



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

LILYAN CUNHA ALVES PONTES

ChemBOS *SOFTWARE*: IMPLEMENTAÇÕES COMPUTACIONAIS E INVESTIGAÇÃO DO  
EFEITO JAHN-TELLER EM METAIS DE TRANSIÇÃO

João Pessoa - PB

2024

LILYAN CUNHA ALVES PONTES

ChemBOS *SOFTWARE*: IMPLEMENTAÇÕES COMPUTACIONAIS E INVESTIGAÇÃO DO  
EFEITO JAHN-TELLER EM METAIS DE TRANSIÇÃO

Trabalho de conclusão de curso, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química, submetido ao Curso de Graduação em Química – Bacharelado, da Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior

João Pessoa  
2024

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

P814c Pontes, Lilyan Cunha Alves.

ChemBOS software : Implementações computacionais e investigação do efeito Jahn-Teller em metais de transição / Lilyan Cunha Alves Pontes. - João Pessoa, 2024.

74 p. : il.

Orientação: Renaldo Tenório de Moura Júnior.

TCC (Curso de Bacharelado em Química) - UFPB/CCEN.

1. ChemBOS. 2. Efeito Jahn-Teller. 3. QTAIM. 4. Descritores de recobrimento MCSCF. I. Moura Júnior, Renaldo Tenório de. II. Título.

UFPB/CCEN

CDU 54(043.2)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Ata da sessão de defesa de Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do grau de bacharel em Química da discente Lilyan Cunha Alves Pontes, matrícula nº 20190088910, realizada aos 24 (vinte e quatro) dias do mês de outubro de 2024, às 10h00min. Reuniram-se no Auditório do Laboratório de Combustíveis e Materiais, Departamento de Química da UFPB, Campus I, João Pessoa, os membros da Banca Examinadora composta pela professora Elizete Ventura do Monte, professor Gerd Bruno da Rocha (examinadores) e Renaldo Tenório de Moura Júnior (presidente/orientador), com o objetivo de proceder à avaliação do Trabalho de Conclusão de Curso de intitulado “ChemBOS SOFTWARE: IMPLEMENTAÇÕES COMPUTACIONAIS E INVESTIGAÇÃO DO EFEITO JAHN-TELLER EM METAIS DE TRANSIÇÃO”. Após a apresentação do trabalho pela discente e a arguição pela banca examinadora, os membros se reuniram para deliberar sobre a nota a ser atribuída ao referido Trabalho de Conclusão de Curso. O presidente da sessão, Prof. Renaldo Tenório de Moura Júnior, comunicou à aluna e demais presentes que, por decisão da Banca, foi atribuída ao Trabalho de Conclusão de Curso a nota 9,2 (nove vírgula dois). Nada mais havendo a tratar, lavrou-se a presente ata que vai assinada pelos membros da Banca. João Pessoa, 24 de outubro de 2024.

Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior

Orientador(a)

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elizete Ventura do Monte

Examinador(a) 1

Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha

Examinador(a) 2

*Dedico este trabalho os meus pais, **Ricarda dos Santos Cunha e Lucenildo Alves Pontes**, que, mesmo sem um diploma, sempre me ensinaram o verdadeiro valor do conhecimento e do esforço.*

## **Agradecimentos**

Agradeço, primeiramente, à minha mãe, Ricarda Cunha, e ao meu pai, Lucenildo Pontes, que sempre acreditaram em mim e me apoiaram, oferecendo seu amor, seu suor e suas palavras de incentivo.

Agradeço também ao meu sobrinho, Bryan Lacerda, cuja alegria e curiosidade são um constante lembrete de como é fascinante o processo de descobrir e aprender.

Agradeço ao meu companheiro de vida, Júlio Maia, que nunca mediu esforços para me apoiar e sempre está disposto a tudo por mim. Sou profundamente grata por tê-lo ao meu lado.

Minha gratidão à minha sogra e amiga, Maria Alves, que me proporcionou conforto e amor durante as etapas finais deste trabalho.

Ao meu orientador, meu sincero agradecimento, que me guiou com sabedoria, paciência e total incentivo. Sua orientação foi essencial para que este projeto se tornasse realidade, e sou imensamente grata pela confiança e pelo apoio ao longo de todo o processo.

Ao meu coorientador de coração, Carlos Santos Jr, eu agradeço por estar comigo em todas as etapas deste trabalho. Sempre esteve disponível para me ajudar nas dificuldades enfrentadas. Levarei comigo seus ensinamentos da química e de seu profissionalismo.

Aos meus amigos, Rodrigo Costa, Geysa Gaudino e Marília Cecília pelo companheirismo e por estarem ao meu lado, nos momentos bons e nos momentos difíceis deste curso. Vocês foram fundamentais em cada etapa, compartilhando risadas, palavras de apoio e horas de estudo.

Aos meus professores, especialmente aos de química inorgânica e físico-química, que me guiaram ao longo desta jornada acadêmica e contribuíram para o meu desenvolvimento, sou profundamente grata pelo conhecimento transmitido e pelos exemplos de dedicação.

Agradeço à CNPq pelo apoio financeiro, possibilitando recursos para a conclusão deste projeto. Agradeço também ao Laboratório de Química Quântica Computacional (LQQC) da UFPB e seus membros por todo acolhimento e ensinamentos.

## Resumo

As propriedades das ligações químicas estão entre os principais focos de estudo da química teórica. Um fenômeno relevante nesse contexto é o efeito Jahn-Teller (JT), que provoca a quebra de simetria das moléculas e afeta diretamente suas ligações químicas. Em conjunto a teoria, os métodos computacionais desempenham um papel essencial na caracterização das estruturas eletrônicas de sistemas moleculares. O *Chemical Bond Overlap Software* (ChemBOS) é um programa dedicado à análise de ligações químicas pelo método OP/TOP. Esse trabalho avalia recentes implementações voltadas ao tratamento de funções de onda MCSCF e aprimora a análise topológica da densidade de recobrimento no ChemBOS. Para testar as implementações, foram analisados os íons  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , havendo evidências experimentais da presença do efeito JT nos complexos com Cr(II) e Fe(III). Suas funções de onda foram tratadas com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Método do Campo Auto Consistente de Espaço Ativo Completo (CASSCF) utilizando o programa ORCA. As análises das ligações químicas foram feitas pelas metodologias OP/TOP no ChemBOS e pela Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) no programa MultiWFN. Os resultados mostram que os descritores do método OP/TOP acompanham as mudanças nos sistemas, tanto no alongamento expressivo do complexo com Cr(II), quanto na sutil contração da ligação do Fe(III). Além disso, esse trabalho introduz um novo módulo para visualização da densidade de recobrimento, o *Overlap Density Viewer*. O módulo facilita a visualização dos mapas de densidade e apresenta um tempo de execução menor que os outros programas. Foram realizados testes em densidades obtidas em outras pesquisas além das contempladas neste trabalho, garantindo a funcionalidade do *Overlap Density Viewer* em diferentes sistemas químicos. Os resultados apontam a eficiência do modelo OP/TOP em tratar funções de onda MCSCF de sistemas distorcidos pelo efeito JT, além de introduzir uma nova ferramenta de visualização da densidade de recobrimento, integrada ao ChemBOS.

**Palavras-Chaves:** ChemBOS; visualização; descritores de recobrimento MCSCF; efeito Jahn-Teller; QTAIM.

## Abstract

The properties of chemical bonds are among the main focuses of theoretical chemistry. A relevant phenomenon in this context is the Jahn-Teller (JT) effect, which causes symmetry breaking in molecules and directly impacts their chemical bonds. Alongside theoretical approaches, computational methods play an essential role in characterizing the electronic structures of molecular systems. The Chemical Bond Overlap Software (ChemBOS) is a program dedicated to the analysis of chemical bonds using the OP/TOP method. This work evaluates recent implementations focused on handling MCSCF wavefunctions and enhances the topological analysis of overlap density in ChemBOS. To test these implementations, the ions  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  were analyzed, as there is experimental evidence of the JT effect in Cr(II) and Fe(III) complexes. Their wavefunctions were processed using Density Functional Theory (DFT) and Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) methods with the ORCA program. Chemical bonds were analyzed using the OP/TOP methodologies in ChemBOS and the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) in the MultiWFN program. The results indicate that the OP/TOP descriptors track the changes in the systems, both in the significant elongation of the Cr(II) complex and the slight contraction of the Fe(III) bonds. Additionally, this work introduces a new module for visualizing overlap density, the Overlap Density Viewer. This module facilitates the visualization of density maps and provides a shorter execution time compared to other programs. Tests were conducted on densities obtained in other studies beyond those considered in this work, ensuring the Overlap Density Viewer's functionality across different chemical systems. The results highlight the efficiency of the OP/TOP model in handling MCSCF wavefunctions of systems distorted by the JT effect, while also introducing a new tool for overlap density visualization integrated into ChemBOS.

**Key-words:** ChemBOS; visualization; MCSCF chemical bond overlap descriptors; Jahn-Teller effect; QTAIM.

## Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação dos orbitais e excitações do CASSCF. . . . .	23
Figura 2 – Representação das funções de dois átomos A e B ligados. O é a região do recobrimento onde estão contidas as informações da ligação. . . . .	27
Figura 3 – Mapas da densidade de recobrimento para a ligação C-C da molécula C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . A imagem à esquerda é uma representação em 2D do mapa e, à direita, o mapa representado em 3D. . . . .	29
Figura 4 – Desdobramento tetragonal dos orbitais e <sub>g</sub> e t <sub>2g</sub> de um complexo O <sub>h</sub> . . . . .	33
Figura 5 – Desenhos dos íons complexos: [Cr(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> (1), [Cr(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> (2), [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> (3) e [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (4). . . . .	35
Figura 6 – Fluxograma da metodologia para análise da ligação química. . . . .	38
Figura 7 – Fluxograma de etapas para construção do mapa de recobrimento pelo ChimeraX. . . . .	39
Figura 8 – Densidade de recobrimento complexo Cr(III)/(II) - DFT. . . . .	42
Figura 9 – Densidade de recobrimento complexo Cr(III)/(II) - CASSCF. . . . .	43
Figura 10 – Estudo da ligação do ligante para Cr(II)/(III) - DFT . . . . .	44
Figura 11 – Estudo da ligação do ligante para Cr(II)/(III) - CASSCF . . . . .	45
Figura 12 – Densidade de recobrimento complexo Fe(II)/(III) - DFT. . . . .	46
Figura 13 – Densidade de recobrimento complexo Fe(II)/(III) - CASSCF. . . . .	47
Figura 14 – Estudo da ligação do ligante para Fe(II)/(III) - DFT . . . . .	48
Figura 15 – Estudo da ligação do ligante para Fe(II)/(III) - CASSCF . . . . .	49
Figura 16 – Estrutura arquivo .cub. . . . .	51
Figura 17 – Arranjo em C++ para escrita dos dados volumétricos. . . . .	51
Figura 18 – Script ao ser rodado. . . . .	55
Figura 19 – Densidade de recobrimento pelo ChimeraX, VESTA e Overlap Density Viewer. . . . .	56
Figura 20 – Densidade de recobrimento pelo UCSF ChimeraX e Overlap Density Viewer. . . . .	57
Figura 21 – Densidade de recobrimento pelo VESTA e Overlap Density Viewer. . . . .	57
Figura 22 – Orbitais ativos CAS(4,5) para [Cr(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> . . . . .	69
Figura 23 – Orbitais ativos CAS(3,5) para [Cr(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> . . . . .	69
Figura 24 – Orbitais ativos CAS(6,5) para [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> . . . . .	70
Figura 25 – Orbitais ativos CAS(5,5) para [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> . . . . .	70

## Lista de tabelas

- Tabela 1 – Resultado das análises das ligações químicas Cr-O por DFT dos complexos  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ). . . . . 41
- Tabela 2 – Resultado das análises das ligações químicas Cr-O por CASSCF dos complexos  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ). . . . . 42
- Tabela 3 – Resultado das análises das ligações químicas O-H por DFT dos complexos  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ). . . . . 43
- Tabela 4 – Resultado das análises das ligações químicas O-H por CASSCF dos complexos  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ). . . . . 44
- Tabela 5 – Resultado das análises das ligações químicas Fe-C por DFT dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ). . . . . 45
- Tabela 6 – Resultado das análises das ligações químicas Fe-C por CASSCF dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ). . . . . 47
- Tabela 7 – Resultado das análises das ligações químicas C≡N por DFT dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ). . . . . 48
- Tabela 8 – Resultado das análises das ligações químicas C≡N por CASSCF dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ). . . . . 49

## Lista de Símbolos

AO	<i>Atomic Orbital</i>
BCP	<i>Bond Critical Point</i>
BP	<i>Bond Path</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
CC	<i>Coupled Cluster</i>
ChemBOS	<i>Chemical Bond Overlap Software</i>
CMO	<i>Canonical Molecular Orbital</i>
CP	<i>Critical Point</i>
CSF	<i>Configuration State Function</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EDA	<i>Energy Decomposition analysis</i>
EJT	Efeito Jahn-Teller
EJTO	Efeito Jahn-Teller Oculto
ELF	<i>Electronic Localized Function</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GVB	<i>Generalized Valence Bond</i>
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
IAS	<i>Interatomic Surfaces</i>
ISV	<i>Ionic Specific Valence</i>
JT	Jahn-Teller
KS	Kohn-Sham

LCAO *Linear Combination of Atomic Orbitals*

LDA *Local Density Approximation*

LSDA *Local Spin Density Approximation*

LVM *Local Vibrational Modes*

MCSCF *Multi-Configuration Self-Consistent Field*

MP Møller–Plesset

MT Metais de Transição

MultWFN *Multifunctional Wavefunction Analyzer*

OCP *Overlap Critical Point*

OP *Overlap*

OP/TOP *Overlap Properties/Topology of overlap Density*

PJT Pseudo Jahn-Teller

QTAIM *Quantum Theory of Atoms in Molecules*

TF Thomas-Fermi

VESTA *Visualization System for Eletronic and Structural Analysis*

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>19</b>
3.1	Teoria do Funcional de Densidade	19
3.2	Método SCF multiconfiguracional	21
3.3	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	24
3.4	Modelo de Recobrimento e descritores OP/TOP	25
3.4.1	Densidade de recobrimento, $\rho_{OP}$	28
3.4.2	Repulsão de Coulomb intra-recobrimento, $J_{OP}^{intra}$	28
3.4.3	Descritores topológicos $\rho_{OCP}$ e $\nabla^2\rho_{OCP}$	29
3.5	<i>Chemical Bond Overlap Software</i>	30
3.6	Python na química	31
3.7	Efeito Jahn-Teller	32
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>35</b>
4.1	Análise do efeito Jahn-Teller em ligações químicas pelo método de recobrimento e QTAIM	35
4.1.1	Otimização das estruturas	36
4.1.2	Cálculo DFT	36
4.1.3	Cálculo CASSCF	36
4.1.4	Cálculo das propriedades de recobrimento utilizando o <i>ChemBOS</i>	37
4.1.5	Análise Topológica QTAIM	37
4.1.6	Resumo da metodologia aplicada para as análises das ligações químicas	37
4.2	Módulo de visualização densidade de recobrimento	38
4.2.1	Densidade de recobrimento por UCSF ChimeraX e VESTA	38
4.2.2	Overlap Density Viewer - ChemBOS	40
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>41</b>

<b>5.1</b>	<b>Avaliação do Efeito Jahn Teller</b> . . . . .	<b>41</b>
<b>5.2</b>	<b>Overlap Density Viewer - ChemBOS</b> . . . . .	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>59</b>
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>60</b>
	<b>APÊNDICE A – INPUT CAS(6,5) PARA A <math>Fe(CN)_6^{4-}</math></b> . . . . .	<b>67</b>
	<b>APÊNDICE B – ORBITAIS DO ESPAÇO ATIVO CASSCF</b> . . . . .	<b>69</b>
	<b>APÊNDICE C – CÓDIGO FONTE OVERLAP DENSITY VIEWER</b> .	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A química computacional tornou-se uma ferramenta indispensável para a comunidade científica com o surgimento da mecânica quântica, permitindo a exploração de fenômenos atômicos e moleculares. Métodos como *ab initio* e semiempírico têm se destacado ao longo do tempo, sendo utilizados para realizar simulações e previsões das propriedades de moléculas e materiais. O primeiro utiliza princípios fundamentais da mecânica quântica para simular sistemas moleculares sem a necessidade de dados experimentais prévios, enquanto o segundo combina a teoria quântica com informações experimentais, resultando em uma abordagem mais eficiente em termos computacionais. Tais métodos oferecem uma alternativa vantajosa, já que técnicas experimentais podem ser caras e nem sempre são capazes de fornecer informações detalhadas sobre fenômenos de escala atômica e molecular (CRAMER, 2013; MORGON; COUTINHO, 2007).

Hoje, a química computacional é amplamente empregada em uma vasta gama de estudos, desde o entendimento detalhado de reações fotoquímicas e o desenvolvimento de fármacos na química medicinal, até a criação de novos catalisadores metálicos, análise de propriedades espectroscópicas e o estudo de materiais avançados (LI; LOPEZ, 2024; PATEL et al., 2021). Além disso, essa área de estudo tem possibilitado a modelagem de sistemas complexos, como proteínas, promovendo avanços significativos na biotecnologia. Com o crescimento contínuo da capacidade de processamento dos computadores e da Inteligência Artificial, as aplicações da química computacional continuam a se expandir, permitindo a análise de sistemas ainda mais complexos e em escalas cada vez maiores (HE et al., 2021; SVATUNEK, 2024; VARADI et al., 2024).

Um dos ramos em que a química computacional é utilizada é na compreensão da ligação química, fundamental para o avanço e a solução de muitos problemas na biologia molecular, em materiais e demais ciências. A análise dessas ligações permite percepções sobre reatividade, estabilidade e a formação de novos compostos, sendo crucial para o desenvolvimento de novas tecnologias. Utilizando diferentes atributos físico-químicos, como densidade eletrônica, energia de ligação e potencial eletrostático, os métodos computacionais podem prever propriedades estruturais e funcionais de sistemas químicos (GRIBBEN; WILSON; EBERHART, 2023). Existem diversas teorias aplicadas a métodos computacionais que buscam explicar as ligações químicas, como a Teoria das Funções de Localização Eletrônica (ELF) (BECKE; ED-

GECOMBE, 1990), o Modo de Vibração Local (LVM) (KRAKA; ZOU, 2020), a Análise de Decomposição de Energia (EDA), a Teoria da Ligação de Valência (GVB) (GALLUP, 2002) e a Teoria Quântica de Átomos e Moléculas (QTAIM) (BADER, 1990).

Essas abordagens têm sido continuamente aperfeiçoadas, enquanto novas teorias surgem com o objetivo de proporcionar uma compreensão mais profunda das ligações químicas. Uma recente metodologia criada para descrever ligações químicas é o modelo OP/TOP. Esse modelo é baseado no estudo de Malta, Batista e Carlos (2002), no qual foi introduzido o conceito de polarizabilidade de recobrimento a partir da análise de ligações entre o íon lantanídeo e ligantes em compostos de coordenação (MALTA, BATISTA, CARLOS, 2002). Então, foi ampliado para o modelo OP, possibilitando o desenvolvimento de novos descritores que proporcionam uma compreensão mais profunda das ligações químicas. Atualmente, o modelo foi aprimorado com a introdução de uma análise topológica das propriedades de recobrimento, uma extensão recente desenvolvida por Santos Jr. e colaboradores (MOURA JR et al., 2020; SANTOS JR et al., 2023). Adicionalmente, o modelo OP/TOP foi recentemente expandido para ser utilizado fazendo uso de funções de onda multiconfiguracionais (SANTOS JR; MOURA JR, 2023). Nesse contexto, o software ChemBOS (*Chemical Bond Overlap Software*) foi desenvolvido para aplicar o modelo OP/TOP em sistemas químicos e expandir o conhecimento sobre a natureza das ligações, permitindo análises mais detalhadas da região de recobrimento (MOURA JR et al., 2024).

Entre as ligações de átomos mais desafiantes para os pesquisadores da química, citam-se as envolvidas no efeito Jahn-Teller (EJT). O EJT é o único mecanismo geral da mecânica quântica que quebra espontaneamente a simetria estrutural de sistemas moleculares e cristais. Isto ocorre em virtude da diminuição de energia que um sistema poliatômico sofre quando seus níveis de energia não são degenerados. Formalizado por H. A. Jahn e E. Teller (JAHN; TELLER, 1937), o EJT é responsável por explicar observações importantes na espectroscopia, estereoquímica, reatividade e mecanismos de reações. Descobertas mais detalhadas sobre o EJT permitem entender as peculiaridades de certos sistemas, como o Pseudo Jahn-Teller (PJT) e o EJT Oculto (EJTO). Na academia e na indústria, suas aplicações podem ser vistas, por exemplo, na investigação da reatividade de catalisadores (LIU et al., 2024), propriedades eletrônicas em baterias de íons de lítio (GENREITH-SCHRIEVER et al., 2024), em materiais abundantes no meio interestelar (GEORGE; DOPFER, 2022), na supercondutividade de alta temperatura (MUSTRE DE LEON, 2023) e na explicação da magnetorresistência colossal (DHAHRI, 2024).

Alguns desafios surgem no contexto de sistemas que apresentam esses efeitos: i) dificuldades na utilização de simulações computacionais de propriedades observáveis, ii) particularidades desses sistemas ao interagirem com perturbações externas, resultando em mudanças significativas nas análises, e iii) desafios na aplicação dos EJT, PJT e EJTO dentro da ciência dos materiais; compreender a origem das propriedades estruturais de um sistema poliatômico e desenvolver métodos que possam influenciá-las na elaboração de novos materiais ainda é um trabalho árduo para os cientistas (BERSUKER, 2017).

O EJT pode ser observado em compostos de coordenação com metais do bloco d, como nos complexos hexacoordenados com configuração eletrônica  $d^4$  de spin alto ( $\text{Cr}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ ), configuração  $d^7$  de spin baixo ( $\text{Ni}^{3+}$ ), configuração  $d^5$  de spin baixo ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e complexos tetraédricos como nas configurações  $d^4$  ( $\text{Fe}^{4+}$ ),  $d^8$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ), no caso dos tetraédros o EJT é menos pronunciado (WELLER et al., 2017). A modelagem computacional de compostos de coordenação do bloco d pode ser feita utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (LI et al., 2021) ou metodologias mais robustas como os métodos multiconfiguracionais (SHI et al., 2021).

