar as definições de valência e número de oxidação aos metais de transição; escolhemos os compostos $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ e $\text{Ni}(\text{CO})_4$. No caso do ferro comparamos os resultados com aqueles obtidos no ferroceno. A geometria de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ é a mesma da Ref. ⁽³⁵⁾ e tomamos a simetria eclipsada D_{5h} , porque a "staggered" D_{5d} não é consistente com os dados experimentais, que indicam uma barreira oposta à rotação interna muito baixa ⁽¹⁰⁵⁾. Escolhemos para $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a estrutura trigonal bipiramidal, devido aos motivos apresentados na Ref. ⁽¹⁰⁶⁾ e para $\text{HCo}(\text{CO})_4$ a configuração da Fig. 4.4.4 ⁽⁵⁴⁾. No caso do ferroceno efetuamos os cálculos com um fator peso (eq. (3.7)), por razões já mencionadas no Capítulo 3; isto não é necessário para os outros compostos; os potenciais de ionização do metal e os parâmetros de iteração relacionados com estes são tomados da Ref. ⁽⁷⁷⁾.

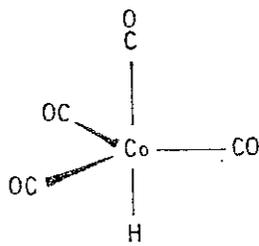
Na tabela observamos que a valência do ferro é muito diferente, dependendo do ligando. No caso do ferroceno obtém-se o valor clássico ($\cong 3$), enquanto que no pentacarbonil de ferro a valência é aproximadamente o dobro (5,78), muito perto do valor origi -



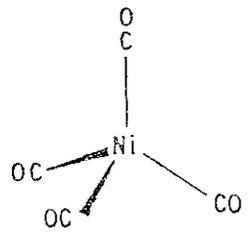
16



17



18



19

FIGURA 4.4.4 - Ferroceno (16); $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (17); $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (18) e $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (19)
(ver Tabela 4.4.4).

TABELA 4.4.4 - Complexos de metais de transição (o índice a representa o átomo axial e e o equatorial).

Molécula	Ligação	Índice de ligação	Átomo	Carga líquida	Valência	Num. de Oxid.
16) Fe (C ₅ H ₅) ₂ Ferroceno	Fe-C	0,272	Fe	1,153	3,20	2,72
	Fe-H	0,048	C	-0,132	4,00	-1,22
	C-C	1,264	H	0,017	1,05	0,95
	C-H	0,947				
17) Fe (CO) ₅ Ferro pentacarbonil	Fe-C _e	0,963	Fe	0,281	5,84	1,12
	Fe-C _a	0,916	C _e	0,072	3,48	2,31
	Fe-O _e	0,227	C _a	0,087	3,51	2,32
	Fe-O _a	0,220	O _e	-0,137	2,58	-2,53
	C _e -O _e	2,229	O _a	-0,130	2,58	-2,55
	C _a -O _a	2,234				
18) HCo (CO) ₄ Cobalto tetracarbonil hidreto	Co-C _e	1,775	Co	0,765	8,18	1,29
	Co-C _a	1,562	C _e	0,055	3,78	1,92
	Co-H	0,860	C _a	0,100	3,77	2,10
	C _e -O _e	1,653	O _e	-0,253	2,42	-2,04
	C _a -O _a	1,750	O _a	-0,225	2,45	-2,10
			H	-0,046	1,00	-0,93
19) Ni (CO) ₄ Niquel tetracarbonil	Ni-C	1,660	Ni	0,704	7,94	1,29
	Ni-O	0,325	C	0,045	3,75	1,96
	C-O	1,842	O	-0,221	2,53	-2,28

nalmente atribuído ao ferro por Pauling⁽¹⁰⁷⁾. A distância Fe-C no ferroceno é 2,05 Å e em Fe(CO)₅ 1,84 Å. Embora a dependência de I com a distância não seja imediata, esta poderia afetar apreciavelmente os valores de I(Fe-C). Contudo este não é o caso, porque se efetuamos os cálculos do ferroceno com a distância Fe-C de 1,84 Å,

obtemos $I(\text{Fe-C}) = 0,335$ e $V_{\text{Fe}} = 3,90$, ainda muito diferentes dos resultados na molécula de $\text{Fe}(\text{CO})_5$; I_{CC} não muda muito (1,215), ou seja, as estruturas C_5H_5 não são afetadas ao deslocá-las mais perto do átomo de ferro. As valências obtidas para o cobalto e o níquel são ~ 8 .

Através da teoria de VB⁽⁵⁴⁾ Pauling analisou exaustivamente as ligações dos metais de transição. Atribui-se às ligações Fe-C, em $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 80% de caráter duplo, que proviriam de uma ligação simples e quatro duplas^(106,108). Nossos resultados não concordam com essas estimativas, pois o valor de $I(\text{Fe-C})$ sugere uma ligação simples.

Em $\text{Co}(\text{CO})_8$ foram previstas ligações duplas⁽¹⁰⁸⁾. Dos nossos valores de $I(\text{Co-C})$ para $\text{HCo}(\text{CO})_4$, podemos dizer que as ligações Co-C têm - em média - 72% de caráter duplo. Em um cálculo "ab initio" SCF-LCAO-OM deste conhecido catalizador, obtém-se uma população de recobrimento Co-C negativa (-0,02)⁽¹⁰⁹⁾.

Langmuir⁽¹¹⁰⁾ foi o primeiro a propor a estrutura com ligações duplas para o $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Uma determinação experimental obtida por difração eletrônica, apoia essa hipótese, visto que através desta verifica-se que a distância Ni-C (1,82 Å) é menor que aquela prevista por modelos com uma ligação Ni-C simples. Em um estudo dos orbitais híbridos de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ⁽¹¹¹⁾, descreve-se a ligação Ni-C como possuindo 75% de caráter duplo; este resultado concorda com a nossa estimativa de $I(\text{Ni-C})$ que é igual a 1,66. Um fator importante relacionado com esta estrutura^(112,113,114) é a denominada "back bonding" metal-ligando, ou seja, os grupos carbonilas contribuem à ligação através da doação de elétrons para os orbitais 4s e 4p do Ni e este doa de volta elétrons de seus orbitais 3d para os orbitais $2\pi^*$ da carbonila. Assim, diz-se que o mecanismo de ligação en

tre Ni e CO é sinérgico (112).

No monóxido de carbono o valor de I_{CO} é igual a 2,61 (aproximadamente igual ao melhor resultado de um cálculo "ab initio", 2,52 (40)), que é a soma das seguintes contribuições:

$$I(\sigma):0,894, \quad I(\pi):0,858, \quad I(\pi'):0,858 \quad (4.23)$$

Esses valores sugerem uma espécie de ligação tripla para o monóxido de carbono (84), enquanto que os valores de I_{CO} na Tab. 4.4.4 indicam que a ligação CO dos complexos de metal-carbonil se parece mais com uma ligação dupla. Este comportamento não é monótono com respeito ao número atômico. A "back donation" deveria conduzir a um decréscimo da ordem de ligação, paralelamente à força da ligação (115); verificamos que isto também ocorre com os I.

Examinemos a distribuição de cargas orbitais dos metais (ver Tab. 4.4.5), para esclarecer a "back bonding" e outros problemas conexos. Como se esperava, a população 3d é sempre a maior, embora as dos orbitais 4s e 4p não sejam desprezíveis como frequentemente acontece (em particular para o orbital 4s) em cálculos mais sofisticados (116,117,118). A partição da carga orbital, em própria e ativa, é muito mais ilustrativa do desempenho dos orbitais. Embora as cargas 3d são semelhantes nos quatro compostos as cargas ativas (e a porcentagem correspondente da carga orbital) são muito maiores nos complexos de metal-carbonil, de modo que contribuem decisivamente para que a valência dos metais seja alta. Observamos que as porcentagens das cargas orbitais ativas 4s e 4p também são extremamente altas nos quatro compostos (talvez porque esses orbitais são mais difusos), e contribuem "exaustivamente" para a valência. A última coluna da tabela ilustra a influ

TABELA 4.4.5 - Distribuição da carga orbital do metal entre carga própria e carga ativa para os complexos da Tabela 4.4.4. (*) Porcentagem da carga orbital que vai para a carga ativa. (**) Porcentagem da valência de cada orbital atômico.