Neste trabalho, utilizou-se o mais recente modelo OP/TOP e o QTAIM para a análise das ligações químicas de compostos de coordenação com EJT. Foram utilizadas funções de onda da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e multiconfiguracionais do tipo *Complete Active Space SCF* (CASSCF) obtidas pelo programa ORCA 5.0 (NEESE, 2022). Os sistemas modelo usados para avaliar o EJT a partir dos descritores de ligações químicas são o hexaaquacromium(III),  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ , hexaaquacromo(II),  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , hexacianoferrato (II),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , e hexacianoferrato(III),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Adicionalmente, será apresentada a implementação de uma nova funcionalidade do pacote computacional ChemBOS. Foi desenvolvida uma ferramenta de visualização da densidade de recobrimento utilizando a linguagem de programação Python, contando com auxílio de bibliotecas gráficas, Plotly (INC, 2015), e de manipulação de funções matemáticas e arrays, Numpy (HARRIS et al., 2020). O objetivo central é promover melhorias e inovações na química computacional, especialmente na análise e caracterização de ligações químicas utilizando o programa ChemBOS.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Esse trabalho tem como objetivo implementar melhorias no programa ChemBOS, incluindo uma ferramenta para auxiliar a análise topológica da densidade de recobrimento. Além disso, investigar as ligações de sistemas químicos com presença do efeito Jahn-Teller a partir do modelo de recobrimento.

### 2.2 Objetivos específicos

- Realizar cálculos utilizando a DFT e o método CASSCF em sistemas com metais de transição sujeitos ao efeito Jahn-Teller para execução do ChemBOS;
- Aplicar a análise topológica de recobrimento e do método QTAIM em sistemas com metais de transição sujeitos ao efeito Jahn-Teller;
- Comparar como o método de recobrimento descreve o sistema com efeito Jahn-Teller quando a função de onda é obtida por DFT e por CASSCF;
- Implementar um módulo de visualização gráfica da densidade de recobrimento no ChemBOS com Python 3.x para aplicação na análise topológica de recobrimento;
- Comparar resultados obtidos pelo módulo de visualização desenvolvido e os programas UCSF ChimeraX e VESTA.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Teoria do Funcional de Densidade

Atualmente, o comportamento dos elétrons é explicado à luz da mecânica quântica através da resolução da equação de *Schrödinger*. A função de onda ( $\Psi$ ) presente na equação contém todas as informações sobre o sistema estudado. No entanto, para átomos multieletrônicos e moléculas, não há uma solução exata, sendo necessário recorrer ao uso de métodos aproximados. O principal desses métodos é o Hartree-Fock (HF), que oferece uma boa solução aproximada da função de onda e serve como base para outros métodos quânticos *ab initio* (LEVINE, 2014).

Embora o método HF seja essencial para simplificar a equação de *Schrödinger*, ele ignora a correlação eletrônica, uma vez que utiliza a teoria de campo médio para tratar a interação entre os elétrons. A fim de incorporar a correlação eletrônica e retratar o sistema com maior exatidão, surgiram os métodos pós-HF, como, por exemplo, a teoria do coupled cluster (CC) e a teoria de perturbação de Møller–Plesset (MP). Esses métodos oferecem um tratamento mais rigoroso da correlação eletrônica, melhorando significativamente a exatidão dos cálculos da estrutura eletrônica. Outro método relevante é a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), que faz a aproximação incluindo a correlação eletrônica e os efeitos de troca (LEVINE, 2014).

A DFT usada nos cálculos atuais é embasada no uso da densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , para descrever a estrutura eletrônica de um sistema, ideia introduzida por Thomas e Fermi (TF) (THOMAS, 1927; FERMI, 1927). Todavia, o modelo TF não fornecia bons resultados para muitas aplicações e, mesmo com tentativas de aprimoramento, tal como a adição do termo da energia de troca por Dirac (DIRAC, 1930), trabalhos posteriores mostraram a inconsistência desse modelo (TELLER, 1962)(BALÁZS, 1967). Apesar disso, o olhar voltado à densidade eletrônica possibilitou Hohenberg e Kohn (HK) a formularem dois teoremas que dão suporte à teoria do funcional da densidade moderna (DUARTE; ROCHA, 2007).

Utilizar a densidade eletrônica como variável básica para detalhar um sistema permite determinar o operador Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , visto que: i) a integração de  $\rho(r)$  gera o número total de elétrons,  $N$ ; ii) as posições são encontradas nos máximos locais de  $\rho(r)$ ; e iii) as cargas atômicas desses núcleos são dadas pela equação 3.1:

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}(r_A)}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(\mathbf{r}_A) \quad (3.1)$$

estando cada núcleo  $A$  localizado no máximo da densidade eletrônica,  $\mathbf{r}_A$ , sendo  $\bar{\rho}$  a densidade

esférica média,  $r_A$  a distância radial do núcleo A e Z seu número atômico (CRAMER, 2013).

Segundo o primeiro teorema de HF, os elétrons interagem uns com os outros e com um potencial externo,  $v(r)$ , sendo esta uma constante aditiva determinada por  $\rho(r)$ . Em outros termos,  $v(r)$  é um funcional de  $\rho(r)$  (HOHENBERG; KHON, 1964). Como todas as dependências para determinar  $\hat{H}$  (na aproximação de Born-Oppenheimer) são satisfeitas por  $\rho(r)$ , a energia de um sistema eletrônico é calculada pela equação  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . Sendo  $E$  (CRAMER, 2013) visto na equação 3.2:

$$E = E_v[\rho] \quad (3.2)$$

O segundo teorema de HK estipula que a densidade eletrônica está de acordo com o princípio variacional. Assim, para qualquer densidade eletrônica aproximada,  $\tilde{\rho}(r)$ , maior ou diferente de zero,  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ , e  $N = \int \rho(r)d(r)$ , a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do estado fundamental (equação 3.3) (HOHENBERG; KHON, 1964):

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (3.3)$$

Os teoremas apresentados por HK determinam o estado fundamental de um sistema usando uma variável básica de apenas 3 dimensões, ao invés de uma função de onda com  $3N$  coordenadas como no método HF (YOUNG, 2004).

Apesar da grande relevância dos teoremas de HK, a DFT só passa a ter aplicação prática com as contribuições feitas por Kohn e Sham (KS) em 1965. Nas noções de KS, a densidade eletrônica de elétrons que não interagem (sistema referência) será igual à densidade eletrônica exata do estado fundamental de um sistema onde elétrons que interagem (sistema real), equação 3.4. Um potencial local efetivo,  $v_{ef}(r)$ , é atribuído ao Hamiltoniano do sistema de referência (KOHN; SHAM, 1965).

$$\rho_o(r) = \rho_s(r) = \sum_i^N 2 |\psi_i^{KS}(r)|^2 \quad (3.4)$$

Similar às equações do método HF, as equações de KS expressam a densidade eletrônica como uma combinação linear de funções de base. O determinante de Slater é atribuído para aproximar a função de onda,  $\Psi^{KS}$ , no estado fundamental do sistema em que os elétrons não interagem e os orbitais Kohn-Sham são obtidos pela equação de *Schrödinger* de um elétron (LEVINE, 2014).

A energia gerada por essa aproximação é dada pela equação 3.5, onde os funcionais de energia são divididos pelos componentes de energia cinética não interagente ( $T_s[\rho]$ ), a energia

de interação do elétron com o núcleo ( $E_{ne}[\rho]$ ), integrais de coulomb ( $J[\rho]$ ) e o termo de troca e correlação eletrônica ( $E_{XC}[\rho]$ ).

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.5)$$

O termo  $E_{XC}$  contabiliza a diferença entre a repulsão intereletrônica clássica e quântica, assim como a diferença de energia cinética entre o sistema hipotético sem interação de elétrons e o sistema real. A energia de troca e correlação,  $E_{XC}$ , é determinada por funções que aproximam seu valor. Entre as formas de se realizar esse cálculo, podemos citar a aproximação de densidade local (LDA), que se baseia apenas na densidade eletrônica  $\rho$  no ponto  $r$ . Um funcional desse tipo é o VWN. Quando o sistema inclui a polarização de spin, é dito aproximação de densidade spin local (LSDA), por exemplo, o funcional SVWN. Outra maneira é utilizar a aproximação de gradiente generalizado (GGA), que se diferencia das anteriores por considerar também o gradiente  $\nabla\rho(r)$ . Exemplos de funcionais dessa categoria são o PBE, BLYP e PW91. Outro modelo importante é o híbrido, que combina a parte exata da energia de troca calculada por HF com os funcionais DFT, exemplo, PBE0, B3LYP (YOUNG, 2004).

Atualmente, a DFT é amplamente utilizada no estudo da estrutura eletrônica, abrangendo diversas áreas da química, como química orgânica e inorgânica (GUEZANE-LAKOUD et al., 2024; RAFIK et al., 2024), ciência dos materiais (MAO et al., 2022; REHMAN et al., 2024), química de superfícies (LV et al., 2024), meio ambiente (JIANG; HU, 2024) e áreas afins.

### 3.2 Método SCF multiconfiguracional

Na DFT, a determinação do estado eletrônico é computada a partir de um único determinante contendo apenas uma função de configuração de estado (CSF). No entanto, em muitos cenários, são observados que as ligações químicas se estabelecem pelos estados excitados dos átomos envolvidos, para assim, alcançar a configuração eletrônica do estado fundamental da estrutura. Desse modo, um determinante único de Slater conduz a uma representação qualitativa pouco detalhada do sistema. Um dos casos em que essa afirmação se faz válida é na descrição de metais de transição (MT) (YOUNG, 2004; LEVINE, 2014).

Trazendo a discussão feita por Antonio Borin (2007), entende-se que há muitos estados eletrônicos de energias próximas nos MT, dificultando a análise computacional. Outra questão é a menor região de sobreposição da camada  $nd$  com o átomo a ser ligado vista nos MT, consequentemente, menor participação do orbital atômico  $d$  para a ligação química. Além disso,

quando a energia de excitação é positiva, a estrutura precisará gastar energia excitando o elétron da camada fechada  $(n + 1)s^2$  para a camada  $nd$  (BORIN, 2007).

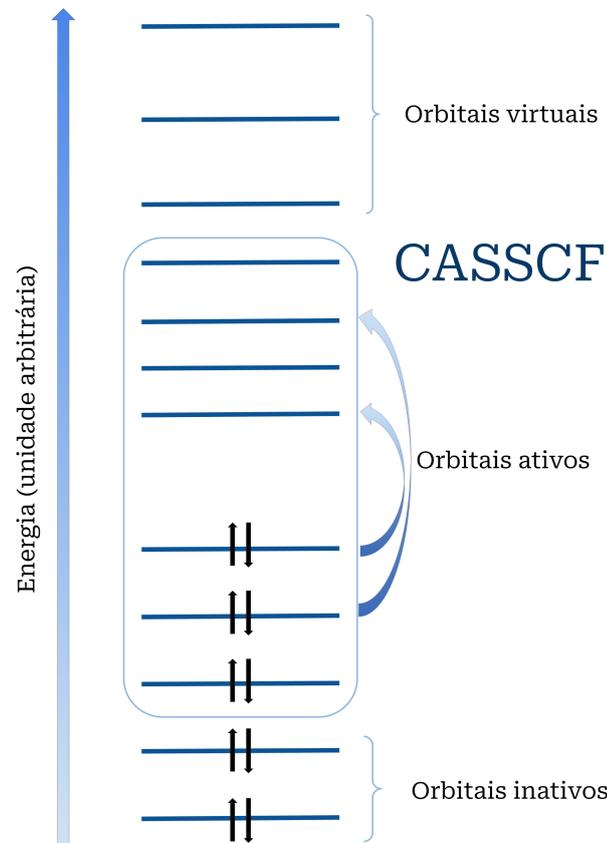
Com o intuito de trazer uma melhor representação desse sistema, uma função de onda com mais de uma configuração eletrônica é requerida. No método SCF multiconfiguracional (MCSCF, *multiconfigurational self-consistent field*) o sistema estudado é dado pela combinação linear de configurações. A finalidade desse processo é otimizar os orbitais moleculares e avaliar cada configuração eletrônica. A expressão de uma função de onda multiconfiguracional é dada pela equação 3.6:

$$\Psi = \sum_I^M c_I \Phi_I = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3 + \dots + c_M \Phi_M \quad (3.6)$$

onde a soma é feita em todas as  $M$  possíveis configurações  $\Phi_I$  e  $c_I$  é seu coeficiente. A obtenção da energia eletrônica parte da variação dos coeficientes de expansão  $c_I$  e da forma dos orbitais moleculares  $\phi_i$ , obedecendo à normalização da função de onda  $\sum_I c_I^2 = 1$  e à ortonormalidade dos orbitais moleculares  $\langle \phi_i | \phi_u \rangle = \delta_{iu}$  (BORIN, 2007; LEVINE, 2014).

O método CASSCF (*Complete Active Space SCF*) é um dos métodos que se baseia nos fundamentos vistos para a função de onda MCSCF. Nesta aproximação, a combinação linear dos CSFs contabiliza todos os arranjos de configurações possíveis para os elétrons e orbitais definidos no espaço ativo (YONG, 2004). A escolha correta do espaço ativo é um ponto crucial para um bom resultado, trazendo grandes desafios aos que utilizam o método. Então, os orbitais do sistema são classificados a depender da sua contribuição e dependência para processos químicos como a quebra e formação de ligações químicas. Os orbitais de caroço não são otimizados, pois assumem aspectos atômicos. Os inativos passam por otimizações com o intuito de obter um melhor resultado, mas não participam dos fenômenos citados. Nos orbitais ativos, onde os processos químicos ocorrem, podendo estar ou não ocupados, sua otimização também é realizada. A última classe de orbitais são os virtuais que permaneceram desocupados durante todo o cálculo (BORIN, 2007).

O sistema hipotético representado na figura 1 mostra três das quatro classes de orbitais citadas e recebe a notação de CAS(6,7), sendo 6 o número de elétrons ativos que estão envolvidos no processo e 7 o número de orbitais ativos. Vale ressaltar que os 6 elétrons podem ser excitados para qualquer um dos orbitais dentro do espaço ativo, gerando todas as configurações de estado possíveis.

**Figura 1** – Representação dos orbitais e excitações do CASSCF.

Fonte: Autoria própria, 2024.

Para uma análise precisa, os orbitais de valência precisam ser considerados no espaço ativo. No entanto, a quantidade de orbitais ativos pode se tornar um problema, como visto na Eq. 3.7, que será explicada adiante. A fórmula de Weyl-Robinson é empregada para determinar o número de configurações que um dado espaço ativo pode gerar:

$$N_{CAS} = \frac{2S + 1}{n + 1} \binom{n + 1}{N/2 - S} \binom{n + 1}{N/2 + S + 1} \quad (3.7)$$

onde  $n$  representa o número de orbitais ativos,  $N$  é o número de elétrons no espaço ativo e o  $S$  o spin total. A equação 3.7 mostra que a quantidade de orbitais ativos é um limitante para a viabilidade do cálculo, visto que um maior valor de  $n$  aumenta  $N_{CAS}$ . Assim, em altos valores de  $N_{CAS}$ , a solução do CASSCF pode se tornar impraticável até mesmo com as mais recentes técnicas computacionais. Uma estratégia para reduzir o  $N_{CAS}$  é atribuir a simetria de grupo pontual aos parâmetros do cálculo (BORIN, 2007; LEVINE, 2014).

### 3.3 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

Desenvolvida por Bader em 1991, a QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) contribui significativamente para a análise quântica computacional de estruturas eletrônicas utilizando suas densidades eletrônicas totais,  $\rho$ . O foco principal da QTAIM é explorar e interpretar a topologia de toda a superfície gerada por  $\rho$  para prever as propriedades de sólidos e moléculas, incluindo as naturezas das suas ligações químicas (BADER, 1991).

Com intuito de extrair as informações da análise topológica do sistema, a primeira derivada de  $\rho$  é aplicada para definir o vetor gradiente,  $\nabla\rho$ , responsável por determinar os pontos críticos (CP, *Critical points*) quando nulo. Cada CP fornece características de regiões na superfície da densidade e são qualificados pela curvatura local obtida pelos autovalores ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ) da matriz Hessiana (3x3) de  $\rho$ . O CP mais relevante para compreender as propriedades das ligações químicas é o BCP (*Bond Critical Point*). O BCP define alguns objetos topológicos, como a trajetória de ligação (BP - *Bond Path*), referente ao par de trajetórias de  $\nabla\rho$  partindo do mesmo BCP e indo até núcleos atômicos distintos, e as *superfícies interatômicas* (IAS), que limitam as fronteiras da densidade eletrônica, separando-a em subsistemas pela condição de fluxo nulo. Na QTAIM, uma ligação é detectada quando dois átomos se conectam através de uma IAS e uma BP (RODRIGUEZ; CORTÉS-GUZMÁN; ANDERSON, 2022).

Os autovalores de um BCP levam a discussões mais detalhadas sobre a ligação química. Por exemplo, a elipcidade,  $\epsilon$ , que avalia a distribuição da densidade em um plano perpendicular ao BP. Assim, é possível prever a conjugação sigma, covalente ou  $\pi$  da ligação. Sua relação é encontrada pela equação 3.8:

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (3.8)$$

Quando  $\lambda_1 = \lambda_2$ , a ligação assume um formato mais próximo de um cilindro, guiando a uma ligação simples ou covalente. Enquanto que um  $\epsilon > 0$  indica o caráter de uma ligação  $\pi$ , típico de uma ligação dupla (ALSBERG; MARCHAND-GENESTE; KING, 2000; OLIVEIRA; ARAÚJO; RAMOS, 2010).

Outro descritor importante é o laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho$ , dado pela soma dos autovalores da matriz Hessiana diagonalizada, a mesma que tipifica os CPs. A interpretação de  $\nabla^2\rho$  sugere o caráter da ligação. Quando  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ , associa-se à covalência, onde a densidade eletrônica está concentrada na ligação. Para  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ , uma ligação iônica é esperada devido à indicação de depleção de carga. Se  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  estiver muito próximo de zero, é

notada uma interação polar (equação 3.9).

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \quad (3.9)$$

A partir do laplaciano, é possível determinar a densidade da energia cinética,  $G_{BCP}$ , e a densidade da energia potencial,  $V_{BCP}$ , utilizando o teorema virial (RODRIGUEZ; CORTÉS-GUZMÁN; ANDERSON, 2022). A soma das energias cinética e potencial dará a energia total da densidade eletrônica no BCP,  $H_{BCP}$ . Quando  $H_{BCP} > 0$ , é notado um perfil iônico da ligação, ao passo que  $H_{BCP} < 0$  indica uma interação covalente (CREMER; KRAKA, 1984).

### 3.4 Modelo de Recobrimento e descritores OP/TOP

As propriedades de recobrimento (OP) foram originadas com base no trabalho de Malta, Batista e Carlos (2002) a partir da investigação de ligações Ln-L em compostos lantanídeos. Neste estudo, foram introduzidos os conceitos de polarizabilidade de recobrimento e valência iônica específica. Uma escala ordinal para representar o caráter covalente das ligações químicas também foi proposta. Esses conceitos encontraram aplicação em diversos sistemas, incluindo materiais no estado sólido, moléculas diatômicas e compostos de coordenação (LONGO; MALTA; MOURA JR, 2010, 2011)(MOURA JR et al., 2015)(MOURA JR et al., 2016).

A análise do recobrimento foi ampliada para o modelo OP, levando ao desenvolvimento de descritores que proporcionam uma compreensão mais aprofundada das ligações químicas. Entre os descritores apresentados, tem-se a densidade de recobrimento,  $\rho_{OP}(\vec{r})$ ; a repulsão de Coulomb de recobrimento,  $J_{OP}$ ; e a polarizabilidade de recobrimento,  $\alpha_{OP}$  (MOURA JR et al., 2020). O modelo OP continuou a ser aprimorado ao agregar em seu conjunto de descritores a topologia da densidade de recobrimento, tornando-se, assim, o método OP/TOP (Overlap Properties/Topology of Overlap Density). As informações topológicas acrescentadas são responsáveis por fornecer detalhes sobre o formato de  $\rho_{OP}(\vec{r})$  pela análise em seu ponto crítico, OCP (*Overlap Critical Point*). Os descritores introduzidos foram a densidade de recobrimento no OCP ( $\rho_{OCP}$ ) e seu Laplaciano ( $\nabla^2\rho_{OCP}$ ) (SANTOS JR et al., 2023). A literatura já dispõe de um estudo feito em ligações de tiofenóis meta- e para-substituídos, realizado com o modelo OP/TOP. (BARBOSA et al., 2024). Além da topologia no recobrimento, o modelo adotou a análise de funções de onda do tipo MCSCF pela decomposição dos OMCs (LEHTOLA; JÓNSSON, 2013; PIPEK; MEZEY, 1989) (SANTOS JR; MOURA JR, 2023).

As equações fundamentais para os descritores do método OP/TOP serão apresentadas na discussão a seguir, como são mostradas pelos autores Santos Jr e Moura Jr (2023). A densidade eletrônica total em um ponto  $\vec{r}$  no espaço é calculada a partir da Eq. 3.10 quando se tem um único determinante  $|\varphi\rangle$  Hartree-Fock (HF) ou DFT:

$$\rho_{mol}(\vec{r}) = \sum_l^M n_l \sum_i^m \sum_j^m c_{li} c_{lj} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (3.10)$$

onde  $l$  varia sobre todos os orbitais mMoleculares (OMs), sendo estes componentes espaciais dos spin-orbitais representados por  $M$ . A ocupação do OM é dada por  $n_l$ , o número de orbitais atômicos (OAs) é representado por  $m$ ,  $c_i$  são os coeficientes de expansão dos OAs pela combinação linear dos orbitais atômicos (CLOA), por fim,  $\phi_i$  e  $\phi_j$  são as funções primitivas ou contraídas que descrevem os OAs (MOURA JR; SANTOS JR, 2023).