Molécula		Carga orbital do metal	Carga própria	Carga Ativa	(*)	(**)
Fe(C ₅ H ₅) ₂	s	0,491	0,085	0,406	83	25
	p	0,788	0,073	0,715	91	45
	d	5,568	5,083	0,485	9	30
	total	6,847	5,241	1,606	23	100
Fe(CO) ₅	s	0,227	0,026	0,221	97	7
	p	0,774	0,141	0,633	82	22
	d	6,718	4,629	2,089	31	71
	total	7,719	4,796	2,943	38	100
HCo(CO) ₄	s	0,583	0,172	0,411	70	10
	p	1,969	0,683	1,286	65	31
	d	5,683	3,292	2,391	42	59
	total	8,235	4,147	4,088	50	100
Ni(CO) ₄	s	0,556	0,155	0,401	72	10
	p	2,490	1,133	1,357	54	34
	d	6,249	4,034	2,215	35	56
	total	9,296	5,322	3,973	42	100

ênica de cada orbital sobre a valência do metal: o orbital 3d é predominante nos complexos de metal-carbonil e o 4p aumenta com o número atômico do metal. No ferroceno a maior contribuição para a valência vem dos orbitais 4p, mas sua porcentagem é comparável com as dos orbitais 4s e 3d.

As Tabelas 4.4.5 e 4.4.6 ajudam-nos a ilustrar a "back bonding". Em (4.24) têm-se as configurações eletrônicas dos metais no estado de referência e nos complexos de metal-carbonil,

$$\begin{array}{lll}
 \text{Fe} : 3d^6 4s^2 & 3d^{6,72} 4s^{0,23} 4p^{0,77} & \\
 \text{Co} : 3d^7 4s^2 & 3d^{5,68} 4s^{0,58} 4p^{1,97} & (4.24) \\
 \text{Ni} : 3d^8 4s^2 & 3d^{6,25} 4s^{0,56} 4p^{2,49} &
 \end{array}$$

Na Tabela 4.4.6 comparam-se as cargas orbitais do C e do O nesses compostos com as do CO livre. Verifica-se, nesses átomos, que há um aumento das populações π e um decréscimo da σ nos três complexos. Contudo a eq. (4.24) mostra que os complexos de Ni e Co reduzem a população 3d e aumentam a (s+p), enquanto que com os complexos de ferro não é assim. Estes resultados indicam uma "back bonding" mais acentuada em $\text{Ni}(\text{CO})_4$ que em $\text{HCo}(\text{CO})_4$, e nenhuma em $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

TABELA 4.4.6 - Contribuição dos orbitais à carga do carbono e oxigênio nos complexos metal-carbonil comparadas com as do CO livre. Nos complexos de Fe e Co, os dados são dos átomos C e O axiais (no eixo Z); no CO, a componente σ está no eixo x.

Carga	$\text{Fe}(\text{CO})_5$		$\text{HCo}(\text{CO})_4$		$\text{Ni}(\text{CO})_4$		CO	
	q_C	q_O	q_C	q_O	q_C	q_O	q_C	q_O
s	1,388	1,638	1,238	1,584	1,254	1,601	1,484	1,622
p_x	0,842	1,423	0,897	1,506	0,937	1,502	1,190	1,704
p_y	0,842	1,423	0,897	1,506	0,937	1,502	0,623	1,376
p_z	0,841	1,645	0,868	1,631	0,826	1,617	0,623	1,376
q_{tot}	3,913	6,129	3,900	6,227	3,954	6,222	3,921	6,079
Q	0,087	-0,129	0,100	-0,227	0,046	-0,222	0,079	-0,079

Em um cálculo de método variacional direto do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e seus fragmentos foto-químicos, sugere-se que a "back bonding" não é o mecanismo de ligação principal entre o Fe e o CO, contrariamen

te ao que se espera em outros complexos semelhantes ⁽¹¹⁹⁾. Concordamos com esses resultados no que se refere a que todos os OM, fora os mais altos, estão localizados nos ligandos; isto não acontece nos nossos complexos de Co e Ni.

Através da nossa definição, obtém-se um número de oxidação do Fe no ferroceno aproximadamente igual a 3; o estado de oxidação atribuído ao metal neste composto é dois ou três ⁽⁹⁵⁾. Considerando que o fator peso acentua a polarização da distribuição de cargas, a do ferro está em acordo razoável com a estimativa experimental de 0,73 ⁽¹²⁰⁾ (Tabela 4.4.4).

Os nossos resultados dos \bar{E} para os metais nos complexos de metal-carbonil situam-se no pequeno intervalo 1,1 - 1,3. Atribui-se um número de oxidação igual a 1 ao cobalto ⁽⁹⁵⁾ em $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Das medidas de energias de ligação obtidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X e aplicando o modelo de potencial, deduz-se que o hidrogênio deste composto tem carga negativa ⁽¹²¹⁾, de acordo com os nossos resultados. Às vezes menciona-se um número de oxidação igual a zero para os metais nos compostos $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ⁽⁴¹⁾; isto implicaria uma carga líquida igual a zero. Porém, as cargas dos metais nos complexos de metal-carbonil não são nulas, embora elas concordem razoavelmente com o princípio de eletroneutralidade ^(*) ^(54, 106), o mesmo acontecendo com toda uma série de resultados na literatura. Por exemplo, através de um método variacional direto ⁽¹¹⁹⁾ obtém-se $\sim 0,5$ para o ferro em $\text{Fe}(\text{CO})_5$; o níquel em $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aparece com $Q = 0,24$ em um cálculo "ab initio" ⁽¹¹⁶⁾ e 0,37 em um INDO ⁽¹¹⁷⁾.

^(*) Em geral podemos dizer que complexos estáveis são aqueles que possuem estruturas tais que cada átomo possui carga elétrica baixa, aproximadamente zero (isto é, no intervalo de -1 a +1) ⁽⁵⁴⁾.

O uso dos termos número de oxidação e estado de oxidação requerem certa cautela. Em alguns casos não há uma definição clara para ambos conceitos. Mesmo quando é possível, não coincidem necessariamente ⁽⁹³⁾. Confusões existem também em torno das palavras valência e covalência ⁽⁸⁴⁾. Pareceria que nomes diferentes (embora semelhantes) são usados para referir-se a idéias básicas semelhantes (mas não iguais). Achamos portanto que é compensador trabalhar com conceitos não ambíguos, e as eqs. (4.11) e (4.13) (como a de Armstrong e as suas variantes) são úteis neste sentido. Recentemente, foi salientada na literatura a necessidade de unificar as noções de ligação ⁽¹²²⁾, sem ignorar as dificuldades que se encontram para tratar quanticamente as particularidades das ligações simples e duplas ⁽¹²³⁾.

4.5 - CONCLUSÕES

- Em bases não-ortogonais, a matriz densidade é um tensor misto de segunda ordem. A fim de que a matriz orbital-orbital (construída a partir desta) possa se contrair a uma matriz átomo-átomo dos índices de ligação, os índices tensoriais inferiores e superiores devem ter suas variâncias claramente definidas.

- Os índices de ligação permitem uma definição direta do número de oxidação de um átomo em sistemas neutros, e é útil para elucidar casos ambíguos.

- Para os compostos contendo C e N calculados, não pode-

mos menosprezar a contribuição das ligações "secundárias" para a valência; estas podem representar até 1/3 da valência total.

- A definição de valência utilizada explica satisfatoriamente o comportamento do hidrogênio em sistemas com pontes de H fortes e meias ligações.

- Para o ferro no ferroceno, a valência é 3,20 e o número de oxidação 2,72. Nos complexos de metal-carbonil o ferro, cobalto e níquel têm valências 5,84, 8,18 e 7,94, respectivamente. Prevêm-se números de oxidação diferentes de zero e próximos de um para os metais nestes compostos.

ÍNDICE DE LIGAÇÃO: RELAÇÃO COM A MATRIZ DENSIDADE
DE SEGUNDA ORDEM E FLUTUAÇÕES DE CARGA

5.1 - INTRODUÇÃO

Nos primeiros trabalhos que lidavam com bases não-ortogonais, o problema foi tratado com cautela devido às dificuldades matemáticas que origina. O artigo clássico de Chirgwin e Coulon⁽⁶⁾ contém idéias à frente de sua época que não receberam a atenção merecida. O enfoque de Löwdin⁽²⁰⁾ é muito mais conhecido e estudado. Já vimos que ambos predizem cargas e ordens de ligação π que diferem em segunda ordem no comutador $[H,S]$. Como a formulação de Löwdin é a mais direta nos casos em que não se pode evitar o problema, tem sido usada eficazmente em cálculos de campo autoconsistente (ver, por exemplo, Ref. (124)). Porém, as razões subjacentes deste sucesso ficaram obscurecidas pela simplicidade das aplicações pragmáticas. Discutiremos aqui alguns aspectos destas questões que ainda não foram considerados.