Tomando uma situação em que se deseja avaliar as propriedades da ligação A-B de uma dada molécula -R-A-B-R'-, onde R e R' são os demais fragmentos de sua estrutura, podemos decompor a equação 3.10 em contribuições de um centro e de dois centros. Para isto, o segundo e terceiro somatório envolvendo  $i$  e  $j$  em  $\rho_{mol}(\vec{r})$  são reescritos da seguinte forma (equação 3.11):

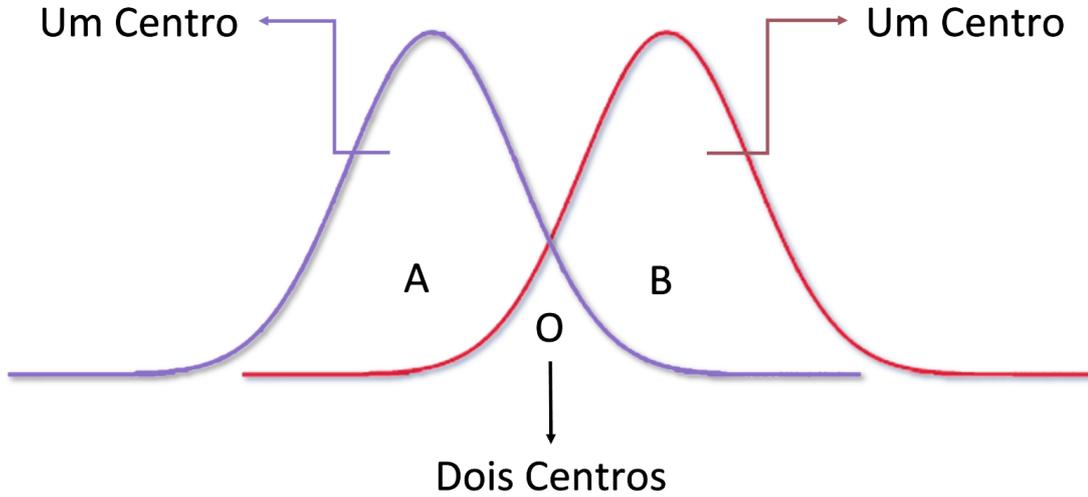
$$\rho_{mol}(\vec{r}) = \sum_l^M n_l (\rho_{OM_{AA}}^l(\vec{r}) + 2\rho_{OM_{AB}}^l(\vec{r}) + \rho_{OM_{BB}}^l(\vec{r}) + \rho_{OM_{AR}}^l(\vec{r}) + \rho_{OM_{BR}}^l(\vec{r})) \quad (3.11)$$

assim,  $\rho_{OM_{AA}}^l(\vec{r})$  e  $\rho_{OM_{BB}}^l(\vec{r})$  são os termos relativos às contribuições de um-centro (com  $i \in A$  e  $j \in A$ , idem para  $B$ ), e  $\rho_{OM_{AB}}^l(\vec{r})$  é o termo dos dois centros (região do recobrimento) (com  $i \in A$  e  $j \in B$ ) das contribuições dos OMs para a densidade eletrônica total. As contribuições provenientes de R e R' são contabilizadas pelos termos  $\rho_{OM_{AR}}^l(\vec{r})$  e  $\rho_{OM_{BR}}^l(\vec{r})$ , nestes termos também há contribuições de um e dois centros. O interesse do método OP/TOP se concentra nas contribuições de dois centros feitas pela ligação A-B (com  $i \in A$  e  $j \in B$ ), dessa forma, a densidade de recobrimento é dada por um único determinante (equação 3.12):

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = 2 \sum_l^M n_l \sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^m c_{li} c_{lj} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (3.12)$$

Um esquema simples para visualizar as regiões com contribuição de um e dois centros está contido na figura 2. A função de cor roxa representa o átomo A e a função verde de o átomo B. A região O onde as funções se sobrepõem possui as contribuições de A e B, ou seja, dois centros. Essa porção é chamada de recobrimento, alvo do método OP/TOP (SANTOS JR et al., 2023).

**Figura 2** – Representação das funções de dois átomos A e B ligados. O é a região do recobrimento onde estão contidas as informações da ligação.



Fonte: Autoria própria, 2024.

A equação 3.3 apresenta valores negativos e positivos separados por nós próximos às posições dos átomos. Notou-se que os lóbulos negativos se referiam às regiões fora da ligação e os positivos dentro da ligação (SANTOS JR et al., 2023). Como o intuito do método OP/TOP é analisar as contribuições dos átomos para a ligação química, o  $\rho_{OP}(\vec{r})$  é aproximado contabilizando apenas a porção construtiva do recobrimento. A equação para  $\rho_{OP}(\vec{r})$  assumindo os valores positivos pode ser vista a seguir (equação 3.13):

$$\rho_{OP}(\vec{r}) = 2 \sum_l^M n_l \sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^m c_{li} c_{lj} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (3.13)$$

onde  $\vec{r} \in \{\vec{r} | \rho_{OP}(\vec{r}) > 0\}$

Uma outra maneira de calcular as propriedades de recobrimento do método OP/TOP é utilizar funções de onda do tipo MCSCF. Neste caso, a equação para a densidade de recobrimento,  $\rho_{OP}(\vec{r})$ , parte da expansão da interação de configuração (CI) da função de onda. Assim, o cálculo de  $\rho_{OP}(\vec{r})$  é feito por (equação 3.14):

$$\rho_{OP}(\vec{r}) = 2 \sum_k^{\text{CSFs}} \mathbf{C}_k^2 \sum_l^{M_k} n_l \sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^m c_{li} c_{lj} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (3.14)$$

sendo  $\mathbf{C}_k$  o termo referente aos coeficientes de expansão CI para  $k$  CSFs,  $n_l$  diz a ocupação de  $l$  MOs, com  $l$  percorrendo todos os orbitais moleculares,  $M_k$ . Já  $\phi_i$  e  $\phi_j$  são os orbitais atômicos na posição  $\vec{r}$  sendo  $c_i$  e  $c_j$  seus coeficientes (MOURA JR; SANTOS JR, 2023).

Este modelo descreve as ligações químicas a partir de descritores que serão discutidos nas subseções a seguir.

#### 3.4.1 Densidade de recobrimento, $\rho_{OP}$

O foco do modelo OP/TOP são as contribuições eletrônicas existentes na valência dos átomos que participam da ligação química. A aproximação utilizada pelo método quantifica a densidade eletrônica no recobrimento e permite analisar as características dessa região. Logo, a densidade de recobrimento,  $\rho_{OP}$ , é interpretada como a densidade eletrônica compartilhada entre os átomos na ligação estudada (SANTOS JR et al., 2023).

Quando as propriedades de recobrimento são calculadas a partir de uma função de onda que descreve apenas o estado fundamental, como no DFT,  $\rho_{OP}$  é obtido a partir da integração direta da equação 3.13 que descreve  $\rho_{OP}(\vec{r})$ . Para uma função de onda multiconfiguracional, a computação de  $\rho_{OP}$  é feita da mesma forma, no entanto, utilizando a equação 3.14. Em ambos os casos, a densidade de recobrimento é generalizada como na equação 3.15.

$$\rho_{OP} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{OP}(\vec{r}) dv \approx \sum_{\text{3D grid}} \rho_{OP}(\vec{r}) \Delta V \quad (3.15)$$

com  $dv$  e  $\Delta V$  sendo os elementos de volume.

#### 3.4.2 Repulsão de Coulomb intra-recobrimento, $J_{OP}^{intra}$

A repulsão de Coulomb intra-recobrimento,  $J_{OP}^{intra}$ , se baseia na Lei de Coulomb, a qual mede a força eletrostática que uma partícula carregada exerce sobre outra partícula carregada (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2023). No método OP/TOP, a repulsão é calculada entre duas densidades de recobrimento. Quando a densidade de recobrimento é a mesma, ou seja, o  $\rho_{OP}$  pertencente a uma dada ligação é repelido por ele mesmo, a repulsão de Coulomb calculada é dita intra-recobrimento,  $J_{OP}^{intra}$  (MOURA JR e SANTOS JR, 2023).

Assim, são atribuídas duas densidades de recobrimento,  $\rho_{OP}(\vec{r}_1)$  e  $\rho_{OP}(\vec{r}_2)$ , para obtenção do  $J_{OP}^{intra}$ . Cada densidade  $\rho_{OP}$  está em função de seu respectivo  $\vec{r}$ , por sua vez, escrito em coordenadas cartesianas (x, y, z). Ao final, o somatório é feito em um espaço 6D formado por  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ , dado pela equação 3.16:

$$J_{OP}^{intra} = \int \rho_{OP}(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \rho_{OP}(\vec{r}_2) dr_1 dr_2 \quad (3.16)$$

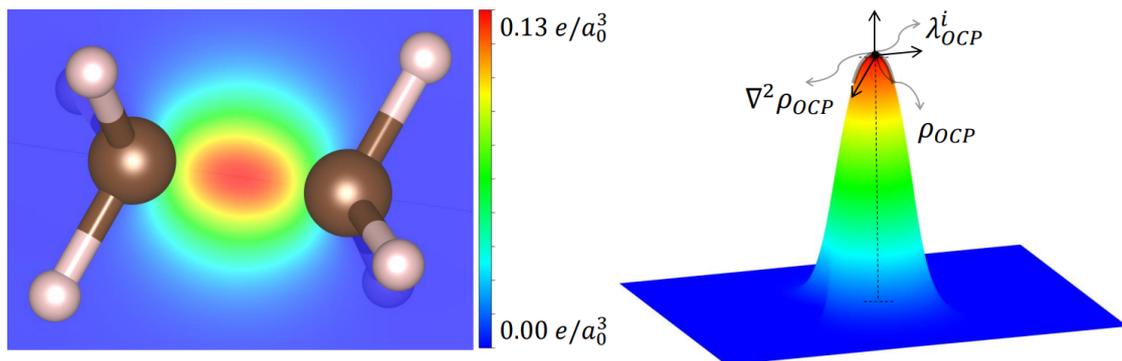
o termo  $r_{12}$  representa a distância entre os pontos  $r_1$  e  $r_2$  das densidades de recobrimento  $\rho_{OP}(\vec{r}_1)$  e  $\rho_{OP}(\vec{r}_2)$ , enquanto  $dr_1$  e  $dr_2$  são os elementos de volume.

Relações entre  $\rho_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$  já foram observadas, guiando certas tendências desses descritores. Quando altos valores de  $\rho_{OP}$  se encontram concentrados em pequenas regiões da ligação, geralmente, o  $J_{OP}^{intra}$  também resulta em valores altos. Tal afirmação se faz coerente devido ao caráter rico em elétrons que uma ligação com alto valor de  $\rho_{OP}$  costuma assumir (MOURA JR; SANTOS JR, 2023).

### 3.4.3 Descritores topológicos $\rho_{OCP}$ e $\nabla^2\rho_{OCP}$

A análise topológica da densidade de recobrimento proporciona uma melhor compreensão do  $\rho_{OP}(\vec{r})$ . Os descritores topológicos estão associados aos pontos críticos de recobrimento (OCP) e podem ser observados nos mapas da densidade de recobrimento para a ligação C-C da molécula  $C_2H_6$ , conforme ilustrado na figura 3.

**Figura 3** – Mapas da densidade de recobrimento para a ligação C-C da molécula  $C_2H_6$ . A imagem à esquerda é uma representação em 2D do mapa e, à direita, o mapa representado em 3D.



Fonte: SANTOS JR et al., 2023.

Como é possível verificar no mapa 3D da figura 3, os OCPs estão posicionados,  $\vec{r}_{OCP}$ , em máximos globais encontrados nas densidades de recobrimento. Em ligações simples, a densidade de recobrimento possui um único OCP, ao passo que ligações duplas apresentam dois OCPs. Cada um dos OCPs encontrados é caracterizado por três curvaturas negativas,  $\lambda_{OCP}$ . A computação dos três valores de  $\lambda_{OCP}$  é feita utilizando a matriz Hessiana (SANTOS JR; MOURA JR, 2024) (equação 3.17):

$$\mathbf{H}_{\rho_{OP}}^{OCP} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho_{OCP}}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho_{OCP}}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho_{OCP}}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho_{OCP}}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho_{OCP}}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho_{OCP}}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho_{OCP}}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho_{OCP}}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho_{OCP}}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

De modo a obter seus autovetores, a matriz  $\mathbf{H}_{\rho_{OP}}^{OCP}$  é diagonalizada e expressa como visto na equação 3.18 a seguir:

$$\mathbf{H}_{\rho_{OP}}^{OCP} = \mathbf{P}\mathbf{\Lambda}^{OCP}\mathbf{P}^{-1} \quad (3.18)$$

sendo cada coluna da matriz quadrada 3x3  $\mathbf{P}$  correspondente a um autovetor de  $\mathbf{H}_{\rho_{OP}}^{OCP}$ .  $\mathbf{\Lambda}^{OCP}$  é a matriz diagonal onde seus elementos diagonais são os autovalores,  $\Lambda_{ii}^{OCP} = \lambda_i$ . Ao fim, é possível determinar o laplaciano da densidade de recobrimento no OCP pela relação da equação 3.19.

$$\nabla^2 \rho_{OCP} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (3.19)$$

Os descritores topológicos  $\rho_{OCP}$  e  $\nabla^2 \rho_{OCP}$  irão fornecer noções sobre o aspecto da forma de  $\rho_{OP}(\vec{r})$ , como mencionado anteriormente. Quanto mais concentrada a densidade de recobrimento estiver, um valor mais negativo de  $\nabla^2 \rho_{OCP}$  será observado, acompanhado de um maior valor de  $\rho_{OCP}$ . Isso significa dizer que haverá uma região da ligação comportando a maior parte da densidade. Por outro lado, quando a densidade estiver espalhada pela ligação, valores menos negativos de  $\nabla^2 \rho_{OCP}$  e menores valores de  $\rho_{OCP}$  serão percebidos (SANTOS JR; MOURA JR, 2024).

### 3.5 Chemical Bond Overlap Software

O ChemBOS (*Chemical Bond Overlap Software*) é o programa encarregado de fazer toda a resolução matemática necessária do modelo OP/TOP. É por meio do ChemBOS que são calculados os descritores abordados na seção anterior. Para isto, são requeridos dados da molécula como os coeficientes de orbitais moleculares, ocupação da função de onda, geometria, conjunto de bases, entre outros. Todas essas informações ficam contidas em cálculos de química quântica computados externamente ao programa, tornando essa etapa prévia indispensável. Atualmente, o programa é habilitado a fazer leituras dos resultados de cálculos do tipo DFT e CASSCF. O ChemBOS recebe essas informações por meio do arquivo ".bos" preparado através de scripts em Python disponíveis junto ao programa. Esses scripts e ferramentas de tradução interpretam os arquivos de saída obtidos pelos programas ORCA (NEESE, 2022), Gaussian (FRISCH et al., 2016) e GAMESS (SCHMIDT et al., 1993), sendo o ORCA (NEESE, 2022) recomendado principalmente por ser o único entre as três fontes a ter compatibilidade da função de onda CASSCF no ChemBOS (MOURA JR et al., 2024).

Entre as diversas funcionalidades do ChemBOS, pode-se citar a sua capacidade de realizar análises dos perfis de densidade eletrônica em ligações químicas, gerar mapas de densidade de recobrimento, avaliar a repulsão de Coulomb nas regiões de recobrimento, fazer o cálculo numérico da densidade de recobrimento (MOURA JR et al., 2024). O ChemBOS já foi utilizado para o estudo das propriedades das ligações químicas em sistemas orgânicos de trifenóis (BARBOSA, 2024), efeito trans em complexos de Pt(II) (SANTOS JR, 2024), energias de excitação nos orbitais 4f de lantanídeos trivalentes em pares (NETO; MOURA JR, 2020), ligações de hidrogênio envolvendo dímeros e heterodímeros formados com água (SANTOS, 2023), entre outros sistemas.

### 3.6 Python na química

A linguagem de programação transformou significativamente a maneira como se realiza pesquisa científica, otimizando processos e aumentando sua eficiência. Tarefas como formatação e conversão de arquivos, elaboração de relatórios, pesquisa e tratamento de dados são rapidamente executadas com o uso de ferramentas desenvolvidas por meio de códigos (RYZHKOV, F. V.; RYZHKOVA, Y. E.; ELINSON, 2024). A comunidade de químicos, especialmente os químicos computacionais, tem aderido ao uso de linguagens de programação como C/C++ (RITCHIE, 1978; STROUSTRUP, 1996), Java (GOSLING, 2000), FORTRAN (BACKUS; HEISING, 1964) e Python (ROSSUM, 1995), sendo a escolha de cada linguagem orientada pelos objetivos específicos de cada pesquisador. Além disso, essas linguagens também são fundamentais para o desenvolvimento de softwares que atendem às necessidades da área química, permitindo a criação de ferramentas personalizadas para educação, simulações, análises e modelagens (MACRAE et al., 2020; KEITH-LUCAS, 2000).

Dentre essas linguagens, o Python se destaca por sua versatilidade nas rotinas de trabalho e sua sintaxe simples e acessível. Python é uma linguagem interpretada, com tipagem dinâmica e com dados de alto nível, o que permite a realização de operações complexas (ROSSUM, 1995). Para os químicos, o Python é amplamente utilizado tanto no ensino quanto na pesquisa, com exemplos que vão desde a simulação de amostragem (DICKSON-KARN; OROSZ, 2021) até o ensino de *Machine Learning* (LAFUENTE et al., 2024).

O Python oferece uma ampla gama de bibliotecas que permitem aos químicos atender a diversas demandas, como a manipulação de dados com Pandas, a criação de gráficos com Matplotlib, o carregamento e manipulação de biomoléculas com BioPandas e BioPython, e a

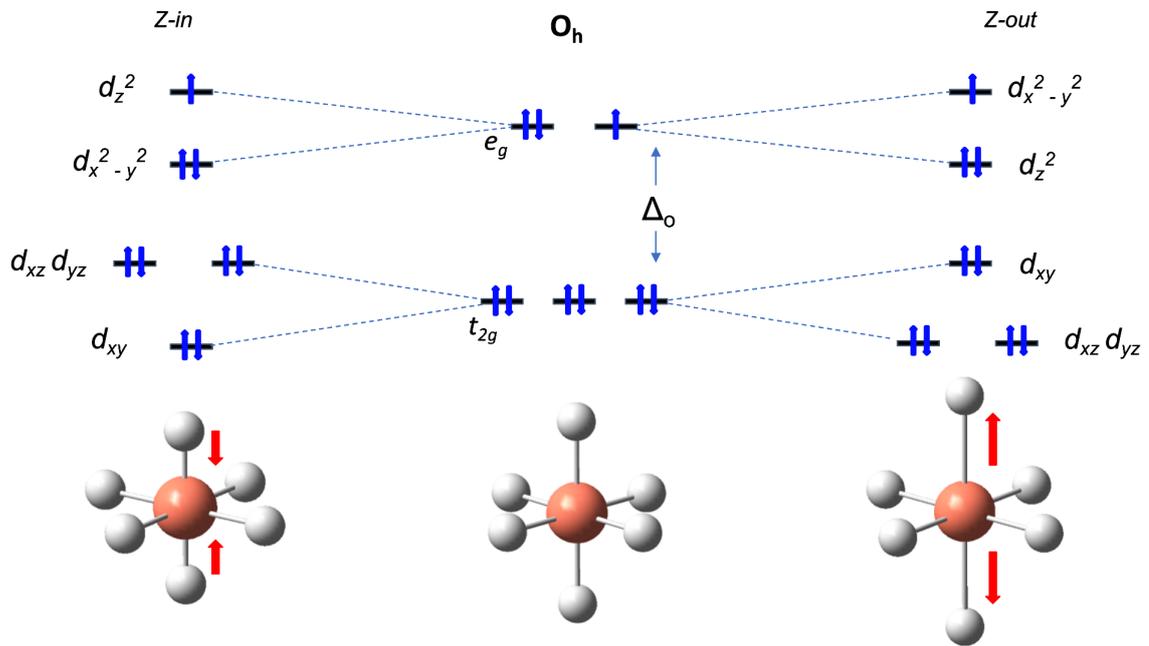
análise estatística com Pingouin, entre outras. Uma biblioteca de destaque é o Plotly, projetada especificamente para a criação e manipulação de gráficos interativos. Bastante utilizada em diferentes contextos, o Plotly tem ganhado espaço na química, sendo aplicado no ensino de físico-química (LOMBADO, 2024), na visualização de propriedades de sólidos periódicos (BEATA; PEREGO; CIVALLERI, 2019), e na análise topológica de sistemas periódicos e não periódicos (SILVA, J. F. et al., 2023).

### 3.7 Efeito Jahn-Teller

O efeito Jahn-Teller (EJT) é um fenômeno físico-químico inicialmente abordado pelos físicos L. Landau e E. Teller nos anos 30. No trabalho, foi observada a instabilidade de sistemas moleculares em estados eletronicamente degenerados devido a interseções de superfícies de potencial. Em seguida, E. Teller prosseguiu com o estudo do efeito ao lado de H. A. Jahn, trazendo discussões mais detalhadas de sua teoria (JAHN; TELLER, 1937). O EJT afirma que, em sistemas poliatômicos que possuem estados eletrônicos degenerados, a geometria de alta simetria do sistema em sua configuração fundamental será instável, levando a uma distorção geométrica de modo a quebrar a degenerescência. Duas consequências desta alteração de geometria é a redução da simetria e o abaixamento da energia do sistema (BERSUKER, 2006).

Sabendo que o EJT provoca distorções na geometria de sistemas não lineares visando a quebra de degenerescência, a figura 4 mostra as possibilidades de distorção tetragonal usando um complexo octaedro de configuração  $d^9$  como exemplo. Ao centro, têm-se os orbitais de simetria  $e_g$  e  $t_{2g}$  de um complexo  $O_h$ , ou seja, complexo altamente simétrico, com as 6 ligações metal-ligante possuindo mesma distância. No EJT, observam-se duas situações de distorção: as ligações são alongadas em um dos eixos de ligação da molécula (*Z-out*) ou encurtadas (*Z-in*). Na situação em que o ligante se distancia do centro metálico, as energias dos orbitais de simetria  $e_g(d_{z^2})$  e  $t_{2g}(d_{xz}, d_{yz})$  são reduzidas e os orbitais  $e_g(d_{x^2-y^2})$  e  $t_{2g}(d_{xy})$  se tornam mais energéticos ao serem comparados com suas energias antes da distorção. Já para a situação em que os ligantes contidos no eixo distorcido se aproximam do centro metálico, o inverso é observado: os orbitais de simetria  $e_g(d_{z^2})$  e  $t_{2g}(d_{xz}, d_{yz})$  têm energias maiores e os orbitais  $e_g(d_{x^2-y^2})$  e  $t_{2g}(d_{xy})$  apresentam energias menores. Após a distorção tetragonal no complexo, a simetria do complexo é reduzida, saindo do grupo pontual  $O_h$  para  $D_{4h}$  (WELLER, 2017).