Quando $[H,S] = 0$, segundo já dissemos, cálculos com e sem recobrimento de algumas grandezas, como as ordens de ligação, coincidem^(21,34,125). Nos problemas que se tratam atualmente, é raro encontrar que $[H,S] = 0$, portanto não podemos ignorar o problema da não-ortogonalidade. Para superar algumas das dificuldades

des que surgem, foram introduzidos os conjuntos biortogonais (ou conjuntos duais) (85,126,127,128). Mayer (85) mostrou que, quando usamos estes conjuntos junto com o formalismo de segunda quantização, eles permitem uma melhor compreensão dos diferentes termos que surgem da partição do Hamiltoniano na aproximação LCAO. Nós relacionamos aqui alguns aspectos desta aproximação (85) com a matriz densidade de segunda ordem e os índices de ligação em bases não-ortogonais (16).

5.2 - CONSIDERAÇÕES A PARTIR DA MATRIZ DE RECOBRIMENTO

Algumas consequências do fato de ser S o tensor métrico em bases não-ortogonais, não foram mencionadas explicitamente. Por exemplo, se lê (124): "Lowdin mostrou que a matriz de ortogonalização pode ser $S^{-1/2}$ ". Contudo, isto é muito mais que uma escolha possível, pois

$$\det|S^{-1/2}| = J \quad (5.1)$$

onde J é o Jacobiano da transformação de coordenadas "cartesianas" para "curvilíneas", isto é, em nosso caso, de funções de onda ortogonais para não-ortogonais.

Sabe-se que S deve ser definida positiva, ou seja, todos os seus autovalores devem ser positivos (33,129). Este requerimento nos assegura que os autovalores de $S^{-1/2}$ sejam reais; na verdade, a matriz $S^{-1/2}$ comporta-se ainda melhor, porque é também definida positiva.

Na Seção 4.3 vimos a importância de distinguir explicitamente, em bases não-ortogonais, o caráter covariante ou contravariante dos índices tensoriais envolvidos nos cálculos que se efetuam através da teoria dos OM ⁽²²⁾. Geralmente, não se percebe a necessidade desta distinção devido à tendência a se pensar em termos de bases ortogonais, onde não há diferenças. Em geometria vetorial, deve-se introduzir o tensor métrico, para poder deslocar os índices para cima ou para baixo. Como mencionamos na Seção 4.3, S é um tensor covariante de segunda ordem; o tensor métrico contravariante S⁻¹, inverso de S, já aparece no trabalho de Chirgwin-Coulson e é usado para construir o Hamiltoniano misto H_a^b. As componentes mistas ⁽¹³⁰⁾

$$S_{\underline{a}}^{\underline{b}} = \delta_{\underline{a}}^{\underline{b}} \quad (5.2)$$

quase não são mencionadas explicitamente. Lembre-se que em coordenadas não-cartesianas o tensor misto $\delta_{\underline{a}}^{\underline{b}}$ tem o papel de tensor unitário.

Além do significado físico proposto para H_a^b, Chirgwin-Coulson levantaram outro problema. O Hamiltoniano misto não é mais simétrico como são H e S. O número total de parâmetros independentes pode ser escolhido entre os conjuntos H_{ab} e S_{ab}, ou H_a^b. Isto pode parecer não totalmente satisfatório, mas veremos que, através da formulação de conjuntos biortogonais ⁽¹²⁷⁾, pode-se relacionar o tratamento de Chirgwin-Coulson diretamente com desenvolvimentos mais recentes.

5.3 - CONJUNTOS DUAIS OU BIORTOGONAIS

Constroi-se o tensor métrico a partir do produto escalar dos elementos de uma base covariante $\{\phi_{\underline{a}}\}$:

$$S_{\underline{ab}} = (\phi_{\underline{a}}, \phi_{\underline{b}}) \quad (5.3)$$

e obtém-se a base contravariante associada a esta, $\{\phi^{\underline{a}}\}$, pela contração tensorial

$$\phi^{\underline{a}} = \sum_{\underline{b}} S^{\underline{ab}} \phi_{\underline{b}} \quad (5.4)$$

Então, $H_{\underline{a}}^{\underline{b}}$ de Chirgwin-Coulson é simplesmente

$$H_{\underline{a}}^{\underline{b}} = (\phi_{\underline{a}}^{\underline{b}}, H\phi_{\underline{a}}) \quad (5.5)$$

$$(\phi_{\underline{a}}^{\underline{a}}, \phi_{\underline{b}}) = \delta_{\underline{b}}^{\underline{a}} \quad (5.6)$$

Portanto, considerar juntamente os dois conjuntos (covariante e contravariante) nos proporciona uma formulação mais compacta. Esses conjuntos biortogonais foram introduzidos para tratar, em diferentes tipos de aproximações (85, 127, 128), o problema da não-ortogonalidade. Contudo, a distinção tensorial entre conjuntos covariante e contravariante (126) é infrequente.

Os operadores de criação e aniquilação correspondentes aos ϕ 's são ϕ^+ e ϕ^- . Considerando as eqs. (5.3) a (5.6), obtemos as seguintes relações de anti-comutação (85) :

$$\{\phi_{\underline{a}}^+, \phi_{\underline{b}}^-\} = S_{\underline{ab}} \quad \text{ou} \quad \{\phi^{\underline{a}+}, \phi^{\underline{b}-}\} = S^{\underline{ab}} \quad (5.7)$$

$$\{\phi_{\underline{a}}^+, \phi_{\underline{b}}^+\} = \{\phi_{\underline{a}}^-, \phi_{\underline{b}}^-\} = \{\phi_{\underline{a}}^{+a}, \phi_{\underline{b}}^{+b}\} = \{\phi_{\underline{a}}^{-a}, \phi_{\underline{b}}^{-b}\} = 0 \quad (5.8)$$

$$\{\phi_{\underline{a}}^+, \phi_{\underline{b}}^{-b}\} = \delta_{\underline{a}}^{\underline{b}} \quad (5.9)$$

Vamos agora demonstrar uma dessas relações de anticomutação. Em analogia à Seção 1.4 vamos tomar um determinante de Slater arbitrário para uma base não-ortogonal. Ao aplicarmos os operadores de criação neste, obtemos

$$\phi_{\underline{a}}^{+a} \phi_{\underline{b}}^{+b} |\phi_{\underline{k}}^{\underline{k}} \dots \phi_{\underline{l}}^{\underline{l}}\rangle = \phi_{\underline{a}}^{+a} |\phi_{\underline{b}}^{\underline{b}} \phi_{\underline{k}}^{\underline{k}} \dots \phi_{\underline{l}}^{\underline{l}}\rangle = |\phi_{\underline{a}}^{\underline{a}} \phi_{\underline{b}}^{\underline{b}} \phi_{\underline{k}}^{\underline{k}} \dots \phi_{\underline{l}}^{\underline{l}}\rangle \quad (5.10)$$

por outro lado,

$$\begin{aligned} \phi_{\underline{b}}^{+b} \phi_{\underline{a}}^{+a} |\phi_{\underline{k}}^{\underline{k}} \dots \phi_{\underline{l}}^{\underline{l}}\rangle &= \phi_{\underline{b}}^{+b} |\phi_{\underline{a}}^{\underline{a}} \phi_{\underline{k}}^{\underline{k}} \dots \phi_{\underline{l}}^{\underline{l}}\rangle = |\phi_{\underline{b}}^{\underline{b}} \phi_{\underline{a}}^{\underline{a}} \phi_{\underline{k}}^{\underline{k}} \dots \phi_{\underline{l}}^{\underline{l}}\rangle \\ &= -|\phi_{\underline{a}}^{\underline{a}} \phi_{\underline{b}}^{\underline{b}} \phi_{\underline{k}}^{\underline{k}} \dots \phi_{\underline{l}}^{\underline{l}}\rangle \end{aligned} \quad (5.11)$$

onde utilizamos o princípio de antissimetria (ver Seção 1.4) do determinante de Slater para derivar (5.11). Adicionando as equações (5.10) e (5.11), e como $|\phi_{\underline{k}}^{\underline{k}} \dots \phi_{\underline{l}}^{\underline{l}}\rangle$ é um determinante arbitrário, obtém-se

$$\phi_{\underline{a}}^{+a} \phi_{\underline{b}}^{+b} + \phi_{\underline{b}}^{+b} \phi_{\underline{a}}^{+a} = 0 = \{\phi_{\underline{a}}^{+a}, \phi_{\underline{b}}^{+b}\} \quad (5.12)$$

5.4 - MATRIZ DENSIDADE DE SEGUNDA ORDEM

Admite-se que a ligação química deve-se à concentração de elétrons na região da ligação. Assim, para descrever as liga-

ções, usa-se geralmente a matriz densidade de primeira ordem ρ_1 ou quantidades semelhantes a esta, tal como a população de recobrimento de Mulliken. Contudo, ρ_1 não reflete totalmente o emparelhamento eletrônico que ocorre na ligação química; parece mais natural associar uma ligação com a matriz densidade de segunda ordem ρ_2 . A significação física de ρ_2 , até agora, tem sido muito menos compreendida que a de ρ_1 e não se tem conseguido avançar a respeito ⁽¹³¹⁾.