**Figura 4** – Desdobramento tetragonal dos orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  de um complexo  $O_h$ .



Fonte: Autoria própria, 2024.

Com o maior entendimento de seu comportamento, o EJT evoluiu e se tornou uma ferramenta importante para compreender e solucionar problemas de molécula e cristais. O EJT começou a ser explorado e aplicado na espectroscopia, estereoquímica e transições de fase estruturais. A descoberta da supercondutividade de alta temperatura impulsionou o estudo do EJT, visto que foi influenciada pelo modelo de poláron deste efeito (MUSTRE DE LEON, 2023). Na ciência moderna, o EJT contribui para a explicação da magnetorresistência colossal (CMR), elucidando as mudanças estruturais e eletrônicas nos materiais com essa característica (DHAHRI, 2024). Além de suas aplicações na física do estado sólido, o JTE também influencia a reatividade química, particularmente em complexos de coordenação, afetando ligações e mecanismos (MAI, 2021). Outra importante aplicação é vista na análise de fulerenos e nanotubos, explicando distorções estruturais que afetam propriedades eletrônicas (NEMES, 2024), e no desenvolvimento de novos materiais eletrônicos, como semicondutores ajustáveis (LI et al., 2022).

A teoria formulada em 1937 é fundamental para a compreensão do EJT, no entanto, a modelagem teórica e computacional desse fenômeno continua a ser aprimorada. Isso ocorre por causa de características específicas em certos sistemas que geram peculiaridades na manifestação do EJT. Por exemplo, a presença do acoplamento vibroeletrônico torna inadequada a aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer. Nesse contexto, os estados eletrônicos degenerados

se acoplam às vibrações nucleares de forma não adiabática, exigindo técnicas quânticas mais avançadas para descrever com maior exatidão as interações entre os movimentos eletrônicos e nucleares. A DFT é empregada com sucesso no estudo de materiais com ausência do EJT, mas ao se tratar de situações com quebra de degenerescência, essa metodologia não se mostra suficiente para descrever sua estrutura eletrônica (BERSUKER, 2017).

Outra observação inerente ao EJT é o Pseudo-Jahn-Teller (PJT), que também conta com a influência do acoplamento vibrônico no fenômeno de distorção. No entanto, no PJT os níveis energéticos são não degenerados (geralmente o estado fundamental e excitado) com energias tão próximas ao ponto de serem considerados quase degenerados ou pseudodegenerados, o resultado disto é a instabilidade e quebra de simetria (XIA et al., 2024).

O Efeito Jahn-Teller Oculto (HJTE, *Hidden Jahn-Teller Effect*) ocorre quando uma distorção estrutural em um sistema poliatômico resulta de efeitos Jahn-Teller em estados excitados superiores, mesmo que não haja degeneração eletrônica aparente no estado fundamental. Isso pode acontecer quando a energia de estabilização do JTE é maior que o intervalo de energia para o estado fundamental, tornando a distorção não visível diretamente nesse estado. O HJTE se manifesta de duas formas: *i*) induzido pelo JTE em um estado excitado e *ii*) causado pelo PJTE, que mistura dois estados excitados. Ambos os tipos são confirmados por cálculos *ab initio* e desempenham um papel importante na compreensão das propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas (BERSUKER, 2009).

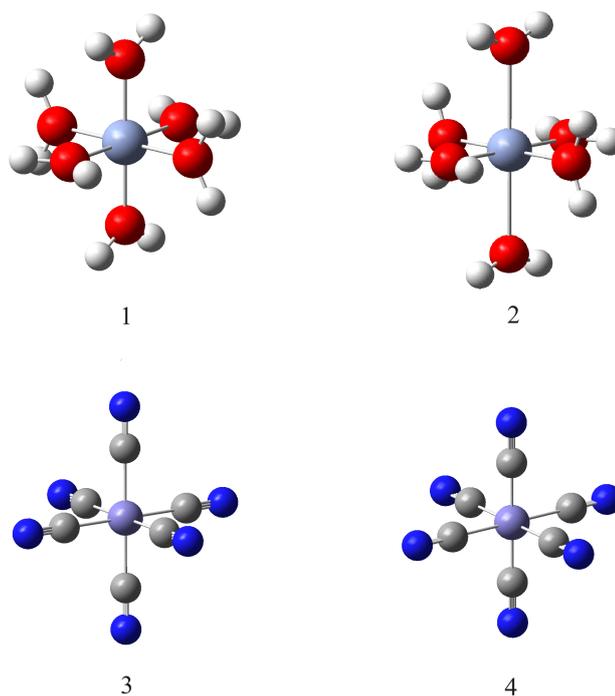
Um exemplo raro de distorção de JT que ainda gera dúvidas aos pesquisadores é a transição entre os complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Apesar de o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ter sua ligação levemente encurtada, a retrodoação presente na ligação Fe-C é menor do que a vista em  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Análises por difração de raio X, espectroscopia infravermelha (IR) e cálculos de teoria de campo ligante determinaram que as ligações metal-ligante no  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  são majoritariamente  $\sigma$  do que  $\pi$  (QUINTANO; MOURA; KRAKA, 2024).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Análise do efeito Jahn-Teller em ligações químicas pelo método de recobrimento e QTAIM

O efeito Jahn-Teller foi escolhido para ser avaliado neste trabalho, desse modo, foram selecionados os íons complexos da primeira série de transição, sendo estes Fe(II), Fe(III), Cr(II) e Cr(III). Para o sistema com ferro, o ligante hexacoordenado escolhido foi o cianeto ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) e para o cromo, a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) também com número de coordenação igual a 6. Assim, os desenhos do cátion hexaaquacromium(III),  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ , seu isômero hexaaquacromo(II),  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , e os ânions ferrocianeto,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , e ferricianeto,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , podem ser vistos na figura 5 gerada a partir do programa GaussView 6.0 (DENNINGTON, et al., 2016).

**Figura 5** – Desenhos dos íons complexos:  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  (1),  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  (2),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (3) e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (4).



**Fonte:** Autoria própria, 2023.

Os íons complexos 1 e 2 são de alto spin, onde o complexo 2 apresenta alongamento das ligações Cr–O devido à distorção de JT, enquanto os complexos hexacianeto ferroso e hexacianeto férrico, 3 e 4, são de baixo spin. O complexo 3 possui uma estrutura octaédrica regular e o complexo 4 apresenta uma leve distorção de Jahn-Teller encurtando a ligação com menor retrodoação Fe-ligante (QUITANO; MOURA JR; KRAKA, 2024).

Uma vez que o efeito Jahn-Teller promove alterações na geometria da molécula, a simetria foi um parâmetro de extrema importância a ser conservado. O uso da *keyword* "USESVM" nos arquivos.inp de todos os cálculos garantiu que essas geometrias não fossem alteradas. O grupo pontual de simetria para o hexaaquacromium(III) e hexaaquacromium(II) foi  $T_h$  e  $D_{2h}$ , respectivamente, devido à posição dos ligantes água em ambas as geometrias. Já nos complexos com ferro, o grupo pontual de simetria foi  $O_h$  para o ferrocianeto e  $D_{4h}$  para o ferricianeto.

Com o intuito de fazer a análise das ligações químicas dessas estruturas, os cálculos de otimização de geometria DFT e CASSCF são feitos.

#### 4.1.1 Otimização das estruturas

Após os desenhos gerados, cálculos de otimização de geometria foram realizados nos quatro íons complexos. A otimização foi feita utilizando o método DFT com o funcional híbrido B3LYP e as funções de base do tipo DEF2-TZVP. O programa responsável para o cálculo foi o ORCA na sua versão 5.0 (NEESE, 2022). As mesmas coordenadas obtidas para as moléculas neste passo foram utilizadas nas etapas seguintes do DFT e CASSCF de modo a garantir a equivalência de análises.

#### 4.1.2 Cálculo DFT

O cálculo DFT foi operado com a aproximação do potencial efetivo de caroço para o centro metálico. Essa aproximação é implícita no programa ORCA, o qual foi utilizado para a computação da função de onda. O nível teórico utilizado foi o funcional B3LYP e as funções de base do tipo DEF2-TZVP. Os cálculos trataram as funções de onda de todas as moléculas ao nível Hartree-Fock restrito para camada aberta (ROHF).

#### 4.1.3 Cálculo CASSCF

Os cálculos com o método CASSCF foram realizados com o espaço ativo mínimo para todos os complexos, onde foram incluídos os 5 orbitais 3d e seus elétrons: Fe(II) - CAS(6,5), Fe(III) - CAS(5,5), Cr(II) - CAS(4,5) e Cr(III) - CAS(3,5). As funções de base utilizadas com os auxiliares foram DEF2-TZVP DEF2/JK RI-JK. O palpite inicial para esses orbitais foi dado por recomendação do próprio programa ORCA, utilizando a *keyword* "PATOM". Outra *keyword* importante para a convergência do SCF foi o "CONV" no caso dos sistemas com Cr(II/III) e

"SLOWCONV" para as moléculas com Fe(II/III). O input para este cálculo está presente no apêndice A.

Alguns orbitais foram mal sugeridos pela funcionalidade do "PATOM" do ORCA, e a estratégia foi rotacionar os orbitais até garantir que os orbitais ativos desejados estivessem no domínio do espaço ativo. Os orbitais ativos escolhidos constam no apêndice B.

#### 4.1.4 Cálculo das propriedades de recobrimento utilizando o *ChemBOS*

Com as funções de onda obtidas para os sistemas a partir dos dois métodos anteriores, as análises das ligações químicas foram feitas, especialmente sua análise topológica. O programa ChemBOS foi usado para descrever as ligações com os descritores do método de recobrimento. Assim, calculou-se os descritores  $r$ ,  $\rho_{OP}$ ,  $J_{OP}^{intra}$ ,  $\rho_{OCP}$  e  $\nabla^2\rho_{OCP}$  armazenados no arquivo *.log*, onde  $r$  é a distância de ligação em Å;  $\rho_{OP}$  (em  $e$ ) se relaciona com o aumento de carga compartilhada entre os dois átomos da ligação;  $J_{OP}^{intra}$  é a repulsão de recobrimento de Coulomb que avalia a interação da densidade de carga da ligação estudada de frente a ela mesma dada em  $E_h$ ;  $\rho_{OCP}$  (em  $e/a_0^3$ ) e  $\nabla^2\rho_{OCP}$  (em  $e/a_0^5$ ) são descritores topológicos que fornecem a altura e curvatura da densidade de recobrimento (SANTOS-JR; 2023).

Por fim, com o arquivo.cub gerado no cálculo do ChemBOS, a visualização da densidade de recobrimento foi feita através do programa UCSF ChimeraX (GODDARD, Thomas D. et al., 2018; PETTERSEN, Eric F. et al., 2021; MENG, Elaine C. et al., 2023).

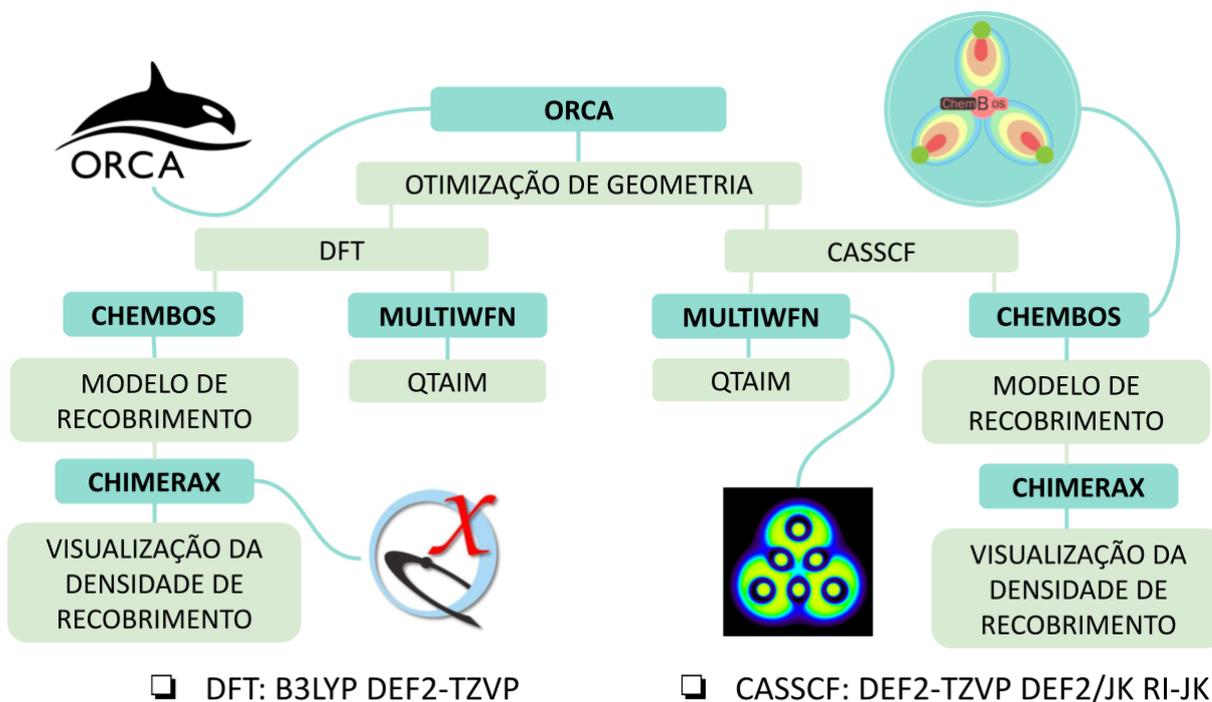
#### 4.1.5 Análise Topológica QTAIM

O programa MultiWFN (*Multifunctional Wavefunction Analyzer*)[14] foi utilizado para avaliar as ligações pelo método de análise de ligação química QTAIM. Os descritores encontrados para o método aplicado são o  $\rho_{BCP}$ ,  $H_{BCP}$  e  $\nabla^2\rho_{BCP}$ . Esses descritores de ligação representam, respectivamente, a densidade eletrônica compartilhada entre os dois átomos no ponto crítico da ligação (em  $e/a_0^3$ ); a energia total da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação, ou seja, a soma das energias cinéticas e potenciais nesse ponto (em  $E_h/a_0^3$ ); e o laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação (em  $e/a_0^5$ ).

#### 4.1.6 Resumo da metodologia aplicada para as análises das ligações químicas

O fluxograma presente na figura 6 foi montado com o intuito de trazer uma visão geral de todas as etapas realizadas para as análises de ligações químicas.

Figura 6 – Fluxograma da metodologia para análise da ligação química.



Fonte: Autoria própria, 2024.

## 4.2 Módulo de visualização densidade de recobrimento

A densidade de recobrimento é um aparato poderoso para elucidar a descrição da ligação química pelas propriedades de recobrimento. Com a visualização do mapa da densidade, é possível ter conhecimento de como a ligação química está distribuída entre os dois átomos e como os descritores dos métodos de recobrimento se comportam. O ChemBOS gera esses mapas e armazena seus dados em um arquivo de extensão *.cub* sendo visualizado em programas como o UCSF ChimeraX (GODDARD, Thomas D. et al., 2018; PETTERSEN, Eric F. et al., 2021; MENG, Elaine C. et al., 2023) e VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011).

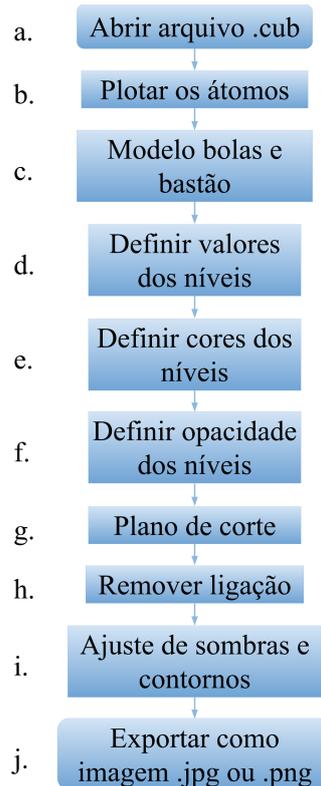
### 4.2.1 Densidade de recobrimento por UCSF ChimeraX e VESTA

Os arquivos *.cub* fazem parte do output gerado pelo ChemBOS após a análise de recobrimento. Nestes arquivos são armazenados os dados volumétricos referentes às densidades de recobrimento da análise realizada. No entanto, esses arquivos não podem ser lidos pelo ChemBOS para gerar a imagem do mapa de recobrimento, assim, outras plataformas de visualização são adotadas para essa avaliação. Atualmente, os usuários do ChemBOS costumam utilizar os programas de visualização 3D UCSF ChimeraX (GODDARD, Thomas D. et al.,

2018; PETERSEN, Eric F. et al., 2021; MENG, Elaine C. et al., 2023) e VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis* (MOMMA; IZUMI, 2011) para fazer a interpretação gráfica de seus resultados. Cada programa possui sua particularidade e requer passos específicos para que o mapa seja montado. De modo a avaliar o tempo, a forma e as etapas em que esses programas reproduzem as informações de densidade de recobrimento, o arquivo.cub obtido para o íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  foi utilizado como modelo.

O fluxograma presente na figura 7 mostra os passos necessários para o preparo do mapa da densidade de recobrimento pelo ChimeraX (GODDARD, Thomas D. et al., 2018; PETERSEN, Eric F. et al., 2021; MENG, Elaine C. et al., 2023). Ao fim do processo do fluxograma, é obtida uma imagem que retrata a densidade de recobrimento, permitindo uma boa leitura e interpretação das propriedades de recobrimento.

**Figura 7** – Fluxograma de etapas para construção do mapa de recobrimento pelo ChimeraX.



**Fonte:** Autoria própria, 2024.

As etapas de definição dos valores, cores e opacidade dos níveis da densidade volumétrica (Figura 7d, 7e e 7f) costumam ser as mais trabalhosas e demoradas, principalmente para atribuição dos valores. Isso ocorre devido à diferença nos valores das densidades de recobrimento calculadas para cada estrutura, o que pode resultar em valores distintos de densidade volumétrica. Por exemplo, em um sistema com 8 estruturas, cada ligação química analisada gerará

um conjunto específico de dados volumétricos, dependendo das propriedades daquela ligação. Ligações químicas com características semelhantes tendem a produzir dados volumétricos iguais ou muito próximos. No entanto, quando as ligações apresentam propriedades diferentes (o que é mais comum), a análise se torna mais complexa, pois é necessário atribuir um intervalo de valores que representem adequadamente todas as estruturas analisadas em conjunto.

#### 4.2.2 Overlap Density Viewer - ChemBOS

Para o aprimoramento das análises topológicas de recobrimento do ChemBOS, um módulo de visualização próprio do programa foi desenvolvido para a plotagem interativa em 3D das densidades de recobrimento.

A linguagem de programação escolhida para a criação do código foi a Python em sua versão 3.10.1 no ambiente de desenvolvimento integrado (IDE) PyCharm Community Edition 2020.2. Seu desenvolvimento teve auxílio das bibliotecas Numpy, responsável pelas manipulações matemáticas dos arrays e matrizes, e Plotly, biblioteca gráfica para Python que gera gráficos interativos de alta qualidade.

Foram recolhidos os dados volumétricos do arquivo .cub gerado no cálculo de análise topológica do ChemBOS proveniente desse estudo e de outros trabalhos do grupo de pesquisa como base de dados para teste dessa ferramenta.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Avaliação do Efeito Jahn Teller

Os cálculos DFT e CASSCF foram realizados com sucesso, gerando arquivos de saída de várias extensões. Um desses é o *.gbw* sendo de grande importância, pois é onde está armazenada a informação da função de onda, objetivo dessa etapa. Juntamente com o arquivo *.out*, o *.gbw* foi requerido para montar o arquivo *.bos* usado no método de recobrimento.

Assim, uma ligação axial e outra equatorial foram escolhidas para monitorar o efeito das distorções em cada complexo e observar o comportamento da densidade de recobrimento para a caracterização do EJT. O descritor  $J_{OP}^{intra}$  pode apresentar variações mesmo em ligações equivalentes devido ao método de integração numérica de Monte Carlo Adaptativo (MCA) utilizado pelo programa ChemBOS (SANTOS-JR; LIMA; MOURA JR, 2021).

A tabela 1 apresenta os valores encontrados para as análises utilizando o Método de Recobrimento e QTAIM feitas pela função de onda obtida por DFT para as moléculas de  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ .

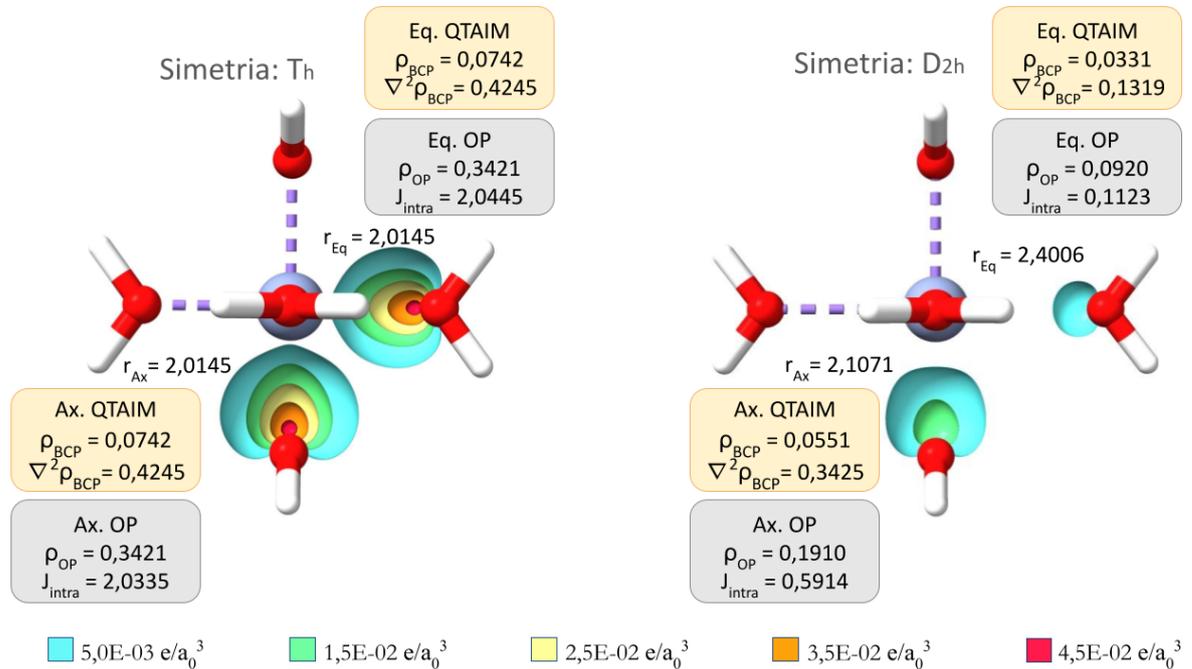
**Tabela 1** – Resultado das análises das ligações químicas Cr-O por DFT dos complexos  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ).