A matriz densidade reduzida de primeira ordem representa um tensor misto de segunda ordem ⁽²²⁾. A matriz densidade de segunda ordem é um tensor de quarta ordem e pode ser representada por uma supermatriz ⁽¹³²⁾. Mostraremos que este tensor de quarta ordem relaciona-se com o tensor que ao se contrair nos fornece o índice de ligação generalizado I_{AB} ⁽¹⁶⁾.

Se x^{ia} são os coeficientes contravariantes e y_{ia} os correspondentes covariantes do orbital \underline{a} (centrados no átomo A) da i -ésima função de onda de um nível duplamente ocupado (nos restringiremos a camadas fechadas), a matriz densidade de primeira ordem $2 \Pi_{\underline{a}}^{\underline{c}}$ é (ver eq. (1.3))

$$2 \Pi_{\underline{a}}^{\underline{c}} = 2 \sum_{\underline{i}} y_{\underline{ia}} x^{\underline{ic}} \quad (5.13)$$

que se relaciona com os operadores de criação e aniquilação por ⁽⁸⁵⁾:

$$\langle \phi_{\underline{a}}^+ \phi_{\underline{a}}^{-\underline{c}} \rangle = 2 \Pi_{\underline{a}}^{\underline{c}} \quad (5.14)$$

onde \underline{c} pode pertencer a A ou a outro átomo. Denotaremos por \underline{b} um orbital pertencente ao átomo $B \neq A$.

Na eq. (4.15) temos que a carga de um orbital do átomo A

é igual a

$$q_{\underline{a}} = 2 \Pi_{\underline{a}}$$

Desta expressão e da eq. (5.14) verifica-se que a carga atômica q_A

$$q_A = \sum_{\underline{a} \in A} 2 \Pi_{\underline{a}} = \sum_{\underline{a} \in A} \langle \phi_{\underline{a}}^+ \phi_{\underline{a}}^- \rangle = \langle \sum_{\underline{a} \in A} \phi_{\underline{a}}^+ \phi_{\underline{a}}^- \rangle = \langle \hat{q}_A \rangle \quad (5.15)$$

é igual ao valor médio do operador carga atômica $\langle \hat{q}_A \rangle$ na aproximação LCAO (40,85).

Em bases ortogonais, os "elementos" d_{ijkl} da matriz densidade de segunda ordem ρ_2 , em função dos operadores de criação e aniquilação χ^\pm (ver Seção 1.4), são iguais a (133):

$$d_{ijkl} = \langle \chi_{\underline{i}}^+ \chi_{\underline{j}}^+ \chi_{\underline{k}}^- \chi_{\underline{l}}^- \rangle \quad (5.16)$$

Uma extensão desta expressão para bases duais pode ser

$$d_{\underline{gh}}^{\underline{ef}} = \langle \phi_{\underline{g}}^+ \phi_{\underline{h}}^+ \phi_{\underline{e}}^- \phi_{\underline{f}}^- \rangle \quad (5.17)$$

onde (85)

$$\langle \phi_{\underline{g}}^+ \phi_{\underline{h}}^+ \phi_{\underline{e}}^- \phi_{\underline{f}}^- \rangle = 4 (\Pi_{\underline{g}}^{\underline{f}} \Pi_{\underline{h}}^{\underline{e}} - \Pi_{\underline{h}}^{\underline{f}} \Pi_{\underline{g}}^{\underline{e}}) \quad (5.18)$$

Como já vimos na Seção 1.4, a função de onda de um sistema de N partículas indistinguíveis (férmions-elétrons) é antissimétrica com respeito à troca de duas partículas. Consequentemente, a matriz densidade de segunda ordem também é antissimétrica. As eqs. (5.16) e (5.17) satisfazem esta propriedade (133), ou seja,

$$\underline{d} \frac{ef}{gh} = - \underline{d} \frac{fe}{gh} = - \underline{d} \frac{ef}{hg} \quad (5.19)$$

A fatorização da matriz densidade de segunda ordem como produtos de matrizes densidades de primeira ordem (eq. (5.18)) é característica de uma aproximação determinantal (134).

Procuramos os invariantes construídos a partir da matriz densidade de segunda ordem. Como a ligação envolve um par de átomos, requeremos da eq. (5.17) a seguinte contração:

$$\sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} \underline{d} \frac{ab}{ba} \quad (5.20)$$

Das relações de anticomutação (eqs. (5.7) a (5.9)) obtemos

$$\sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} \underline{d} \frac{ab}{ba} = \sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} \langle \phi_{\underline{b}}^+ \phi_{\underline{a}}^+ \phi_{\underline{a}}^{-a} \phi_{\underline{b}}^{-b} \rangle \quad (5.21)$$

$$\{\phi_{\underline{a}}^+, \phi_{\underline{b}}^+\} = \phi_{\underline{a}}^+ \phi_{\underline{b}}^+ + \phi_{\underline{b}}^+ \phi_{\underline{a}}^+ = 0 \implies \phi_{\underline{b}}^+ \phi_{\underline{a}}^+ = -\phi_{\underline{a}}^+ \phi_{\underline{b}}^+$$

portanto,

$$\sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} \langle \phi_{\underline{b}}^+ \phi_{\underline{a}}^+ \phi_{\underline{a}}^{-a} \phi_{\underline{b}}^{-b} \rangle = - \sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} \langle \phi_{\underline{a}}^+ \phi_{\underline{b}}^+ \phi_{\underline{a}}^{-a} \phi_{\underline{b}}^{-b} \rangle \quad (5.22)$$

$$\{\phi_{\underline{b}}^+, \phi_{\underline{a}}^{-a}\} = \phi_{\underline{b}}^+ \phi_{\underline{a}}^{-a} + \phi_{\underline{a}}^{-a} \phi_{\underline{b}}^+ = \delta_{\underline{b}}^a$$

Como $\underline{a} \in A$ e $\underline{b} \in B$, isto é, $\underline{a} \neq \underline{b}$ (ver eq. (1.33))

$$\phi_{\underline{b}}^+ \phi_{\underline{a}}^{-a} + \phi_{\underline{a}}^{-a} \phi_{\underline{b}}^+ = 0 \implies \phi_{\underline{b}}^+ \phi_{\underline{a}}^{-a} = -\phi_{\underline{a}}^{-a} \phi_{\underline{b}}^+ \quad (5.23)$$

De (5.21), (5.22) e (5.23) obtém-se

$$\sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} d_{\underline{ba}}^{ab} = \sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} \langle \phi_a^+ \phi_{\underline{a}}^- \phi_b^+ \phi_{\underline{b}}^- \rangle = \langle \sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} \phi_a^+ \phi_{\underline{a}}^- \phi_b^+ \phi_{\underline{b}}^- \rangle = \langle \hat{q}_A \hat{q}_B \rangle \quad (5.24)$$

De (5.17) e (5.18) tem-se que

$$\sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} d_{\underline{ba}}^{ab} = 4 \sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} \Pi_{\underline{a}}^a \Pi_{\underline{b}}^b - 4 \sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} \Pi_{\underline{a}}^b \Pi_{\underline{b}}^a \quad (5.25)$$

Nesta expressão observamos que o primeiro termo é o produto das cargas atômicas de A e B e o segundo o índice de ligação entre estes átomos (ver eqs. (4.16) e (4.18)). De modo que, das eqs. (5.24) e (5.25) obtém-se

$$\sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} d_{\underline{ba}}^{ab} = q_A q_B - I_{AB} = \langle \hat{q}_A \hat{q}_B \rangle \quad (5.26)$$

Somando sobre todos os átomos A e B, obtemos o número de pares de elétrons ⁽⁴⁴⁾

$$\frac{1}{2} \left(\sum_A \sum_B q_A q_B - \sum_A \sum_B I_{AB} \right) = (N^2 - N) / 2 = N(N-1) / 2 \quad (5.27)$$

como deve ser. Assim, da eq. (5.26)

$$I_{AB} = q_A q_B - \sum_{\substack{a \in A \\ \underline{b} \in B}} d_{\underline{ba}}^{ab} \quad (5.28)$$

onde vemos que o índice de ligação entre os átomos A e B é igual à diferença entre o produto das cargas atômicas de A e B e a contração da matriz densidade de segunda ordem. Isto, obviamente, é válido também no caso de bases ortogonais, isto é, para os índices de Wiberg.

A carga atômica é um invariante construído a partir da matriz densidade de primeira ordem. De forma similar, mostramos agora que o índice de ligação é um invariante associado à matriz densidade de dois elétrons. Pertence, talvez, ao tipo de invariantes procurados, entre outros, por Coulson, Schull e Coleman^(133,135).

A eq. (5.26) permite um cálculo direto do valor médio do operador $\hat{q}_A \hat{q}_B$, isto é, a probabilidade do átomo A ter carga q_A e o B q_B . O nosso $d_{\underline{ba}}^{ab}$ tem uma forma parecida àquela obtida por Ruedenberg⁽¹⁾ para a densidade do par em bases ortogonais. Ele chama "parte de troca da densidade de pares" ou "densidade de pares correlativa entre elétrons diferentes" à grandeza que, contraída em \underline{a} e \underline{b} , definimos como índice de ligação.

Faremos agora uma breve análise do índice de ligação do ponto de vista estatístico. Da eq. (5.26) temos

$$\langle \hat{q}_A \hat{q}_B \rangle - \langle \hat{q}_A \rangle \langle \hat{q}_B \rangle = - I_{AB} \quad (5.29)$$

e pode-se mostrar facilmente que o membro esquerdo desta expressão é a função de correlação⁽⁴⁴⁾

$$\langle (\hat{q}_A - \langle \hat{q}_A \rangle) (\hat{q}_B - \langle \hat{q}_B \rangle) \rangle \quad (5.30)$$

ou seja, o índice de ligação mede a correlação entre as flutuações de \hat{q}_A e \hat{q}_B em torno de seus valores médios: é zero quando os movi

mentos dos elétrons em A são independentes dos movimentos dos elétrons em B. A carga ativa de um átomo, $\frac{1}{2} \sum_{B \neq A} I_{AB}$ (ver eq. (4.9)), resulta então igual à metade da soma de todas as correlações entre ele e os outros átomos da molécula.

Se na eq. (5.29) fazemos $A = B$, obtemos ⁽⁴⁴⁾

$$\langle \hat{q}_A^2 \rangle - \langle \hat{q}_A \rangle^2 = - I_{AA} \quad (5.31)$$

isto é, a carga própria de um átomo (ver eq. (4.9)) é igual à metade da flutuação de sua carga atômica.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, nossa intenção foi discutir diversos aspectos da ligação química, através de um índice de ligação em bases não-ortogonais. Com esta definição, uma opção à população de recobrimento de Mulliken, obtemos - através de grandezas nele baseadas, como a energia, valência, número de oxidação - resultados que, em geral, estão de acordo com a intuição química. E, fundamentalmente, a consideração dos aspectos tensoriais das matrizes envolvidas e sua relação com a matriz densidade de segunda ordem, permitiu a abordagem original de diversos problemas a ela correlatos.

Vejamos as conclusões que na nossa opinião, são mais significativas.

- Os resultados obtidos com a nossa definição de energia de ligação se correlacionam muito bem com os valores experimentais para as pontes de H de pares de ácidos nucleicos e também para pontes de sistemas menores.

- Ao calcularmos algumas ligações típicas, obtemos uma correlação satisfatória com a experiência para cada tipo de ligação.

- Uma das causas do aparecimento das populações eletrô-

nicas negativas, deve-se à equipartição das populações de recobrimento.

- Mesmo se a mistura contra-intuitiva de orbitais persiste, combinando o peso proposto aqui com uma parametrização conveniente, podem-se evitar as populações negativas.

- Em bases não-ortogonais, a matriz densidade de primeira ordem é um tensor misto de segunda ordem. A fim de que a matriz orbital-orbital (construída a partir desta) possa se contrair a uma matriz átomo-átomo dos índices de ligação, os índices tensoriais inferiores e superiores devem ter suas variâncias claramente definidas.

- Os índices de ligação permitem uma definição direta do número de oxidação de um átomo em sistemas neutros, que é útil na elucidação de casos ambíguos.

- Nos sistemas considerados, a contribuição à valência das ligações "secundárias" não pode ser desprezada; pode contribuir até com 1/3 da valência.

- A definição de valência aqui utilizada, explica satisfatoriamente o comportamento do H em sistemas com meia ligação e com ligações de hidrogênio fortes.

- Os valores obtidos no caso dos metais de transição, contribuem a esclarecer o problema da valência e do número de oxidação dos mesmos nos complexos estudados.

- Da mesma forma que a carga atômica é um invariante construído a partir da matriz densidade de primeira ordem, o índice de ligação generalizado, para camadas fechadas, é um invariante associado com a matriz densidade reduzida de segunda ordem.

- A carga ativa de um átomo (metade da soma dos índices de ligação) é igual à soma de todas as funções de correlação entre este e os outros átomos da molécula. Analogamente, a carga própria de um átomo é a flutuação de sua carga total.

Na medida em que a mecânica quântica é um cálculo de variáveis randômicas, a química quântica costuma caracterizar os observáveis pelos seus valores médios. Claverie e Diner⁽¹³⁶⁾ estudam o significado da dispersão de um observável (flutuação) e mostram, através de alguns exemplos, as perspectivas que abre a utilização desse conceito. Segundo eles, o problema da localização ou delocalização eletrônica exprime-se de maneira mais clara em termos da dispersão que através da formulação dos valores médios. Nesse sentido, as equações (5.30) e (5.31) podem contribuir, se aprofundarmos sua interpretação, a compreender melhor alguns aspectos da ligação química. Além dos autores mencionados, Julg^(137,138) e Parr⁽¹³⁸⁾ abordam o problema de modo similar.

APÊNDICE A

O fator peso (ver eq. (3.3)) que introduzimos na definição de índice de ligação ⁽¹⁶⁾

$$\omega_{\underline{cb}} = \chi_{\underline{c}} / (\chi_{\underline{c}} + \chi_{\underline{b}})$$

verifica

$$\omega_{\underline{cb}} + \omega_{\underline{bc}} = 1$$

Costuma-se impor esta condição a definições de índices de ligação que dependem linearmente do peso ^(68,70,76). Porém, este procedimento não é totalmente satisfatório no caso que nós consideramos, como veremos a seguir.

Temos que

$$q_A' = \frac{1}{2} \sum_B I_{AB}' \tag{A.1}$$

onde (ver eq. (3.1))

$$I_{AB}' = 4 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \Pi_{\underline{ab}}' \Pi_{\underline{ba}}'$$