Sistema	$r$	$\rho_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho_{OCP}$	$\nabla^2\rho_{OCP}$	$\rho_{BCP}$	$H_{BCP}$	$\nabla^2\rho_{BCP}$
Cr(II) Ax	2,1071	0,1910	0,5914	0,0241	-0,2133	0,0551	0,0027	0,3425
Cr(II) Eq	2,4006	0,0920	0,1123	0,0109	-0,1308	0,0331	-0,0027	0,1319
Cr(III) Ax	2,0145	0,3421	2,0335	0,0483	-0,4788	0,0742	-0,0006	0,4245
Cr(III) Eq	2,0145	0,3421	2,0445	0,0483	-0,4788	0,0742	-0,0006	0,4245

Fonte: Autoria própria, 2024.

Avaliando os valores tabelados, ambas as ligações foram alongadas, resultando em um abaixamento nos valores de  $\rho_{OP}$ , no entanto, a ligação equatorial, a mais afetada pelo EJT, teve uma diferença de  $\rho_{OP}$  maior. O mesmo se observa no  $J_{OP}^{intra}$ , seus valores diminuem após a distorção, apresentando diferença mais acentuada na ligação com maior  $r$ . Esses números são refletidos no perfil da densidade de recobrimento visto na figura 8 (alguns descritores foram replicados da tabela para a figura de modo a facilitar a interpretação).

Nota-se que no complexo de simetria  $T_h$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ , a densidade de recobrimento estende-se por toda a ligação entre o Cr e O, tanto em posição axial quanto equatorial. Outra característica é sua concentração próxima ao átomo do ligante. Ao ocorrer a distorção do EJT

**Figura 8** – Densidade de recobrimento complexo Cr(III)/(II) - DFT.

Fonte: Autoria própria, 2024.

visto no complexo  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  de simetria  $D_{2h}$ , o perfil da densidade é alterado para ambas as ligações. Na ligação axial, há uma maior densidade de recobrimento e maior concentração dessa densidade próxima ao átomo O em comparação com a densidade de recobrimento na ligação equatorial. Isso indica a presença da distorção da geometria e a não equivalência entre a ligação axial e equatorial, como esperado.

Da mesma maneira, os valores dos descritores foram calculados com a função de onda extraída do cálculo CASSCF e estão dispostos na tabela 2.

**Tabela 2** – Resultado das análises das ligações químicas Cr-O por CASSCF dos complexos  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ).

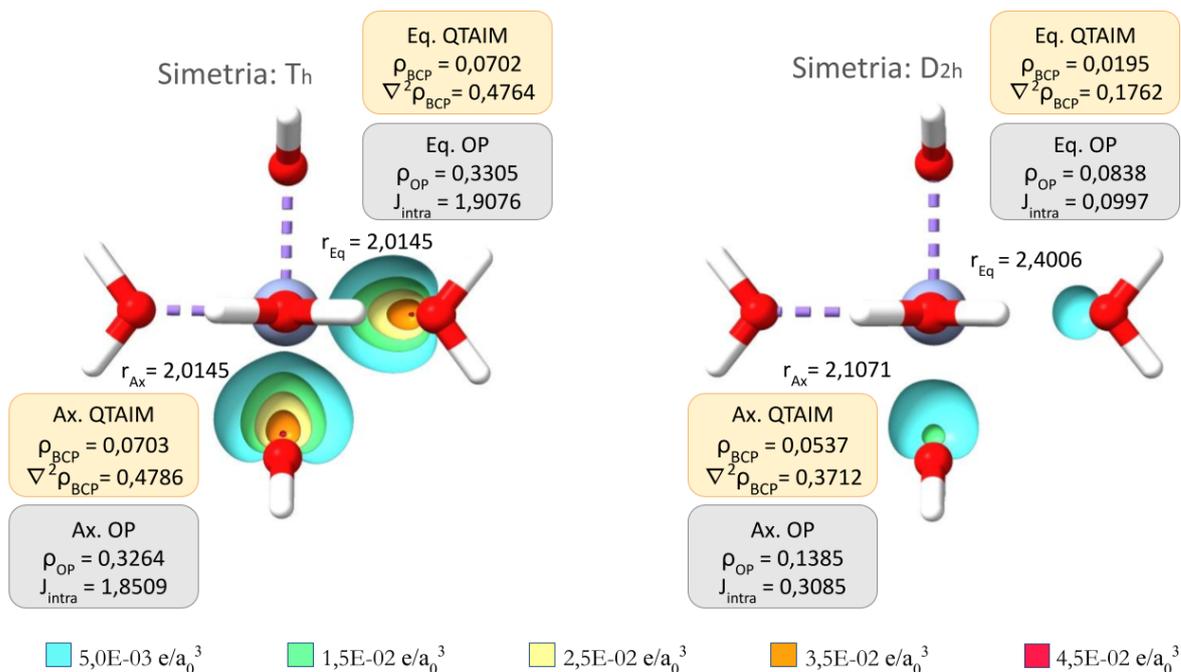
Sistema	$r$	$\rho_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho_{OCP}$	$\nabla^2\rho_{OCP}$	$\rho_{BCP}$	$H_{BCP}$	$\nabla^2\rho_{BCP}$
Cr(II) Ax	2,1071	0,1385	0,3085	0,0170	-0,1593	0,0537	0,0029	0,3712
Cr(II) Eq	2,4006	0,0838	0,0997	0,0098	-0,1013	0,0195	-0,0073	0,1762
Cr(III) Ax	2,0145	0,3264	1,8509	0,0457	-0,4457	0,0703	0,0014	0,4786
Cr(III) Eq	2,0145	0,3305	1,9076	0,0455	-0,4407	0,0702	0,0015	0,4764

Fonte: Autoria própria, 2024.

Com auxílio da visualização da densidade de recobrimento na figura 9, é possível notar as propriedades de recobrimento acompanhando a distorção de alongamento devido ao EJT. As

mesmas considerações levantadas para os descritores obtidos no DFT são vistas aqui: o aumento de  $r$  gera menores valores de  $\rho_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$ , assim como o perfil da densidade diminui, ficando maior e mais concentrado na ligação axial do que equatorial.

**Figura 9** – Densidade de recobrimento complexo Cr(III)/(II) - CASSCF.



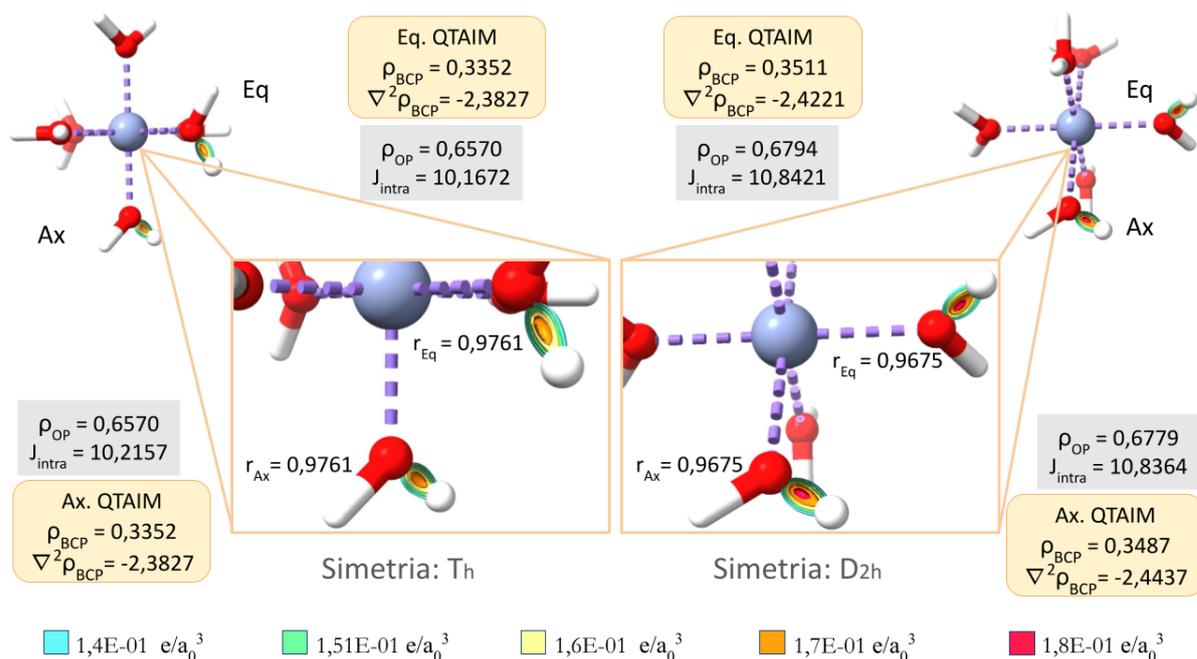
**Fonte:** Autoria própria, 2024.

A investigação das ligações internas ao ligante também se tornou parte do escopo do estudo. Assim, os cálculos do método de recobrimento e QAIM por DFT e CASSCF foram executados para as ligações de O-H dos mesmos ligantes avaliados na etapa anterior, considerando as distorções do EJT nos ligantes em posição equatorial e axial.

A tabela 3 contém os valores encontrados para os descritores representando a ligação O-H das moléculas de  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  obtidos por DFT. Em seguida, na figura 10, encontra-se a visualização da densidade de recobrimento.

**Tabela 3** – Resultado das análises das ligações químicas O-H por DFT dos complexos  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ).

Sistema	$r$	$\rho_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho_{OCP}$	$\nabla^2\rho_{OCP}$	$\rho_{BCP}$	$H_{BCP}$	$\nabla^2\rho_{BCP}$
Cr(II) Ax	0,9675	0,6779	10,8367	0,1848	-1,6073	0,3487	-0,6696	-2,4437
Cr(II) Eq	0,9675	0,6794	10,8421	0,1849	-1,6129	0,3511	-0,6680	-2,4221
Cr(III) Ax	0,9761	0,6570	10,2157	0,1774	-1,5061	0,3352	-0,6471	-2,3827
Cr(III) Eq	0,9761	0,6570	10,1672	0,1774	-1,5061	0,3352	-0,6471	-2,3827

**Figura 10** – Estudo da ligação do ligante para Cr(II)/(III) - DFT

Fonte: Autoria própria, 2024.

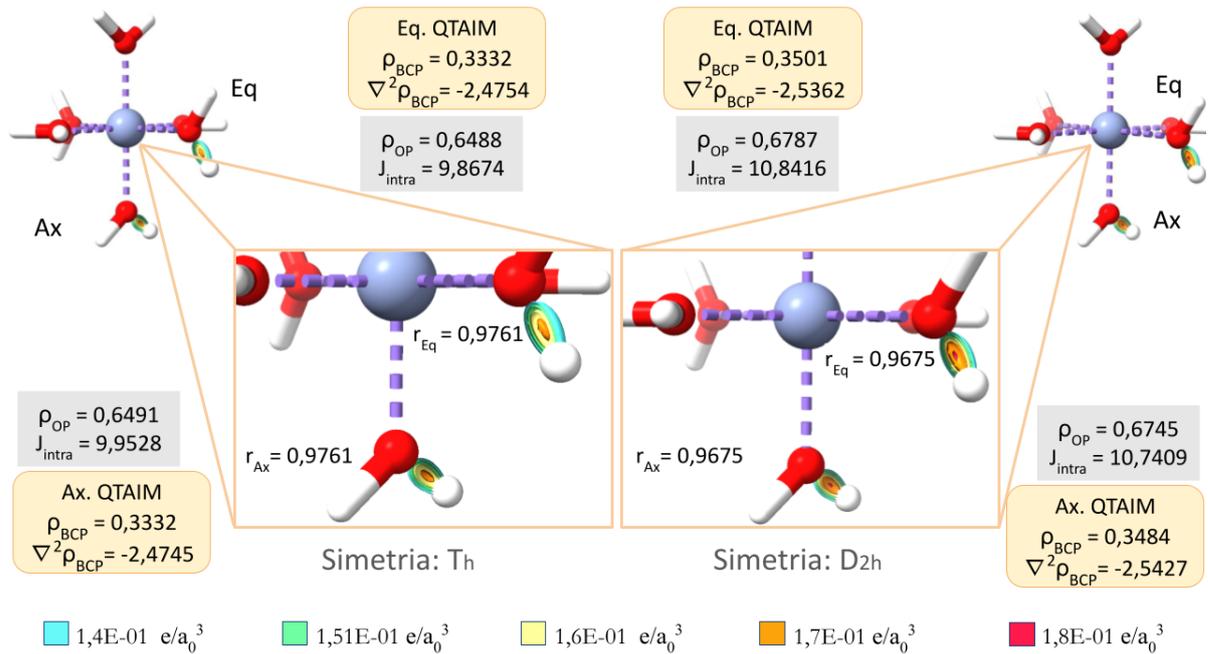
O comportamento de  $\rho_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$  continua seguindo a mesma tendência, o valor de  $r$  para a ligação O-H diminuiu, implicando no aumento dos outros dois descritores. Mais do que reafirmar essa tendência, a análise da ligação química dos ligantes pelo método de recobrimento e QTAIM mostra que o efeito Jahn-Teller resulta em mudanças nessas mesmas ligações. Após o alongamento, a densidade de recobrimento ficou mais concentrada na ligação O-H. Os valores entre axial e equatorial não são tão expressivos, mas se tornam significativos quando comparados à sua geometria não distorcida.

Então, os valores dos descritores para as ligações O-H dos compostos de coordenação  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  por CASSCF também foram calculados e estão dispostos na tabela 4. A representação gráfica da densidade de recobrimento para os dados dessa análise está exposta na figura 11.

**Tabela 4** – Resultado das análises das ligações químicas O-H por CASSCF dos complexos  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2 \rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2 \rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ).

Sistema	$r$	$\rho_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho_{OCP}$	$\nabla^2 \rho_{OCP}$	$\rho_{BCP}$	$H_{BCP}$	$\nabla^2 \rho_{BCP}$
Cr(II) Ax	0,9675	0,6745	10,7409	0,1810	-1,4765	0,3484	-0,6890	-2,5427
Cr(II) Eq	0,9675	0,6787	10,8416	0,1815	-1,4769	0,3501	-0,6890	-2,5362
Cr(III) Ax	0,9761	0,6491	9,9528	0,1736	-1,4025	0,3332	-0,6649	-2,4745
Cr(III) Eq	0,9761	0,6488	9,8674	0,1736	-1,4028	0,3332	-0,6650	-2,4754

Fonte: Autoria própria, 2024.

**Figura 11** – Estudo da ligação do ligante para Cr(II)/(III) - CASSCF

Fonte: Autoria própria, 2024.

As ligações O-H aumentaram sua densidade de recobrimento após as ligações Cr-O sofrerem o alongamento devido ao EJT. Pode ser visto que todos os descritores mudaram de valor, assim como o comprimento da ligação O-H que ficou menor, concentrando mais densidade entre os átomos.

O segundo par de íons complexos analisados foram os ânions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Neste caso, foi observado que ao oxidar a espécie de Fe(II) a Fe(III) ocorre um encurtamento das ligações, como pode ser visto pelo valor de  $r$  na tabela 5. Na mesma tabela estão contidos os valores dos descritores das propriedades de recobrimento e do QTAIM calculados a partir do método DFT.

**Tabela 5** – Resultado das análises das ligações químicas Fe-C por DFT dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ).

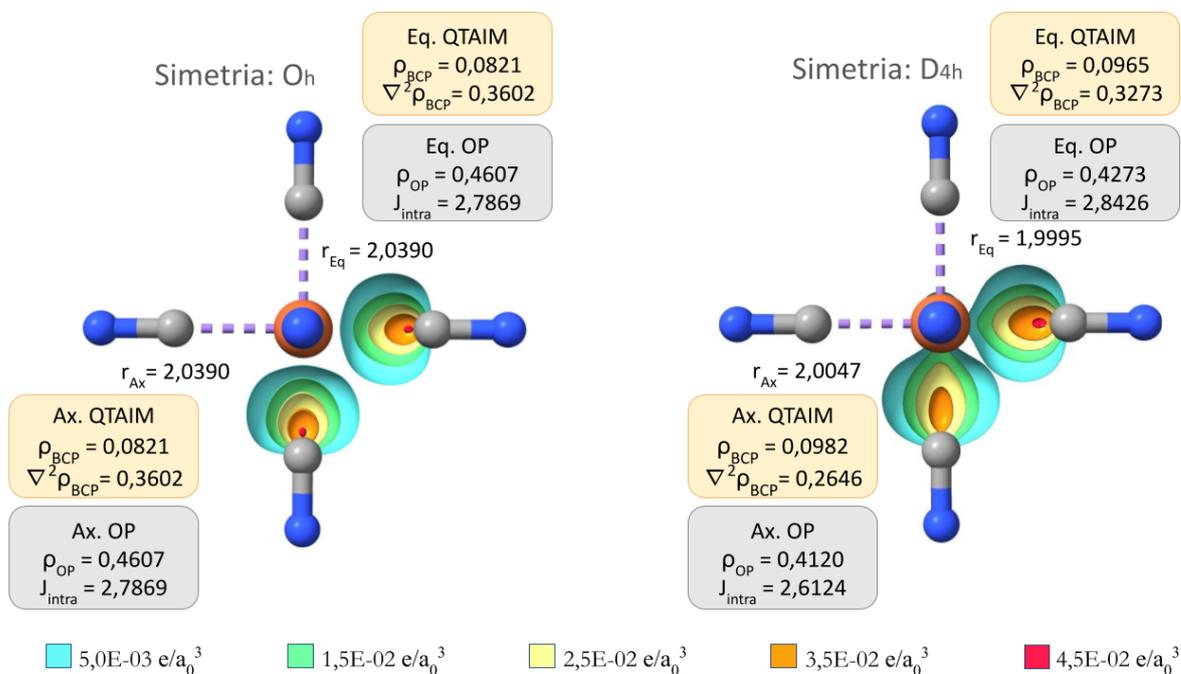
Sistema	$r$	$\rho_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho_{OCP}$	$\nabla^2\rho_{OCP}$	$\rho_{BCP}$	$H_{BCP}$	$\nabla^2\rho_{BCP}$
Fe(II) Ax	2,0390	0,4607	2,7869	0,0459	-0,3283	0,0821	-0,0182	0,3602
Fe(II) Eq	2,0390	0,4606	2,7869	0,0459	-0,3283	0,0821	-0,0182	0,3602
Fe(III) Ax	2,0047	0,4120	2,6124	0,0396	-0,1865	0,0982	-0,0318	0,2646
Fe(III) Eq	1,9995	0,4273	2,8426	0,0469	-0,2853	0,0965	-0,0299	0,3273

Fonte: Autoria própria, 2024.

Mesmo com uma variação sutil do comprimento da ligação axial antes e após a distorção

( $\Delta r = 0,0343\text{\AA}$ ), é possível notar diferenças nos descritores do método de recobrimento. Essa alteração é melhor percebida ao analisar a densidade de recobrimento na figura 12.

**Figura 12** – Densidade de recobrimento complexo Fe(II)/(III) - DFT.



Fonte: Autoria própria, 2024.

No complexo de simetria  $O_h$ , a densidade de recobrimento é a mesma para as ligações axial e equatorial. A densidade se situa ao longo da ligação, ficando concentrada próximo ao átomo de C, porém, apresenta menor interferência do átomo de Fe(II). Já no complexo distorcido, a densidade de recobrimento muda de perfil. Desta vez, a distribuição da densidade conta com mais influência do átomo de Fe(III) do que visto no Fe(II). As ligações axial e equatorial mostram diferenças entre si mesmo sendo avaliados comprimentos com uma distância pequena,  $\Delta r = 0,0052\text{\AA}$ .

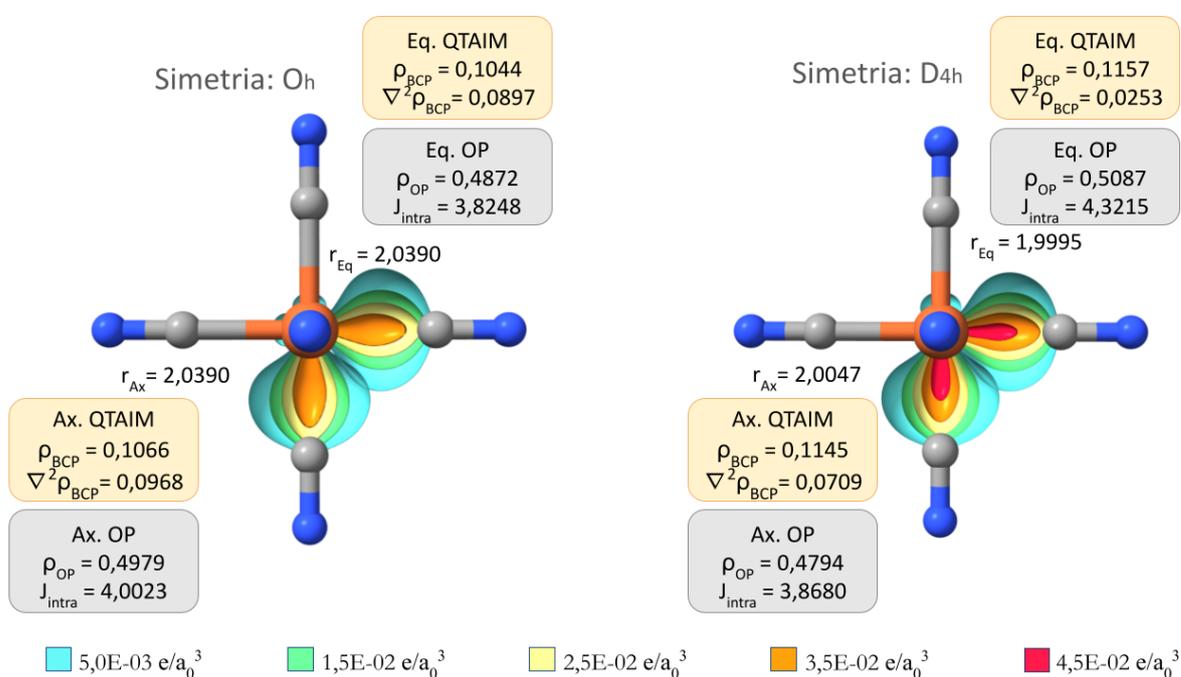
A obtenção dos descritores para análise dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  por CASSCF também foi contabilizada e está contida na tabela 6. A figura 13 mostra a densidade de recobrimento para esses complexos.