Podemos escrever o peso da seguinte forma

$$\begin{aligned} \omega_{\underline{cb}} &= \frac{1}{2} (1 + \omega_{\underline{cb}} - \omega_{\underline{bc}}) \\ &= \frac{1}{2} (1 + \Delta_{\underline{cb}}) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Então,

$$I'_{AB} = 16 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \sum_{\underline{ij}} \sum_{\underline{cd}} x_{\underline{ia}} x_{\underline{ic}} S_{\underline{cb}} \omega_{\underline{cb}} x_{\underline{jb}} x_{\underline{jd}} S_{\underline{da}} \omega_{\underline{da}} \quad (\text{A.3})$$

$$= 4 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \sum_{\underline{ij}} \sum_{\underline{cd}} x_{\underline{ia}} x_{\underline{ic}} x_{\underline{jb}} x_{\underline{jd}} S_{\underline{cb}} S_{\underline{da}} (1 + \Delta_{\underline{cb}}) (1 + \Delta_{\underline{da}}) \quad (\text{A.4})$$

onde as somatórias sobre \underline{c} e \underline{d} são sobre todos os orbitais de valência. Substituindo (A.4) em (A.1) tem-se

$$q'_A = 2 \sum_{\underline{a} \in A} \sum_{\underline{b} \in B} \sum_{\underline{ij}} \sum_{\underline{cd}} x_{\underline{ia}} x_{\underline{ic}} x_{\underline{jb}} x_{\underline{jd}} S_{\underline{cb}} S_{\underline{da}} (1 + \Delta_{\underline{cb}}) (1 + \Delta_{\underline{da}}) \quad (\text{A.5})$$

e ao somarmos sobre todos os átomos do sistema, obtemos

$$\begin{aligned} \sum_A q'_A &= 2 \sum_{\underline{ij}} \sum_{\underline{abcd}} x_{\underline{ia}} x_{\underline{ic}} x_{\underline{jb}} x_{\underline{jd}} S_{\underline{cd}} S_{\underline{da}} \\ &\cdot (1 + \Delta_{\underline{cb}} + \Delta_{\underline{da}} + \Delta_{\underline{cb}} \Delta_{\underline{da}}) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Agora, analisamos os quatro termos da eq. (A.6) em separado. Considerando a eq. (3.14) temos que o primeiro termo é igual a

$$2 \sum_{\underline{ij}} \sum_{\underline{ab}} x_{\underline{ia}} y_{\underline{ib}} x_{\underline{jb}} y_{\underline{ja}} = 2 \sum_{\underline{i}} \left(\sum_{\underline{a}} x_{\underline{ia}} y_{\underline{ja}} \right) \sum_{\underline{j}} \sum_{\underline{b}} x_{\underline{jb}} y_{\underline{ib}} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned}
 &= 2 \sum_{\underline{i}} \delta_{\underline{ij}} \sum_{\underline{j}} \sum_{\underline{b}} x_{\underline{j}\underline{b}} y_{\underline{ib}} \\
 &= \sum_{\underline{b}} (2 \sum_{\underline{i}} x_{\underline{ib}} y_{\underline{ib}}) = N \qquad \text{(A.8)}
 \end{aligned}$$

De modo que,

$$\sum_{\underline{A}} q_{\underline{A}}' = N+2 \sum_{\underline{ij}} \sum_{\underline{abcd}} x_{\underline{ia}} x_{\underline{ic}} x_{\underline{jb}} x_{\underline{jd}} s_{\underline{cb}} s_{\underline{da}} (\Delta_{\underline{cb}} + \Delta_{\underline{da}} + \Delta_{\underline{cb}} \Delta_{\underline{da}}) \qquad \text{(A.9)}$$

O termo linear $\Delta_{\underline{cb}}$ é ímpar em relação a uma troca dos índices \underline{b} e \underline{c} ; portanto, este se cancela quando contraímos sobre estes índices. O mesmo acontece com o termo linear $\Delta_{\underline{da}}$.

O último termo não desaparece. Para $\underline{i} \neq \underline{j}$, quando se troca \underline{b} por \underline{c} , \underline{a} também troca com \underline{d} . Então fica uma função par em relação à troca de índices. A soma $\sum_{\underline{A}} q_{\underline{A}}'$ difere de N em segunda ordem em S e nos Δ , que, por sua vez, são proporcionais às diferenças de eletronegatividades

$$\Delta_{\underline{cb}} = (\chi_{\underline{c}} - \chi_{\underline{a}}) / (\chi_{\underline{c}} + \chi_{\underline{b}}) \qquad \text{(A.10)}$$

Para sistemas grandes, o erro é da mesma ordem de grandeza que a precisão do cálculo IEH.

APÊNDICE B

O método de Hückel estendido iterado (IEH) é um cálculo que utiliza todos os elétrons de valência (TEV). A escolha do conjunto base é a seguinte:

para o H,	1s
para o C, N, O, F,	2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z
para o Si, P, S, Cl,	3s, 3p _x , 3p _y , 3p _z

Nesta aproximação assume-se que o conjunto base $\{\phi\}$ do sistema não é ortogonal, isto é, as integrais de recobrimento entre os orbitais \underline{a} e \underline{b} (ver eq. (1.11))

$$S_{\underline{ab}} = \int \phi_{\underline{a}} \phi_{\underline{b}} d\tau$$

são diferentes de zero quando $\underline{a} \neq \underline{b}$. Após o cálculo destas integrais, utilizando o modelo de elétrons independentes, determina-se o Hamiltoniano $H(\phi)$ do sistema, onde os elementos diagonais desta matriz $H_{\underline{aa}}$ são iguais ao negativo do potencial de ionização do orbital \underline{a} , e os fora da diagonal são determinados segundo a aproximação de Wolfsberg-Helmholz ⁽⁷⁸⁾

$$H_{\underline{ab}} = k \left(\frac{H_{\underline{aa}} + H_{\underline{bb}}}{2} \right) S_{\underline{ab}} \quad (\text{B.1})$$

onde k é um fator de escala ($1,5 < k < 2,0$) e normalmente assume -
-se ser igual a 1,75.

Em seguida, obtêm-se $S^{-1/2}$ a partir de S e determina-se
o Hamiltoniano em bases ortogonais $H(\chi)$ através da seguinte trans-
formação (124)

$$H(\chi) = S^{-1/2} H(\phi) S^{-1/2} \quad (\text{B.2})$$

Diagonaliza-se $H(\chi)$ para se obter os auto-valores de energia (ϵ_i).

Finalmente, calcula-se a matriz dos coeficientes em ba -
ses ortogonais,

$$C = S^{-1/2} U \quad (\text{B.3})$$

onde U é uma matriz unitária, e a energia total do sistema (ver
eq. (1.1))

$$E = \sum_{\underline{i}} n_{\underline{i}} \epsilon_{\underline{i}}$$

Através da matriz dos coeficientes em bases não-ortogo -
nais

$$x = S^{-1/2} C \quad (\text{B.4})$$

determina-se a matriz densidade de primeira ordem (ver eq.(1.3)) e
conseqüentemente a carga atômica líquida (Q_A , ver eq. (4.10)) do
átomo A.

As iterações são efetuadas nas cargas, utilizando a se -
guinte expressão

$$H_{\underline{aa}}^+ = f Q_A^2 + g Q_A + H_{\underline{aa}} \quad (\text{B.5})$$

onde $H_{\underline{aa}}^+$ e $H_{\underline{aa}}^-$ são os potenciais de ionização do orbital \underline{a} dos íons A^+ e A^- , respectivamente. As constantes f e g são determinadas a partir das equações

$$H_{\underline{aa}}^+ = f + g + H_{\underline{aa}} \quad (\text{B.6})$$

e

$$H_{\underline{aa}}^- = f - g + H_{\underline{aa}} \quad (\text{B.7})$$

Assim, os elementos diagonais do Hamiltoniano da n -ésima iteração ($H_{\underline{aa}}^n$) são obtidos a partir da carga líquida da $(n-1)$ -iteração (Q_A^{n-1}) através da eq. (B.5).

No programa de Dibout ⁽⁵¹⁾, além da subrotina para se calcular o índice de ligação ⁽¹⁶⁾, introduzimos uma para se calcular este índice com o peso da eq. (3.3), outra com o peso da eq. (3.9) e finalmente uma para se determinar as energias de ligação entre os átomos A e B, eq. (2.1).

tum Mechanics", Academic Press, N. York, (1969) Cap. 4.

- (135) - Coulson, C.A.: Rev. Mod. Phys., 32(1960)175; Schull, H.: J. Chem. Phys., 30(1959)1405.
- (136) - Claverie, P., Diner, S.: "Localization and Delocalization in Quantum Chemistry", vol. 2, Eds. O. Chalvet et al. , (Reidel, Dordrecht), (1976)395.
- (137) - Julg, A., Julg, P.: Int. J. Quantum Chem., 12(1978)483.
- (138) - 5º Congresso Internacional de Química Quântica, Montreal (1985).

REFERÊNCIAS

- (1) - Ruedenberg, K.: Rev. Mod. Phys., 34(1962)326.
- (2) - Corongiu, G., Clementi, E.: Gazzetta Chimica Italiana, 108
(1978)273.
- (3) - Heitler, H., Londo, F.: Z. Phys., 44(1927)455.
- (4) - McWeeny, R.: "Coulson's Valence", 3ª edição, Oxford University Press, (1979)78,263,264.
- (5) - Hoffmann, R.: J. Chem. Phys., 39(1963)1397.
- (6) - Chirgwin, B.H., Coulson, C.A.: Proc. Roy. Soc. (London) ,
A201(1950)196.
- (7) - Ruedenberg, K.: J. Chem. Phys., 66(1977)375.
- (8) - Boyd, D.B.: J. Chem. Phys., 67(1977)1787.
- (9) - Roothaan, C.C.J.: Rev. Mod. Physics, 23(1951)69.
- (10) - Clementi, E.: Chem. Rev., 68(1968)341.
- (11) - Fink, W.H., Allen, L.C.: J. Chem. Phys., 46(1967)2261.
- (12) - Pople, J.A., Santry, D.P., Segal, G.A.: J. Chem. Phys., 43
(1969)S129.
- (13) - Fischer, H., Kollmar, H.: Theoret.Chim.Acta,16(1971)163.
- (14) - Chen Zhixing: J. Mol.Struct. (THEOCHEM),108(1984)139.
- (15) - Jorge, F.E., Giambiagi, M., Giambiagi, M.S.: "A Simple Semi-
empirical Approximation for Bond Energy", Notas de Física
(CBPF-NF-044/85) - Submetido à publicação.
- (16) - Giambiagi, M., Giambiagi, M.S., Gempel, D.R., Heymann, C.D.:
J. Chim. Phys., 72(1975)15.

- (17) - Pauling, L., Brockway, L.O., Beach, J.Y.: J. Am. Chem.Soc., 57(1935)2705.
- (18) - Coulson, C.A.: Proc. Roy. Soc. (London), A169(1939)413.
- (19) - Streitwieser, Jr.A., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", 2ª edição, John Wiley & Sons, Inc.,(1962)55,165.
- (20) - Lowdin, P.O.: Journ. Chem. Phys., 18(1950)365.
- (21) - MacDowell, S.W., Giambiagi, M., Giambiagi,M.S.: Nuovo Cim., 35(1965)410.
- (22) - Giambiagi,M.S., Giambiagi, M., Jorge, F.E.: Z.Naturforsch., 39a(1984)1259.
- (23) - Mulliken, R.S.: J. Chem. Phys., 23(1955)1833.
- (24) - McWeeny, R.: J. Chem. Phys., 19(1951)1614.
- (25) - Dunitz, J.D., Seiler, P.: J. Am. Chem. Soc.,105(1983)7056.
- (26) - Wiberg, K.: Tetrahedron, 24(1968)365.
- (27) - Ehrenson, S., Seltzer, S.: Theoret.Chim.Acta,20(1971)17.
- (28) - Cotton,F.A., Harris, C.B., Wise, J.J.:Inorg.Chem. 6(1967)909.
- (29) - Schachtsneider, J.H., Prins, R., Ros, P.: Inorg. Chim.Acta, 1(1967)462.
- (30) - (a) Coutière, M.-M., Demuynck, J., Veillard, A.: Theoret. Chim. Acta, 27(1982)281.
(b) Bagus, P.S., Walgren, U.I., Almlöf, J.: J. Chem. Phys., 64(1976)2324.
- (31) - Ammter, J.H., Bürgi, H.-B., Thibeault,J.C., Hoffmann, R. : J. Am. Chem. Soc., 100(1978)3686.
- (32) - Giambiagi, M., Giambiagi, M.S., Silberman, E.: Theoret.Chim. Acta, 5(1966)435.
- (33) - Conzález, H., Giambiagi,M.S., Giambiagi,M.: Theoret. Chim. Acta, 6(1966)257.

- (34) - Carbó, R., Giambiagi, M.S., Giambiagi, M.: *Nuovo Cim.* B59 (1969)204.
- (35) - Jorge, F.E., Giambiagi, M., Giambiagi, M.S.: *Theoret.Chim. Acta*, 63(1983)529.
- (36) - Kuznetsov, V.I.: "Theory of Valence in Progress", ed. V.I. Kuznetsov, MIR, Moscow, (1980) Cap. 1.
- (37) - Gopinathan, M.S., Jug, K.: *Theoret. Chim. Acta*, 63(1983)497.
- (38) - Armstrong, D.R., Perkins, P.G., Stewart, J.J.: *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973)838; *ibdem*, (1973)2273.
- (39) - Semyonov, S.G.: "Theory of Valence in Progress", Ed. V. I. Kuzntsov, MIR, Moscow, (1980) Cap. 7.
- (40) - Mayer, I., *Chem. Phys. Lett.*, 97(1983)270.
- (41) - Dickerson, R.E., Gray, H.B., Haight, Jr. G.P., "Chemical Principles", W.A. Benjamin, Inc. (New York), (1970)192,193.
- (42) - Takano, K., Hosoya, H., Iwata, S.: *J.Am.Chem.Soc.*, 104(1983) 3998.
- (43) - Szabo, A., Ostlund, N.S., "Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory", MacMillan Publishing Co., Inc., (1982)89-94.
- (44) - Giambiagi, M.S., Giambiagi, M., Jorge, F.E.: *Theoret.Chim. Acta*, em impressão.
- (45) - Mayer, I., Révész, M.: *Inorg. Chim.Acta*, 77(1983)L205.
- (46) - Giambiagi, M., Giambiagi, M.S., Filho, W.B.: *Chem. Phys. Lett.*, 78(1981)541.
- (47) - Giambiagi, M.S., Giambiagi, M., Esquivel, D.M.S.: *Z.Naturforsch.*, 38c(1983)621.
- (48) - Langlet, J., Claverie, P., Craon, F., Boeueve, J.C.: *Int.J. Quantum Chem.*, 19(1981)299.

- (49) - Sanderson, R.T.: "Chemical Bond and Bond Energy", Academic Press, N.York, 1976.
- (50) - Mayer, I.: Int. J. Quantum Chem., 26(1984)151.
- (51) - Programa originário P. Dibout, QCPE, 10(1973)256.
- (52) - Parr, R.G., Gadre, R.: J. Chem. Phys., 72(1980)3669;
Kryachko, E.S.: Int. J. Quantum Chem., 22(1982)661.
- (53) - Hinze, J., Jaffé, H.H.: J.Am.Chem. Soc., 84(1962)540;
Hinze, J., Jaffé, H.H.: Can. J.Chem., 41(1963)1315.
- (54) - Pauling, L.: "The Nature of the Chemical Bond", Cornell , Ithaca, (1960).
- (55) - Jeffrey, G.A., Kinoshita, Y.: Acta Cryst., 16(1963)20.
- (56) - Pullman, B., Claverie, P., Caillet, J.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 55(1966)904.
- (57) - Bondi, A.: J. Phys. Chem., 68(1964)441.
- (58) - Sokalski, W.A., Chojnacki, H.: Int.J. Quantum Chem., 13 (1978)679.
- (59) - Yamon, I.K., Teplitsky, A.B., Sukhodub, L.F.: Biopolymers, 18(1979)1149.
- (60) - Giambiagi, M.S., Giambiagi, M., Chamarelli, C.A.: Nvo.Cim., 3D(1984)522.
- (61) - Zubkov, V.A., Theoret. Chim. Acta, 66(1984)295.
- (62) - Umeyana, H., Morokuma, K.: J. Am. Chem.Soc., 99(1977)1316.
- (63) - Sutton, L.E., "Tables of Interatomic Distances", Chem. Soc. London, 1958.
- (64) - Chen Zhixing, Theoret. Chim. Acta, 66(1985)365.
- (65) - Fliszar, S., Int. J. Quantum Chem., 26(1984)743.
Fliszar, S., comunicação privada.