**Tabela 6** – Resultado das análises das ligações químicas Fe-C por CASSCF dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ).

Sistema	$r$	$\rho_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho_{OCP}$	$\nabla^2\rho_{OCP}$	$\rho_{BCP}$	$H_{BCP}$	$\nabla^2\rho_{BCP}$
Fe(II) Ax	2,0390	0,4979	4,0023	0,0504	-2,8036	0,1066	-0,0452	0,0968
Fe(II) Eq	2,0390	0,4872	3,8248	0,0472	-3,2057	0,1044	-0,0424	0,0897
Fe(III) Ax	2,0047	0,4794	3,8680	0,0615	-3,9492	0,1145	-0,0511	0,0709
Fe(III) Eq	1,9995	0,5087	4,3215	0,0552	-3,6399	0,1157	-0,0530	0,0253

Fonte: Autoria própria, 2024.

**Figura 13** – Densidade de recobrimento complexo Fe(II)/(III) - CASSCF.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Ambas as ligações, axial e equatorial, mostram o mesmo perfil da densidade de recobrimento no complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  garantindo que há equivalência entre as mesmas. A distribuição é vista ao longo de toda a ligação Fe-C, estando direcionada para o átomo de Fe(II). No complexo distorcido,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , a densidade de recobrimento se concentrou ainda mais próximo ao metal. Na ligação equatorial, o valor de  $\rho_{OP}$  é menor comparado à axial, sendo perceptível a diferença pelo formato da densidade na região vermelha da figura.

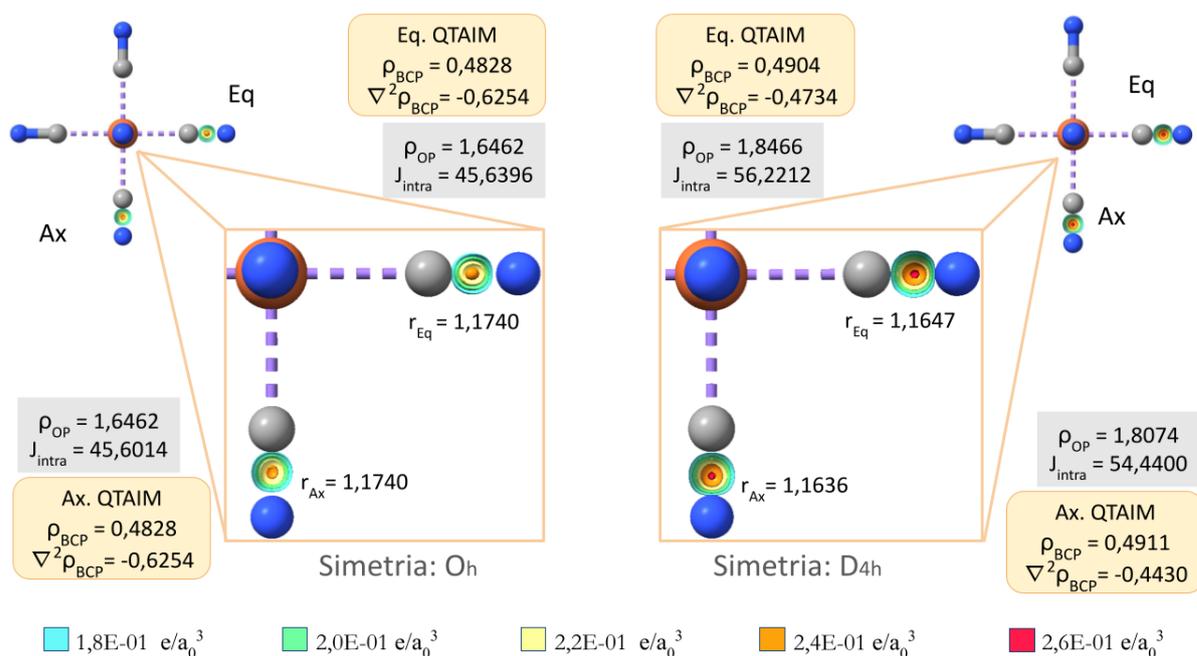
Os mesmos descritores do método de recobrimento e QAIM para as ligações  $\text{C}\equiv\text{N}$  dos ligantes foram calculados a partir do DFT. Os resultados estão dispostos na tabela 7 a seguir, sendo acompanhada da figura 14 que mostra os respectivos mapas da densidade de recobrimento.

**Tabela 7** – Resultado das análises das ligações químicas C≡N por DFT dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ).

Sistema	$r$	$\rho_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho_{OCP}$	$\nabla^2\rho_{OCP}$	$\rho_{BCP}$	$H_{BCP}$	$\nabla^2\rho_{BCP}$
Fe(II) Ax	1,1740	1,6462	45,6014	0,2482	-1,7151	0,4828	-0,9525	-0,6254
Fe(II) Eq	1,1740	1,6462	45,6396	0,2482	-1,7151	0,4828	-0,9525	-0,6254
Fe(III) Ax	1,1636	1,8074	54,4400	0,2635	-1,7914	0,4911	-0,9733	-0,4430
Fe(III) Eq	1,1647	1,8466	56,2212	0,2641	-1,7841	0,4904	-0,9714	-0,4734

Fonte: Autoria própria, 2024.

**Figura 14** – Estudo da ligação do ligante para Fe(II)/(III) - DFT



Fonte: Autoria própria, 2024.

O comprimento de ligação,  $r$ , diminui após a contração pelo EJT e o  $\rho_{OP}$  aumenta com a aproximação dos dois átomos. A figura 14 permite visualizar esse comportamento com maior clareza; a região vermelha surge na densidade do complexo de simetria  $D_{4h}$  além do aumento do volume.

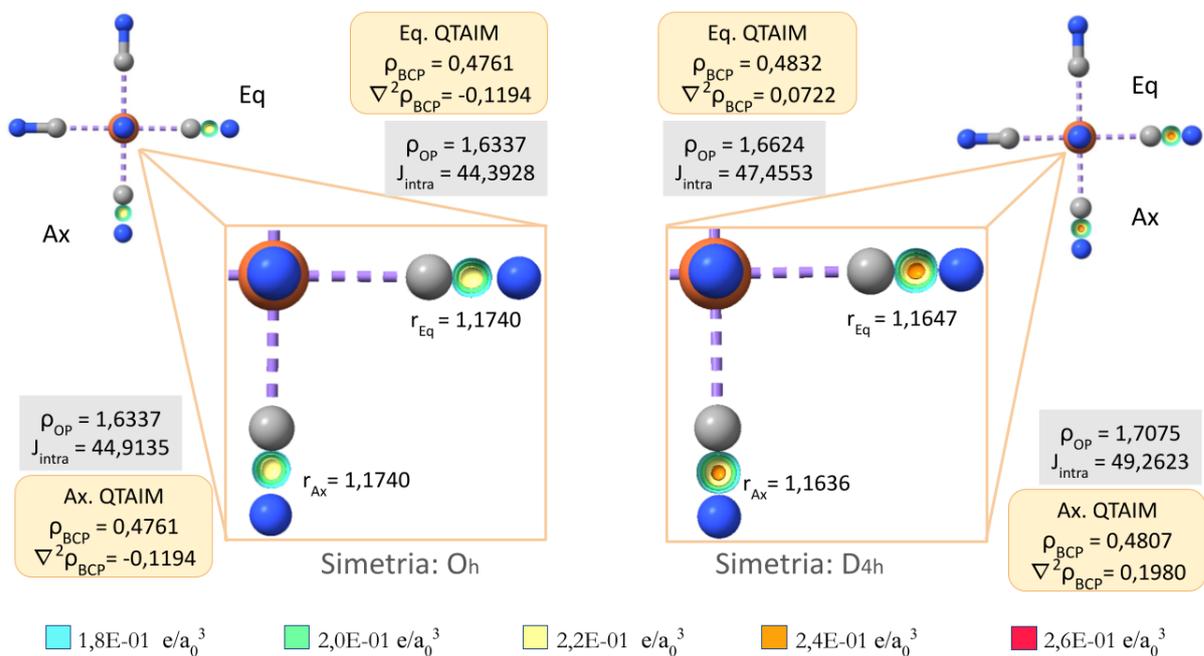
Para a função de onda obtida por CASSCF para os íons complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , os valores para os descritores dos dois métodos foram calculados e estão na tabela 8. A figura 15 mostra o mapa da densidade de recobrimento para esses dados tabelados.

**Tabela 8** – Resultado das análises das ligações químicas C≡N por CASSCF dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Propriedades calculadas:  $r$  (Å),  $\rho_{OP}$  (e),  $J_{OP}^{intra}$  ( $E_h$ ),  $\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{OCP}$  ( $e/a_0^5$ ),  $\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^3$ ),  $H_{BCP}$  ( $E_h/a_0^3$ ),  $\nabla^2\rho_{BCP}$  ( $e/a_0^5$ ).

Sistema	$r$	$\rho_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho_{OCP}$	$\nabla^2\rho_{OCP}$	$\rho_{BCP}$	$H_{BCP}$	$\nabla^2\rho_{BCP}$
Fe(II) Ax	1,1740	1,6337	44,9135	0,2427	-1,6666	0,4761	-0,9282	-0,1194
Fe(II) Eq	1,1740	1,6337	44,3928	0,2427	-1,6666	0,4761	-0,9282	-0,1194
Fe(III) Ax	1,1636	1,7075	49,2623	0,2499	-1,6170	0,4807	-0,9401	0,1980
Fe(III) Eq	1,1647	1,6624	47,4553	0,2534	-1,6745	0,4832	-0,9483	-0,0722

Fonte: Autoria própria, 2024.

**Figura 15** – Estudo da ligação do ligante para Fe(II)/(III) - CASSCF



Fonte: Autoria própria, 2024.

A densidade de recobrimento aumenta pouco nas ligações C≡N após a distorção, a maior diferença é vista nos valores de  $J_{OP}^{intra}$  que são refletidos na região da densidade de recobrimento apresentando coloração laranja.

Com a utilização de duas funções de onda fornecidas por dois métodos diferentes, também se fez pertinente explorar como a densidade de recobrimento sofre mudanças em seu comportamento ao descrever o efeito partindo de funções de onda obtidas por DFT e CASSCF.

A densidade de recobrimento obtida para os sistemas com Cr(II)/(III) vista nas figuras 8 e 9 possui similaridades entre si, mas são diferentes em relação ao valor dos descritores. No estudo feito por CASSCF, nota-se uma maior distribuição da densidade entre os átomos de Cr e O, indicando um caráter mais covalente para a ligação quando comparada com a densi-

dade de recobrimento obtida com o DFT. Na figura 8, com a análise partindo do DFT, uma maior concentração de densidade (região vermelha) próximo ao átomo de oxigênio indica que o método descreve a ligação como sendo um pouco menos covalente. Analisando através dos descritores, a ligação axial tem uma menor densidade de recobrimento, assim como, um valor consideravelmente menor de  $J_{OP}^{intra}$ .

Para o sistema com Fe(II)/(III), a forma com que o DFT expressa a densidade de recobrimento é bem distinta do CASSCF. Nas figuras 12 e 13 é possível notar que, enquanto o complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  concentra a densidade próximo ao átomo de C na análise realizada por DFT, a densidade de recobrimento no CASSCF se distribui ao longo dos dois átomos, estando mais concentrada na direção do centro metálico. No complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  já distorcido, a tendência permanece, o DFT concentrando a densidade de recobrimento para o C e o CASSCF para o Fe(III). Uma sugestão para explicar esse comportamento diferente do DFT é que o uso da aproximação do potencial efetivo de caroço pode não ter permitido uma melhor descrição do metal.

## 5.2 Overlap Density Viewer - ChemBOS

Para o aprimoramento do software ChemBOS, foi desenvolvido o visualizador da densidade de recobrimento, *Overlap Density Viewer*. Para isso, foram recolhidos os arquivos.cub e foi feita a análise de sua estrutura. Um exemplo das informações contidas neste arquivo pode ser visto na figura 16, a qual mostra os dados obtidos para a molécula do íon ferricianeto,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

De modo a extrair os dados desse arquivo, fez-se necessário a observação e entendimento das ideias passadas em cada linha. As duas primeiras são disponíveis para comentários e são as mesmas em todos os arquivos.cub gerados no ChemBOS, se diferenciando apenas nas informações de LMO e ATOMS que dependerão das informações fornecidas no input. Logo em seguida, na terceira linha, tem-se o número de átomos presente na estrutura (13, como no exemplo) juntamente com as coordenadas da origem do dado volumétrico.

Então, são mostrados os valores dos voxels em torno dos eixos x, y e z, assim como os vetores de cada eixo. Depois das 3 linhas contendo as informações de  $N_x$ ,  $N_y$  e  $N_z$ , tem-se o número atômico de cada átomo, sua carga junto à posição do seu centro e coordenadas x, y e z. Por fim, todas as outras linhas seguintes contêm os dados volumétricos, ou seja, a densidade de recobrimento.

**Figura 16** – Estrutura arquivo .cub.

```

CHEMICAL BOND OVERLAP DENSITY: LMO 2 ATOMS 1 6
OUTER LOOP: X, MIDDLE LOOP: Y, INNER LOOP: Z
 13 -3.77945225 -3.77945225 -7.55791430
 81  0.09448631  0.00000000  0.00000000
 81  0.00000000  0.09448631  0.00000000
120  0.00000000  0.00000000  0.09527199
 26  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  6  0.00000000  0.00000000  3.78829713  0.00000000
  6  0.00000000 -3.78829713  0.00000000  0.00000000
  6  0.00000000  0.00000000  0.00000000  3.77846205
  6  0.00000000  3.78829713  0.00000000  0.00000000
  6  0.00000000  0.00000000  0.00000000 -3.77846205
  6  0.00000000  0.00000000 -3.78829713  0.00000000
  7  0.00000000  0.00000000  5.98716451  0.00000000
  7  0.00000000 -5.98716451  0.00000000  0.00000000
  7  0.00000000  0.00000000  0.00000000  5.97943175
  7  0.00000000  5.98716451  0.00000000  0.00000000
  7  0.00000000  0.00000000  0.00000000 -5.97943175
  7  0.00000000  0.00000000 -5.98716451  0.00000000
0.00000013  0.00000015  0.00000018  0.00000021  0.00000025  0.00000029
0.00000034  0.00000039  0.00000045  0.00000052  0.00000060  0.00000069

```

**Fonte:** Autoria própria, 2024.

Segundo Paul Bourke (2003), os dados volumétricos do arquivo cube são escritos seguindo o arranjo presente nas linhas do código na linguagem de programação C++ apresentado na figura 17.

**Figura 17** – Arranjo em C++ para escrita dos dados volumétricos.

```

for (ix=0;ix<NX;ix++) {
    for (iy=0;iy<NY;iy++) {
        for (iz=0;iz<NZ;iz++) {
            printf("%g ",data[ix][iy][iz]);
            if (iz % 6 == 5)
                printf("\n");
        }
        printf("\n");
    }
}

```

**Fonte:** Bourke, 2003

Assim, foi notado que os dados são dispostos de modo que os valores de z estão contidos no loop mais interno, seguido pelos valores de y e, por fim, os valores de x. Isso significa dizer que os dados escritos obedecem à ordem partindo do ponto  $(0,0,z_1)$ ,  $(0,0,z_2)$ , ...,  $(0,0,Nz)$ , e ao passar por todos os números do voxel de z, os próximos dados são referentes aos pontos com a variação de y, terminando com os valores variando em x. Com essa informação, foi possível construir corretamente a matriz tridimensional que representa o volume da densidade de recobrimento utilizando, por sua vez, Python.

Uma vez conhecida a maneira como a densidade de recobrimento está distribuída pelo

arquivo, esses dados foram extraídos do arquivo.cub fornecido em um input pelo usuário como *'path'*, armazenados na lista *'value'*. Então, o código em C++ foi convertido para Python, em seguida foi definido o grid com os valores de *'nx'*, *'ny'* e *'nz'* para ser construída a densidade de recobrimento. As linhas de comando para essa etapa podem ser vistas a seguir:

OBS.: *nx*, *ny* e *nz* foram obtidos na segunda parte que será mostrada no texto posteriormente.

```
with open(path, 'r') as file:
    lines = file.readlines()
    natom = int(lines[2].split()[0])
    notincluded = 6 + natom
    value = lines[notincluded:]

values = []
for lines in value:
    values.extend([float(num) for num in lines.split()])

volume_data = np.array(values).reshape(nx, ny, nz)
v = 0
for ix in range(nx):
    for iy in range(ny):
        for iz in range(nz):
            volume_data[ix, iy, iz] = values[v]
            v += 1

X, Y, Z = np.mgrid[0:nx, 0:ny, 0:nz]
```

Para extrair as informações de número de átomos, número dos voxels que formam o grid, números atômicos para serem convertidos em seu símbolo e suas coordenadas, foi preciso definir a seguinte função:

```
def process_file(path, elements):
    atoms = []
    coord = []
    symbol = []
```

```

with open(path, 'r+') as files:
    #Skipping lines untill reach the number of atoms
    next(files)
    next(files)
    natom = int(next(files).split())
    # Extracting grid dimensions
    nx = int(next(files).split()[0])
    ny = int(next(files).split()[0])
    nz = int(next(files).split()[0])
    #Reading the coordinades and atomic numbers
    cont = 0
    for _ in range(natom):
        while cont < natom:
            line = files.readline().split()
            atoms.append(float(line[0]))
            coord.append(line[2:5])
            cont += 1
    #Relating each atomic number to its symbol
    for i in atoms:
        if i in elements:
            symbol.append(elements[i])

return atoms, coord, symbol, nx, ny, nz

```

A renderização da densidade de recobrimento foi feita pela biblioteca gráfica Plotly. Escolheu-se utilizar a plotagem 3d de isosuperfícies, que conta com os dados volumétricos, a quantidade de isosuperfícies, opacidade, escala de cores e demais informações vistas a seguir:

```

fig = go.Isosurface(
    x=X.flatten(),
    y=Y.flatten(),
    z=Z.flatten(),
    value=volume_data.flatten(), #Volumetric data

```

```

isomin=float(min), #Minimum value for isosurface
isomax=float(max), #Maximum value for isosurface
name='Isosurface_1',
surface_count=10,
opacity=0.5,
colorscale = 'Jet')

```

Onde `isomin` e `isomax` são os valores mínimos e máximos para a isosuperfície. Cada densidade de recobrimento calculada apresentará valores particulares de dados volumétricos. Em um caso onde o usuário esteja analisando um sistema com diferentes ligações, os valores de máximo e mínimo não serão iguais. Desse modo, é preferível utilizar os mesmos `isomin` e `isomax` em todo o sistema para que a comparação do perfil de cada densidade seja coerente e o intervalo escolhido consiga representar os dados de todas as ligações estudadas. Assim, a densidade máxima de cada arquivo é fornecida ao usuário e, então, o mesmo pode definir quais serão esses limites da isosuperfície para análise topológica da densidade de recobrimento.

Complementando os elementos de visualização da plotagem, os átomos foram adicionados à densidade como marcadores, em outras palavras, esferas no espaço. As coordenadas, raios e cores das esferas foram definidas no código como presentes nas linhas:

```

#Defining the atomic coordinates
x_spheres = [40, 40] # X coordinate for the atomic center
y_spheres = [41, 41] # Y coordinate for the atomic center
z_spheres = [80, 40] # Z coordinate for the atomic center
radius = [10, 8] # Radius
spheres_color = ['sienna', 'darkgrey']

#Adding the atoms
for i in range(len(x_spheres)):
    fig.add_trace(go.Scatter3d(
        x=[x_spheres[i]],
        y=[y_spheres[i]],
        z=[z_spheres[i]],
        mode='markers',
        marker=dict(

```

```

size=2 * radius [ i ],
symbol=' circle ',
color=[ spheres_color [ i ] ] ,
name=symbol [ i ] ) )

```

Ao executar o script, as seguintes informações presentes na figura 18 aparecem ao operador. É necessário fornecer o nome do arquivo que será visualizado, os valores de máximo e mínimo para as isosuperfícies e um título.