- (66) - Durrant, P.J., Durrant, B.: "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry", Wiley, N. York, (1962).
- (67) - Jug, K.: J. Am. Chem. Soc., 99(1977)7800.
- (68) - Alexander, J.J., Gray, H.B.: Coord. Chem. Rev.,2(1967)29.
- (69) - Whangbo, M.,-H., Hoffmann,R.: J. Chem. Phys., 68(1978)5498 ;
Marsden, C.J., Bartell, L.S.: Inorg. Chem., 15(1976)2713 ;
Whangbo, M.,-H., Stewart, K.R.: Inorg.Chem.,21(1982)1720.
- (70) - Daudel, R., Laforgue, A.: Comptes Rendus, 233(1951)1608 ;
Daudel, R., Laforgue, A., Vroclant, C.: J. Chim. Phys., 49
(1952)545.
- (71) - Giambiagi, M., Giambiagi, M.S.: Lett.Nuovo Cim.4(1972)845.
- (72) - Paoloni, L.: J. Chem. Phys., 30(1959)1045.
- (73) - Ros, P., Schnit, G.C.A.: Theoret. Chim. Acta, 4(1966)1.
- (74) - Stout Jr., E.W., Politzer, P.: Theoret. Chim. Acta, 12(1968)
379.
- (75) - Grabenstetter, J.E., Whitehead, M.A.: Theoret. Chim. Acta,
26(1972)390.
- (76) - (a) Unrigar, C., Ellis, D.E.: Phys.Rev., B21(1980)852 ;
(b) Fliszár, S., Goursot, A., Dugas, H.: J. Am. Chem. Soc.,
96(1974)4358.
- (77) - Zerner, M., Gouterman, M.: Theoret.Chim.Acta,4(1966)44.
- (78) - Wolfsberg, M., Helmholtz, L.: J.Chem.Phys., 64(1976)2324.
- (79) - Daudel, R., Lefebvre, R., Moser, C.: "Quantum Chemistry" ,
Interscience, New York, (1959)449.
- (80) - Baumann, H., Heilbromer, E.: Theoret. Chim. Acta, 6(1966)95.
- (81) - Giambiagi, M.S., Giambiagi, M., Ferreira, R.: J. Chim. Phys.,
61(1964)697.

- (82) - Gopinathan, M.S., Jug, K.: Theor. Chim. Acta, 63(1983)497.
- (83) - Gopinathan, M.S., Jug, K.: Theor. Chim. Acta, 63(1983)511.
- (84) - Halgren, T.A., Brown, L.D., Kleier, D.A., Lipscomb, W.N. :
J. Am. Soc., 99(1977)6793.
- (85) - Mayer, I.: Int. J. Quantum Chem., 23(1983)341.
- (86) - Salem, L.: "MO Theory of Conjugated Systems", Benjamin, New
York, (1966)39.
- (87) - Döring, U., Mark, F.: Chem. Phys. Lett., 46(1977)509.
- (88) - Trindle, C.: J. Amer. Chem. Soc., 91(1969)219.
- (89) - Thole, B.T., van Duymen, P.Th.: J. Am. Chem. Soc., 104(1983)
209.
- (90) - Harcourt, R.D.: J. Amer. Chem. Soc., 100(1978)8060; Harcourt,
R.D.: J. Amer. Chem. Soc., 102(1980)5195.
- (91) - Bibart, C.H., Ewing, G.E.: J. Chem. Phys., 61(1974)1284.
- (92) - Harcourt, R.D.: Austr. J. Chem., 31(1978)1635.
- (93) - Trindle, C., Sinanoglu, O.: J. Am. Chem. Soc., 91(1969)4054.
- (94) - Solomonik, V.G., Slizner, V.V., Ozerova, V.M.: Teor. Eksp.
Khim., 19(1983)344.
- (95) - Jørgensen, C.K.: "Oxidation Numbers and Oxidation States",
Springer-Verlag, Berlin, (1969)Caps. 1,2,9.
- (96) - Mack, K.M., Muentzer, J.S.: J. Chem. Phys., 66(1977)5278.
- (97) - Haddon, R.C.: J. Amer. Chem. Soc., 102(1980)1807.
- (98) - Raghavachari, K., von Schleyer, P., Spitznagel, G.W. ; J.
Amer. Chem. Soc., 105(1983)5917.
- (99) - Kirchen, R.P., Ranganeuyakulu, K., Rauk, A., Singh, B.,
Sorensen, T.S.: J. Amer. Chem. Soc., 103(1981)588.

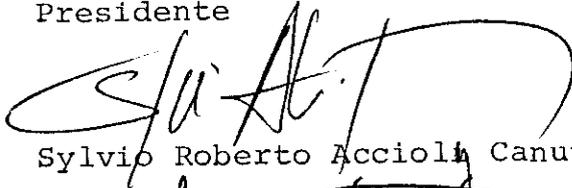
- (100) - Minyaev, R.M., Pavolov, V.I.: J. Mol. Structure, THEOEHEM, 92(1983)203.
- (101) - Lathan, W.A., Hehre, W.J., Pople, J.A.: J. Amer. Chem.Soc., 93(1971)808.
- (102) - Klopman, G., Andreozzi, P., Hoplinger, A.J., Kikuchi, O., Dewar, M.J.S.: J. Amer. Chem. Soc., 100(1978)6267.
- (103) - Kato, S., Kato, H., Fukui, K.: J. Amer. Chem. Soc., 99(1977)684.
- (104) - Giambiagi, M.S., Giambiagi, M., Ferreira, R.: Chem. Phys. Lett., 52(1977)80.
- (105) - Haaland, A., Nilsson, J.E.: Acta Chem. Scand., 22(1968)2653.
- (106) - Herman, Z.: Int. J. Quantum Chem., 23(1983)921.
- (107) - Pauling, L.: Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 74(1977)2614.
- (108) - Pauling, L.: Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 72(1975)3799.
- (109) - Fonnesbech, N., Hjortkaer, J., Johansen, H.: Int. J. Quantum Chem. 12, Supl.2(1977)95.
- (110) - Langmuir, I.: Science, 54(1921)59.
- (111) - Giacometti, G.: J. Chem. Phys., 23(1955)2068.
- (112) - Cotton, F.A., Wilkinson, G.: "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, New York(1966)728.
- (113) - Larsson, S., Braga, M.: Int. J. Quantum Chem., 15(1979)1.
- (114) - Bursten, B.F., Feir, D.G., Fenske, R.F.: Inorg. Chem., 19(1980)1810.
- (115) - Vincent, E., Verdonck, L., van der Volde, D.F., van der Kelen, G.P.: J. Mol. Structure, 112(1984)119.
- (116) - Coutière, M.M., Demuyck, J., Veillard, A.: Theoret. Chim. Acta, 27(1972)281.

- (117) - Demuyck, J., Veillard, A.: Theor. Chim. Acta, 28(1973)153.
- (118) - Bolm, M.C., Gleiter, R.: Theor. Chim. Acta, 59(1981)153.
- (119) - Guenzburger, D., Saitovitch, E.M.B., Paoli, M.A., Manela, H.: J. Chem. Phys., 80(1984)735.
- (120) - Vainshter, E.E., Kopeler, Yu F.: Zh. Strukt. Khim USSR, 3(1962)448.
- (121) - Hsiang-When Chen, Jolly, W.L., Kopl, J., Ting Ho Lee: J. Amer. Chem. Soc., 101(1979)2607.
- (122) - Del Re, G.: Int. J. Quantum Chem., 19(1981)979.
- (123) - Berthier, G.: Int. J. Quantum Chem., 19(1981)985.
- (124) - Gzismadia, I.G.: "Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules", Amsterdam, Elsevier, (1976) Cap. 4, seção 2.
- (125) - Del Re, G.: Nvo. Cim., 17(1960)644.
- (126) - Dahl, J.P.: Int. J. Quantum Chem., 14(1978)191.
- (127) - Norbeck, J.M., McWeeny, R.: Chem. Phys. Lett., 34(1975)206.
- (128) - Fuchikami, N., Block, R.: Physica (Utrecht), B112(1982)369.
- (129) - Ruedenberg, K.: J. Chem. Phys., 34(1961)1884.
- (130) - Brillouin, L.: "Les Tenseurs en Mécanique et en Élasticité", Masson, Paris (1949).
- (131) - Davidson, R.: "Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry", Academic Press, N.York (1976) Caps. 6, 7.
- (132) - Luken, W.L.: Int. J. Quantum Chem., 22(1982)889.
- (133) - Coleman, A.J. in Deb, B.M. (Ed.): "The Force Concept in Chemistry", Van Nostrand, N. York, (1981) Cap. 8.
- (134) - McWeeny, R., Sutcliffe, B.T.: "Methods of Molecular Quan

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Myriam Malvina Segre de Giambiagi
Presidente



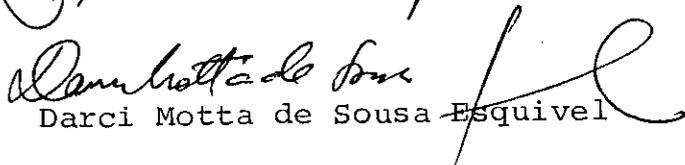
Sylvio Roberto Accioly Canuto



Milan Trsic



Marco Antonio Chaer Nascimento



Darci Motta de Sousa Esquivel

Rio de Janeiro, 24 de outubro de 1985