**Figura 18** – Script ao ser rodado.

```

***** CHEMBOS *****
***** Overlap Density Viewer *****
*****UFPB*****

Input the file:Fe3_CMO_1-6.cub
Setting the values for the density...
The maximum value for this density is 0.05479792 .
Input the minimum value for the isosurface:0.005
Input the maximum value for the isosurface:0.05
Preparing the graphic...
Set a title for the graphic:Fe(III)
Finished.

Process finished with exit code 0

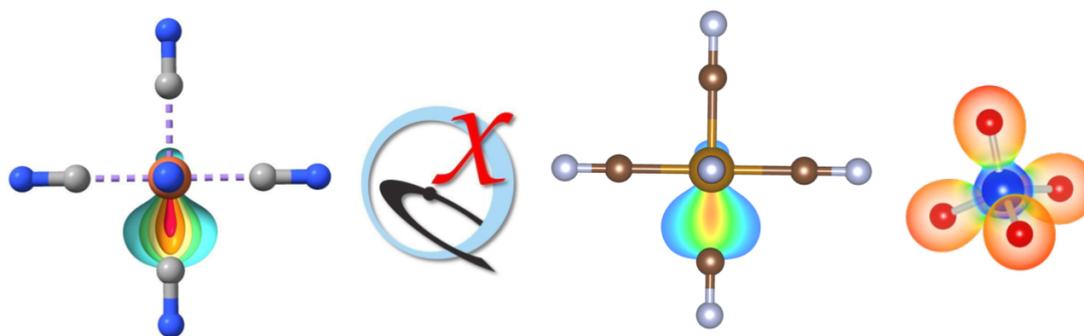
```

**Fonte:** Autoria própria, 2024.

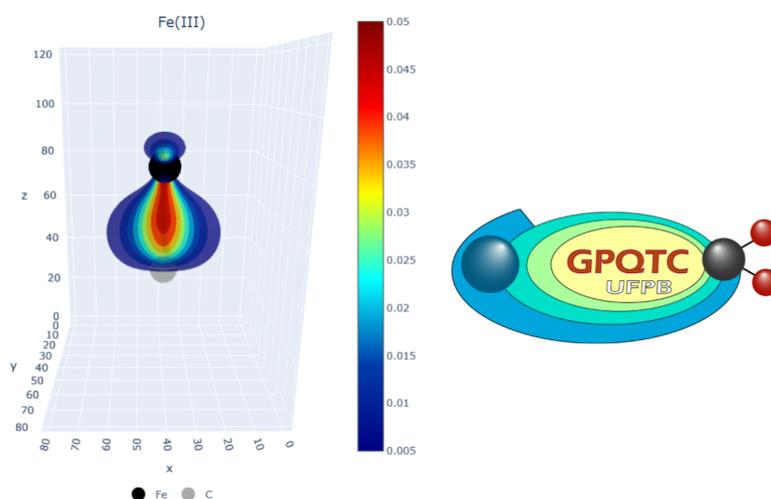
Assim, a densidade de recobrimento é aberta no navegador padrão do usuário. O Grupo de Química Teórica e Computacional (GPQTC), coordenado pelo Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Jr, utiliza de programas auxiliares para visualização das densidades: UCSF ChimeraX (GODDARD, Thomas D. et al., 2018; PETTERSEN, Eric F. et al., 2021; MENG, Elaine C. et al., 2023) e VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011). Então, foi feito um comparativo de visualização e de tempo que o Overlap Density teve em frente aos outros programas já utilizados pelo grupo.

Na figura 19.a estão plotadas as densidades de recobrimento nos aplicativos UCSF ChimeraX (GODDARD, Thomas D. et al., 2018; PETTERSEN, Eric F. et al., 2021; MENG, Elaine C. et al., 2023) e VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011), já na figura 19.b está o resultado da ferramenta desenvolvida *Overlap Density Viewer* para  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  executada anteriormente na figura 18.

**Figura 19** – Densidade de recobrimento pelo ChimeraX, VESTA e Overlap Density Viewer.



(a) UCSF ChimeraX à esquerda e VESTA à direita



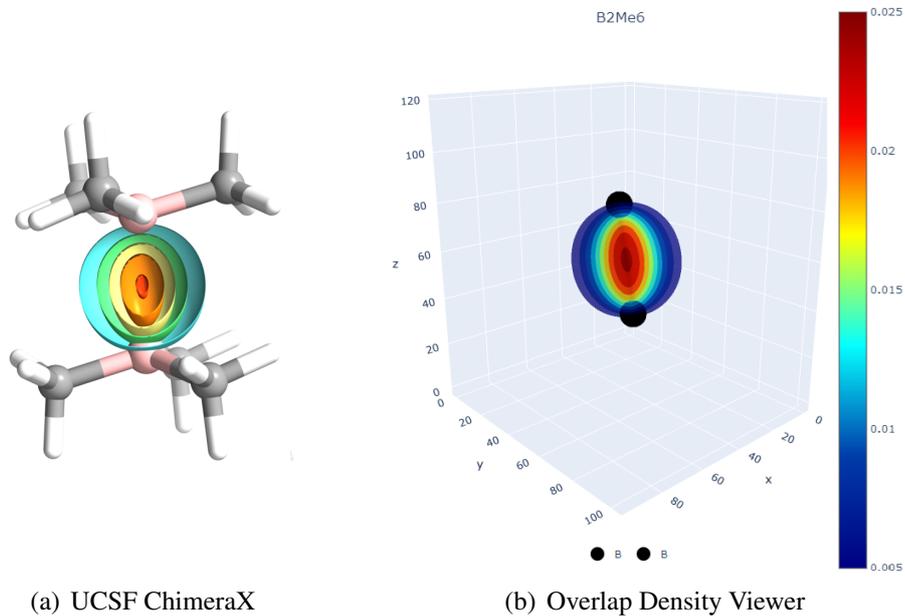
(b) Overlap Density Viewer

**Fonte:** Autoria própria, 2024.

A figura gerada pelo UCSF ChimeraX (GODDARD, Thomas D. et al., 2018; PETERSEN, Eric F. et al., 2021; MENG, Elaine C. et al., 2023) levou cerca de 4 minutos para ser montada, desde a abertura da densidade de recobrimento, plotagem dos átomos, definição das cores de cada isosuperfície, corte do plano e demais ajustes. A figura feita pelo VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011) levou cerca de 2 minutos para ser feita e ser vista como está na figura 19.a. Enquanto a visualização feita pelo *Overlap Density Viewer* demorou 35s ao total.

A ferramenta também foi aplicada a outros trabalhos realizados por membros do GPQTC para avaliar a sua eficácia em diferentes sistemas. A figura 20 mostra o uso do UCSF ChimeraX (GODDARD, Thomas D. et al., 2018; PETERSEN, Eric F. et al., 2021; MENG, Elaine C. et al., 2023) e o *Overlap Density Viewer* para visualização da densidade de recobrimento da molécula diborana [ $\text{Me}_3\text{B}\cdot\text{BMe}_3$ ], estudo feito por uma das participantes do GPQTC, Melissa Costa, para investigar o comportamento das ligações formadas por um elétron.

**Figura 20** – Densidade de recobrimento pelo UCSF himeraX e Overlap Density Viewer.

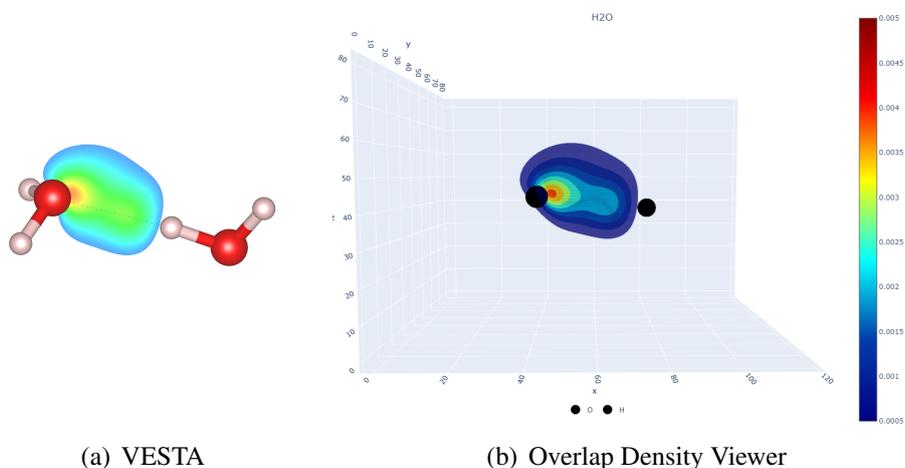


**Fonte:** Costa e Pontes, 2024.

O perfil da densidade de recobrimento é visto de maneira similar tanto na representação feita pelo UCSF ChimeraX (GODDARD, Thomas D. et al., 2018; PETERSEN, Eric F. et al., 2021; MENG, Elaine C. et al., 2023) quanto pelo *Overlap Density Viewer*. O formato do volume plotado e a distribuição das cores nas isosuperfícies seguem as mesmas tendências.

A figura 21 mostra uma das densidades de recobrimento calculadas pelo trabalho de outro aluno do GPQTC.

**Figura 21** – Densidade de recobrimento pelo VESTA e Overlap Density Viewer.



**Fonte:** Santos e Pontes, 2024.

A densidade de recobrimento na figura 21 é proveniente da tese de mestrado do Rodolfo

A. Santos, também integrante do GPQTC, tem como título "*Estudo das propriedades de recobrimento em ligações de hidrogênio envolvendo dímeros e heterodímeros formados com água*" (SANTOS, 2023). Na imagem à esquerda, a densidade de recobrimento calculada no trabalho foi gerada pelo VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011) e à direita pelo *Overlap Density Viewer*.

Percebe-se que ambas as imagens possuem as mesmas características, tornando possível ao usuário extrair as mesmas informações e realizar as mesmas discussões, seja utilizando o VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011) ou o *Overlap Density Viewer*. O código fonte do programa está contido no apêndice C.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, as implementações realizadas no ChemBOS para o estudo das propriedades de ligação química por meio de funções de onda do tipo MCSCF foram avaliadas. Assim como a introdução de um novo módulo, desenvolvido em Python, para visualização tridimensional da densidade de recobrimento. Com base nos resultados discutidos e nas observações apresentadas na seção anterior, pode-se afirmar que os objetivos propostos foram atingidos com êxito.

Na fase inicial, que aborda as modificações feitas no ChemBOS, o método de recobrimento demonstrou ser eficaz ao expressar a distorção Jahn-Teller nos valores obtidos para seus descritores, bem como na visualização da densidade de recobrimento. A variação nos valores numéricos dos descritores, no perfil visualizado no mapa de densidade e nos dados obtidos por meio da metodologia QTAIM foram cruciais para validar a sensibilidade do método na análise de ligações químicas sob o efeito estudado.

Os resultados foram satisfatórios, tanto na análise por DFT quanto por CASSCF, permitindo a detecção do EJT em ambos os casos. Contudo, ressalvas em relação ao DFT foram levantadas. É importante destacar que a análise das ligações químicas utilizando o método de recobrimento por CASSCF foi implementada no ChemBOS e aplicada pela primeira vez no estudo de um fenômeno químico específico neste trabalho.

Quanto ao desenvolvimento tecnológico do software ChemBOS, a ferramenta de visualização 3D criada, *Overlap Density Viewer*, se mostrou eficaz para o estudo topológico da densidade de recobrimento. Com base em trabalhos realizados por outros integrantes do GPQTC, os exemplos apresentados, em comparação a programas de visualização já utilizados, reforçam a relevância da implementação desse módulo na rotina de pesquisa, especialmente devido à significativa redução no tempo de execução proporcionada por essa ferramenta crucial na fase de interpretação dos dados obtidos.

## Referências

- ALCÁCER, Luís. Introdução à Mecânica Quântica: com aplicações à Química Computacional moderna. **Editora Livraria da Física**, São Paulo, Brasil, 2012.
- ALSBERG, B. K.; MARCHAND-GENESTE, N.; KING, R. D. A new 3D molecular structure representation using quantum topology with application to structure–property relationships. **Chemometrics and intelligent laboratory systems: an international journal sponsored by the Chemometrics Society**, v. 54, n. 2, p. 75–91, 2000.
- BACKUS, John Warner; HEISING, William P. Fortran. **IEEE Transactions on Electronic Computers**, n. 4, p. 382-385, 1964.
- BADER, R. F. W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. **Oxford University Press**, Oxford, 1990.
- BALÁZS, Nandor L. Formation of stable molecules within the statistical theory of atoms. **Physical review**, v. 156, n. 1, p. 42, 1967.
- BARBOSA, Willis G. et al. Bond analysis in meta-and para-substituted thiophenols: overlap descriptors, local mode analysis, and QTAIM. **Journal of Molecular Modeling**, v. 30, n. 5, p. 1-16, 2024.
- BEATA, Giorgia; PEREGO, Gianpaolo; CIVALLERI, Bartolomeo. CRYSPLOT: A new tool to visualize physical and chemical properties of molecules, polymers, surfaces, and crystalline solids. **Journal of computational chemistry**, v. 40, n. 26, p. 2329-2338, 2019.
- BECKE, A. D.; EDGECOMBE, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 92, n. 9, p. 5397–5403, 1990.
- BECKE, Axel D. Densityfunctional thermochemistry. III. the role of exact exchange. 98 (7): 5648–5652. **The Journal of Chemical Physics**. doi: <https://doi.org/10.1063/1.464913>, 1993.
- BERSUKER, I. B. Jahn–Teller and Pseudo-Jahn–Teller Effects: From particular features to general tools in exploring molecular and solid state properties. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 3, p. 1463-1512, 2020.
- BERSUKER, I. B. Recent Developments in the Jahn–Teller Effect Theory: The Hidden Jahn–Teller Effect. **The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry**, p. 3-23, 2009.
- BERSUKER, I. B. The Jahn-Teller and pseudo Jahn-Teller effect in materials science. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2017. p. 012001.

- BERSUKER, I. The Jahn-Teller Effect. **Cambridge University Press**, Cambridge, 2006.
- BRITANNICA, The Editors of Encyclopaedia. "Sir John A. Pople". **Encyclopedia Britannica**, 23 Apr. 2024, <https://www.britannica.com/biography/John-Pople>. Acesso 2 out. 2024.
- CHIRILA, Dragos B.; LOHMANN, Gerrit. **Introduction to modern Fortran for the Earth system sciences**. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer, 2015.
- CRAMER, Christopher J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. John Wiley Sons, 2013.
- CREMER, D.; KRAKA, E. Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the 62 Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 23, n. 8, p. 627–628, 1984a.
- CREMER, D.; KRAKA, E. A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy. **Croatica Chemica Acta**, v. 57, n. 6, p. 1259–1281, 1984b.
- DENNINGTON, R. D. I. I. et al. GaussView, version 6.0. 16. **Semichem Inc Shawnee Mission KS**, 2016.
- DHAHRI, Ahmed. Investigation of doping effect on structural, magnetic and magnetoresistance properties by Ru doping in the manganite  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.05}\text{Ba}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  ( $0 < x < 0.2$ ). **Journal of Molecular Structure**, v. 1295, p. 136592, 2024.
- DIRAC, Paul AM. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In: **Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society**. Cambridge University Press, 1930. p. 376-385.
- DICKSON-KARN, N. M.; OROSZ, S. Implementation of a python program to simulate sampling. **Journal of chemical education**, v. 98, n. 10, p. 3251–3257, 2021.
- DOS SANTOS, Priscila Sarcinelli. Estudo dos mecanismos de formação das espécies PN e NS no meio interestelar, em cometas e atmosferas planetárias. 2009. Tese de Doutorado. PUC-Rio.
- FERMI, Enrico. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, v. 6, n. 602-607, p. 32, 1927.
- FERNÁNDEZ, I.; BICKELHAUPT, F. M. The activation strain model and molecular orbital theory: Understanding and designing chemical reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 14, p. 4953–4967, 2014.
- FERNÁNDEZ-RUIZ, Toraya et al. Many-body model for the cooperative Jahn-Teller effect in crystals and its associated orbital ordering. **Physical Review B**, v. 109, n. 20, p. 205150, 2024.
- FRISCH, M. J. et al, Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., **Wallingford CT**, 2016.

- GENREITH-SCHRIEVER, Annalena R. et al. Probing Jahn–Teller Distortions and Antisite Defects in LiNiO<sub>2</sub> with <sup>7</sup>Li NMR Spectroscopy and Density Functional Theory. **Chemistry of Materials**, v. 36, n. 9, p. 4226-4239, 2024.
- GEORGE, Martin Andreas Robert; DOPFER, Otto. Opening of the diamondoid cage upon ionization probed by infrared spectra of the amantadine cation solvated by Ar, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O. **Chemistry—A European Journal**, v. 28, n. 44, p. e202200577, 2022.
- GODDARD, Thomas D. et al. UCSF ChimeraX: Meeting modern challenges in visualization and analysis. **Protein science**, v. 27, n. 1, p. 14-25, 2018.
- GOSLING, James. **The Java language specification**. Addison-Wesley Professional, 2000.
- GRIBBEN, Jordan; WILSON, Timothy R.; EBERHART, Mark E. Unicorns, Rhinoceroses and Chemical Bonds. **Molecules**, v. 28, n. 4, p. 1746, 2023.
- GUEZANE-LAKOUD, Samia et al. 2-Hydroxymethyl-18-crown-6 as an efficient organocatalyst for -aminophosphonates synthesized under eco-friendly conditions, DFT, molecular docking and ADME/T studies. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, v. 42, n. 7, p. 3332-3348, 2024.
- Halliday, David, et al. Fundamentos de Física - Eletromagnetismo - Volume 3. Disponível em: Minha Biblioteca, (12th edição). **Grupo GEN**, 2023.
- HARRIS, Charles R. et al. Array programming with NumPy. **Nature**, v. 585, n. 7825, p. 357-362, 2020.
- HE, Lei et al. Applications of computational chemistry, artificial intelligence, and machine learning in aquatic chemistry research. **Chemical Engineering Journal**, v. 426, p. 131810, 2021.
- HEHRE, W. A. et al, Gaussian 70. **Quantum Chemistry Program Exchange**. Program No. 237, 1970.
- INC, Plotly Technologies. Collaborative data science. **Montreal: Plotly Technologies Inc Montreal**, v. 376, 2015.
- JIANG, Huating; HU, Hui. Sustainable synergistic adsorption of tetracycline in water by bi-ochar and microplastics: Exploration of the mechanism of DFT. **Journal of Water Process Engineering**, v. 66, p. 105998, 2024.
- KEITH-LUCAS, L. Crocodile chemistry (crocodile clips, ltd.). **Journal of chemical education**, v. 77, n. 10, p. 1284, 2000.
- KOHN, Walter. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density

- functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p. 1253, 1999.
- KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- KRAKA, E.; ZOU, W.; TAO, Y. Decoding chemical information from vibrational spectroscopy data: Local vibrational mode theory. Wiley Interdisciplinary **Reviews: Computational Molecular Science**, v. 10, n. 5, p. 1–34, 2020.
- LAFUENTE, D. et al. A gentle introduction to machine learning for chemists: An undergraduate workshop using python notebooks for visualization, data processing, analysis, and modeling. **Journal of chemical education**, v. 98, n. 9, p. 2892–2898, 2021.
- LEVINE, I.N. Quantum Chemistry. 7th Edition, **Pearson Education**, New York. 2014.
- LI, Jingbai; LOPEZ, Steven A. Computational Chemistry for Photochemical Reactions. 2024.
- LI, Songsong et al. Transition metal-based bimetallic MOFs and MOF-derived catalysts for electrochemical oxygen evolution reaction. **Energy Environmental Science**, v. 14, n. 4, p. 1897-1927, 2021.
- LI, Xufeng et al. Ultrafast spontaneous localization of a Jahn-Teller exciton polaron in two-dimensional semiconducting CrI<sub>3</sub> by symmetry breaking. **Nano Letters**, v. 22, n. 21, p. 8755-8762, 2022.
- LIU, Chunru et al. An active Ni(OH)<sub>2</sub>/MnCO<sub>3</sub> catalyst with efficient synergism for alkaline methanol oxidation. **Chemical Communications**, v. 60, n. 12, p. 1591-1594, 2024.
- LOMBARDO, Renato. Python and Plotly Dash, A Quick and Convenient Way to Develop Web Apps for Teaching Physical Chemistry Models. **Journal of Chemical Education**, 2024.
- LU, Tian; CHEN, Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of computational chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580-592, 2012.
- LV, Guocai et al. CO<sub>2</sub> adsorption on a K-promoted MgO surface: A DFT theoretical study. **Surface Science**, v. 749, p. 122575, 2024.
- MACRAE, C. F. et al. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. **Journal of applied crystallography**, v. 53, n. Pt 1, p. 226–235, 2020.
- MAI, Sebastian et al. Jahn-Teller Effects in a Vanadate-Stabilized Manganese-Oxo Cubane Water Oxidation Catalyst. **Chemistry–A European Journal**, v. 27, n. 68, p. 17066-17077, 2021.
- MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: A scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chemical Physics**, v. 282, n. 1, p.

21–30, 2002.

MALTA, O. L.; Moura Jr., R. T.; Longo, R. L. Electron energy-loss cross sections for the chemical bond overlap plasmon Of the hydrogen molecule. **J. Braz. Chem. Soc.** 2010, 21, 476–480.

MAO, G.-Q. et al. DFT-1/2 and shell DFT-1/2 methods: electronic structure calculation for semiconductors at LDA complexity. **Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal**, v. 34, n. 40, p. 403001, 2022.

MENG, Elaine C. et al. UCSF ChimeraX: Tools for structure building and analysis. **Protein Science**, v. 32, n. 11, p. e4792, 2023.

MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of applied crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.

MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline Rabelo. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 2007.

MOURA JR, R. T, et al. Overlap properties of chemical bonds in generic systems including unusual bonding situations. **Journal of Molecular Modeling**, v26, p301, out, 2020.

MOURA JR, R. T, et al. **User Manual**. ChemBOS 2024.1. 15 de janeiro de 2024. Disponível em <<http://www.chembos.website/>>. Acessado em: 27 de abril de 2024.

MOURA JR., R. T.; Duarte, G. C. S.; da Silva, T. E.; Malta, O. L.; Longo, R. L. Features of chemical bonds based on the overlap polarizabilities: diatomic and solid state systems with the frozen-density embedding approach. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2015, 17, 7731–7742.

MOURA JR., R. T.; Malta, O. L.; Longo, R. L. The chemical bond overlap plasmon as a tool for quantifying covalency in solid state materials and its applications to spectroscopy. **Int. J. Quantum Chem.** 2011, 111, 1626–1638.

MOURA JR., R. T.; Neto, A. N. C.; Longo, R. L.; Malta, O. L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f—4f transitions in Eu<sup>3+</sup> complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **J. Lumin.** 2016, 170, 420–430.

MUSTRE DE LEON, J. Jahn-Teller Polarons in metal oxides and their signature in local lattice distortions. **Physica. C, Superconductivity**, v. 614, n. 1354382, p. 1354382, 2023.

NEESE, Frank. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 12, n. 5, p. e1606, 2022.

NEMES, Laszlo. Jahn-Teller induced microwave spectra of the C<sub>70</sub><sup>+</sup> fullerene cation. In:

---

**Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing**, 2024. p. 012007.

NETO, Albano N. Carneiro; MOURA JR, Renaldo T. Overlap integrals and excitation energies calculations in trivalent lanthanides 4f orbitals in pairs Ln-L (L= Ln, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br, and I). **Chemical Physics Letters**, v. 757, p. 137884, 2020.

OLIVEIRA, B. G.; ARAÚJO, R. C. M. U.; RAMOS, M. N. A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânico-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. **Quimica nova**, v. 33, n. 5, p. 1155–1162, 2010.

PATEL, Prajay et al. Ab initio composite methodologies: Their significance for the chemistry community. **Annual Reports in Computational Chemistry**. Elsevier, 2021. p. 113-161.

PETTERSEN, Eric F. et al. UCSF ChimeraX: Structure visualization for researchers, educators, and developers. **Protein science**, v. 30, n. 1, p. 70-82, 2021.

RAFIK, Abdellatif et al. Crystal growth, morphological, mechanical, spectroscopic studies, optical properties, molecular docking, ADME/T, Hirshfeld surfaces analysis and theoretical calculations of hybrid organic-inorganic phosphate compound. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 160, p. 111828, 2024.

REHMAN, M. A. et al. DFT+U study of TlXBr<sub>3</sub> (X = Sn, Ge) perovskites as next-generation materials for optoelectronics applications. **Computational condensed matter**, v. 40, n. e00929, p. e00929, 2024.

RITCHIE, Dennis M. et al. The C programming language. **Bell Sys. Tech. J**, v. 57, n. 6, p. 1991-2019, 1978.

RODRIGUEZ, Juan I.; CORTÉS-GUZMÁN, Fernando; ANDERSON, James SM (Ed.). **Advances in quantum chemical topology beyond QTAIM**. Elsevier, 2022.

ROSSUM, G. Python Reference Manual. **Centre for Mathematics and Computer Science**, 1995.

RYZHKOV, Fedor V.; RYZHKOVA, Yuliya E.; ELINSON, Michail N. Python tools for structural tasks in chemistry. **Molecular Diversity**, p. 1-20, 2024.

SANTOS-JR, Carlos V.; LIMA, Ewerton M.; MOURA JR, Renaldo T. Numerical integration of overlap electron densities: Parallelization strategies for a good load balancing using OpenMP. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1206, p. 113457, 2021.

SANTOS-JR, C; MOURA JR. R. Chemical bond overlap descriptors from multiconfiguration wavefunctions. ChemRxiv. 2023; doi:10.26434/chemrxiv-2023-70tx9 This content is a preprint and has not been peer-reviewed.

- SANTOS JR, C. V. et al. Decoding chemical bonds: assessment of the basis set effect on overlap electron density descriptors and topological properties in comparison to QTAIM. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 127, n. 38, p. 7997-8014, 2023.
- SANTOS, Rodolfo André dos. **Estudo das propriedades de recobrimento em ligações de hidrogênio envolvendo dímeros e heterodímeros formados com água**. 2023.
- SANTOS-JR, Carlos V. et al. Exploring Trans Effect Concept in Pt (II) Complexes through the Quantum Theory of Atoms in Molecules and Chemical Bond Overlap Model Perspectives. **Advanced Theory and Simulations**, v. 7, n. 5, p. 2301148, 2024.
- SILVA, J. F. et al. TopIso3D Viewer: Enhancing topological analysis through 3D isosurfaces. **Journal of chemical information and modeling**, v. 63, n. 7, p. 1999–2013, 2023.
- SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993.
- SHI, Kaiying et al. Heterometallic clusters with multiple rare earth metal–transition metal bonding. *Journal of the American Chemical Society*, v. 143, n. 15, p. 5998-6005, 2021.
- STROUSTRUP, Bjarne. A history of C++ 1979–1991. Em: **History of programming languages—II**. 1996. p. 699-769.
- TELLER, Edward. On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 34, n. 4, p. 627, 1962.
- THOMAS, Llewellyn H. The calculation of atomic fields. In: **Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society**. Cambridge University Press, 1927. p. 542-548.
- VARADI, Mihaly et al. AlphaFold Protein Structure Database in 2024: providing structure coverage for over 214 million protein sequences. **Nucleic acids research**, v. 52, n. D1, p. D368-D375, 2024.
- WEISS, C. J. Scientific computing for chemists: An undergraduate course in simulations, data processing, and visualization. **Journal of chemical education**, v. 94, n. 5, p. 592–597, 2017.
- WELLER, Mark et al. **Química inorgânica**. 6th ed. Porto Alegre: Bookman, p. 524, 2017.
- XIA, Baokai et al. Pseudo-Jahn–Teller Effect Breaks the pH Dependence in Two-Electron Oxygen Electroreduction. **Advanced Materials**, v. 36, n. 36, p. 2401641, 2024.
- YOUNG, David. *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. John Wiley & Sons, 2004.
- ZHURKO, Grigoriy A.; ZHURKO, Denis A. Chemcraft-graphical program for visualization of quantum chemistry computations. **Ivanovo, Russia**, 2005.

**APÊNDICE A – Input CAS(6,5) para a  $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .**

```

! def2-TZVP def2/JK RI-JK Slowconv XYZFile PAL8 largeprint
  usesym
! moread

%maxcore 1000

%moinp "Fe2_6_5.gbw"

%scf
  rotate {51,57,90} {54,56,90} end
end

%casscf
  PrintWF det
  nel 6 # number of active electrons
  norb 5 # number of active orbitals
  mult 1 # multiplicity blocks
  nroots 10 # Roots per multiplicity blocks
end

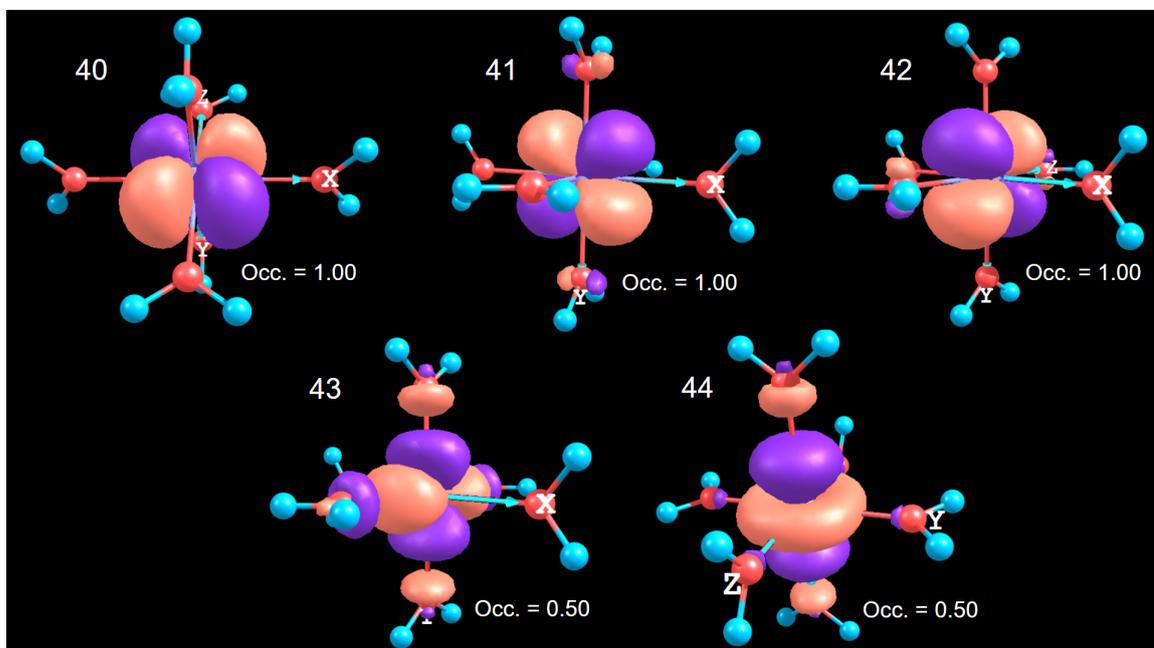
* xyz -4 1
Fe      0.000000000      0.000000000      0.000000000
C       0.000000000      0.000000000      2.038993000
C       0.000000000      2.038993000      0.000000000
C      -2.038993000      0.000000000      0.000000000
C       0.000000000     -2.038993000      0.000000000
C       2.038993000      0.000000000      0.000000000
C       0.000000000      0.000000000     -2.038993000
N       0.000000000      0.000000000      3.213043000
N       0.000000000      3.213042000      0.000000000

```

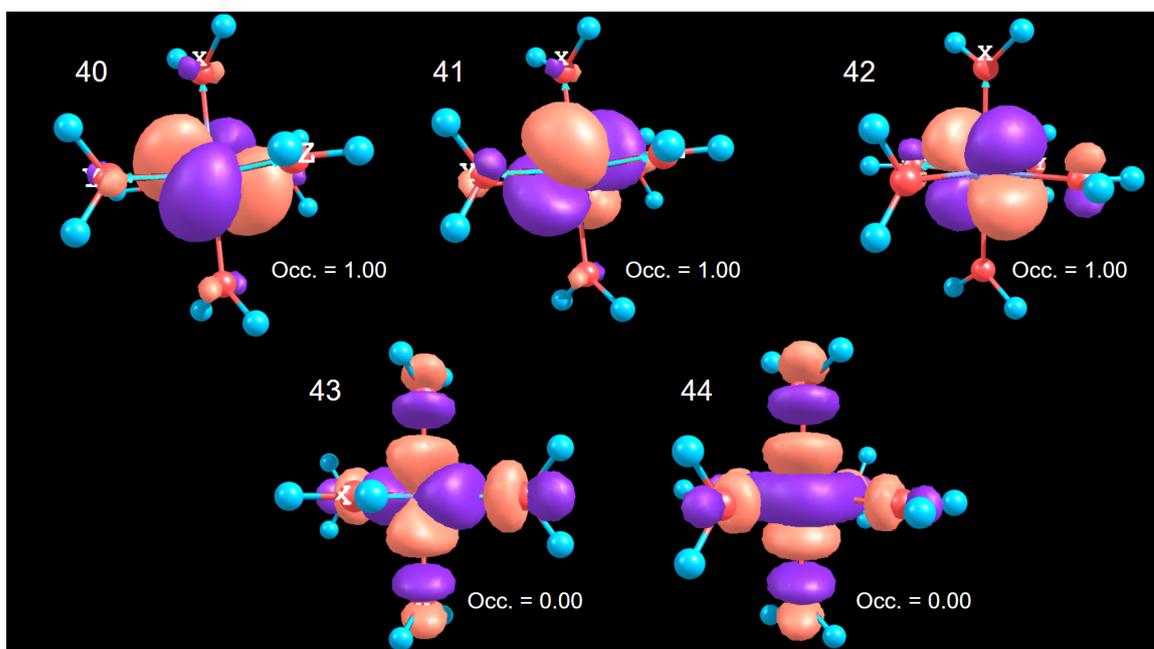
---

N	-3.213043000	0.000000000	0.000000000
N	0.000000000	-3.213043000	0.000000000
N	3.213042000	0.000000000	0.000000000
N	0.000000000	0.000000000	-3.213043000
*			

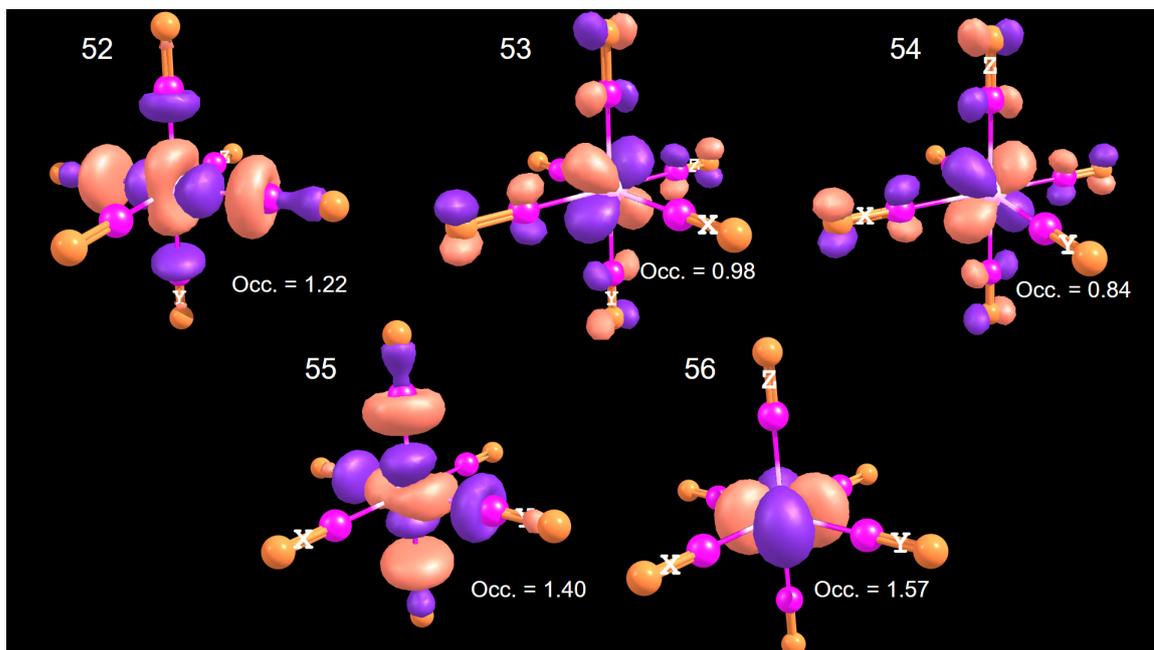
## APÊNDICE B – Orbitais do espaço ativo CASSCF

Figura 22 – Orbitais ativos CAS(4,5) para  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 

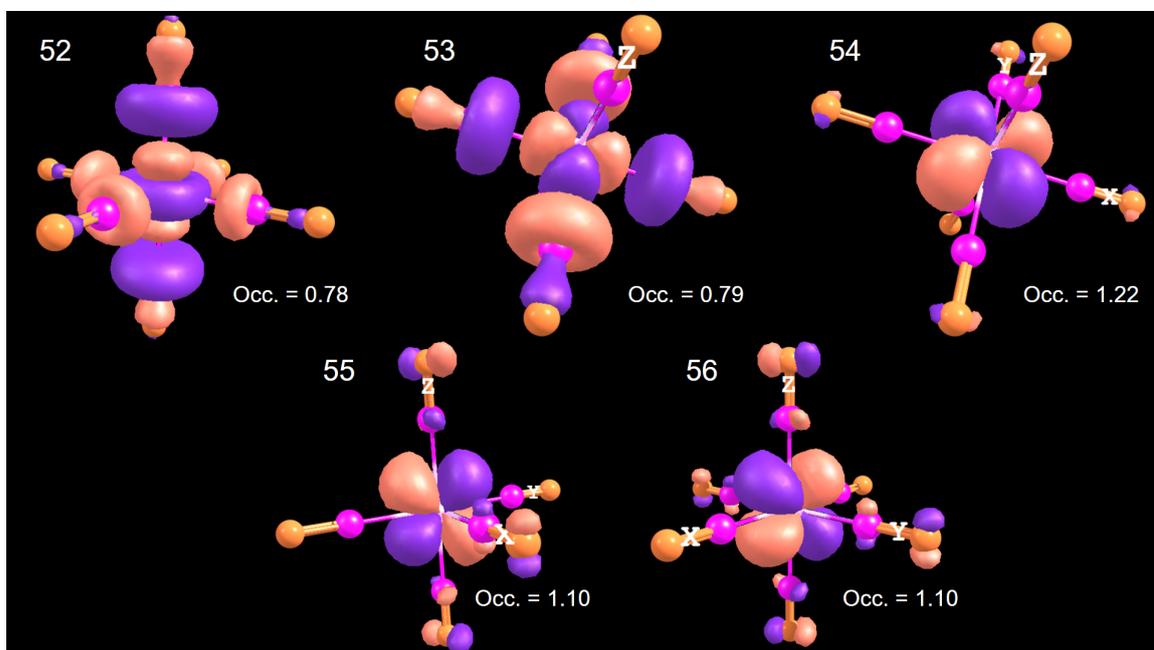
Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 23 – Orbitais ativos CAS(3,5) para  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 

Fonte: Autoria própria, 2024.

**Figura 24** – Orbitais ativos CAS(6,5) para  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 

Fonte: Autoria própria, 2024.

**Figura 25** – Orbitais ativos CAS(5,5) para  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 

Fonte: Autoria própria, 2024.

**APÊNDICE C – Código fonte Overlap Density Viewer**

```
import plotly.graph_objects as go
import numpy as np

elements = {
    1: 'H', 2: 'He', 3: 'Li', 4: 'Be', 5: 'B', 6: 'C', 7: 'N',
    8: 'O', 9: 'F', 10: 'Ne',
    11: 'Na', 12: 'Mg', 13: 'Al', 14: 'Si', 15: 'P', 16: 'S',
    17: 'Cl', 18: 'Ar', 19: 'K', 20: 'Ca',
    21: 'Sc', 22: 'Ti', 23: 'V', 24: 'Cr', 25: 'Mn', 26: 'Fe',
    27: 'Co', 28: 'Ni', 29: 'Cu', 30: 'Zn',
    31: 'Ga', 32: 'Ge', 33: 'As', 34: 'Se', 35: 'Br', 36: 'Kr',
    37: 'Rb', 38: 'Sr', 39: 'Y', 40: 'Zr',
    41: 'Nb', 42: 'Mo', 43: 'Tc', 44: 'Ru', 45: 'Rh', 46: 'Pd',
    47: 'Ag', 48: 'Cd', 49: 'In', 50: 'Sn',
    51: 'Sb', 52: 'Te', 53: 'I', 54: 'Xe', 55: 'Cs', 56: 'Ba',
    57: 'La', 58: 'Ce', 59: 'Pr', 60: 'Nd',
    61: 'Pm', 62: 'Sm', 63: 'Eu', 64: 'Gd', 65: 'Tb', 66: 'Dy',
    67: 'Ho', 68: 'Er', 69: 'Tm', 70: 'Yb',
    71: 'Lu', 72: 'Hf', 73: 'Ta', 74: 'W', 75: 'Re', 76: 'Os',
    77: 'Ir', 78: 'Pt', 79: 'Au', 80: 'Hg',
    81: 'Tl', 82: 'Pb', 83: 'Bi', 84: 'Po', 85: 'At', 86: 'Rn',
    87: 'Fr', 88: 'Ra', 89: 'Ac', 90: 'Th',
    91: 'Pa', 92: 'U', 93: 'Np', 94: 'Pu', 95: 'Am', 96: 'Cm',
    97: 'Bk', 98: 'Cf', 99: 'Es', 100: 'Fm',
    101: 'Md', 102: 'No', 103: 'Lr', 104: 'Rf', 105: 'Db', 106:
        'Sg', 107: 'Bh', 108: 'Hs', 109: 'Mt',
    110: 'Ds', 111: 'Rg', 112: 'Cn', 113: 'Nh', 114: 'Fl', 115:
        'Mc', 116: 'Lv', 117: 'Ts', 118: 'Og'
}
```

```
print('*****_CHEMBOS_*****')
print('*****_Overlap_Density_Viewer_*****')
print('*****UFPB*****\n')
```

*# Carregar o arquivo .cub*

```
path = input('Input the path of the .cub file :')
```

```
def process_file(path, elements):
    atoms = []
    coord = []
    symbol = []
    natom = []

    with open(path, 'r+') as file:
        # Pular linhas iniciais ate encontrar o numero de
        atomos
        next(file)
        next(file)
        natom = int(next(file).split()[0])

        # Extrair dimens es do grid
        nx = int(next(file).split()[0])
        ny = int(next(file).split()[0])
        nz = int(next(file).split()[0])

        # Ler as coordenadas e os numeros atomicos
        cont = 0
        for _ in range(natom):
            while cont < natom:
                l = file.readline().split()
                atoms.append(float(l[0]))
                coord.append(l[2:5])
```

```
        cont += 1

        # Mapear os numeros atomicos para os simbolos
        for i in atoms:
            if i in elements:
                symbol.append(elements[i])

    return atoms, coord, symbol, natom, nx, ny, nz

atoms, coord, symbol, natom, nx, ny, nz = process_file(path,
    elements)

# Definindo a densidade de recobrimento
print('Setting the values for the density ...')
with open(path, 'r') as file:
    lines = file.readlines()
    natom = int(lines[2].split()[0])
    notincluded = 6 + natom
    valu = lines[notincluded:]

values = []
for lines in valu:
    values.extend([float(num) for num in lines.split()])

volume_data = np.array(values).reshape(nx,ny,nz)
v = 0
for ix in range(nx):
    for iy in range(ny):
        for iz in range(nz):
            volume_data[ix, iy, iz] = values[v]
            v += 1
```

```

X,Y,Z = np.mgrid[0:nx, 0:ny, 0:nz]

ma = max(values)
print('The maximum value for this density is', ma, '.')

# Definindo as coordenadas dos atomos
x_esferas = [41, 77] # Coordenadas x dos centros atomicos
y_esferas = [26, 33] # Coordenadas y dos centros atomicos
z_esferas = [44, 40] # Coordenadas z dos centros atomicos
raios = [11, 9] # Radios das esfera
cores_esferas = ['black', 'darkgrey'] # Cores das esferas

min = input('Input the minimum value for the isosurface:')
max = input('Input the maximum value for the isosurface:')

# Cria o plot com multiplas isosurfaces
fig = go.Figure()

print('Preparing the graphic ...')
fig.add_trace(go.Isosurface(
    x=X.flatten(),
    y=Y.flatten(),
    z=Z.flatten(),
    value=volume_data.flatten(), # Valores dos dados
    volumetricos
    isomin=float(min), # Valor minimo para a isosuperficie
    isomax=float(max), # Valor maximo para a isosuperficie
    name='Overlap Density',
    surface_count=10,
    opacity=0.5,
    caps=dict(x_show=False, y_show=False, z_show=False),
    colorscale = 'Jet'))

```

```
)  
  
# Adicionar esferas como marcadores  
for i in range(len(x_esferas)):  
    fig.add_trace(go.Scatter3d(  
        x=[x_esferas[i]],  
        y=[y_esferas[i]],  
        z=[z_esferas[i]],  
        mode='markers',  
        marker=dict(  
            size=2 * raios[i], #Tamanho da esfera  
            symbol='circle', #Marcador para simular uma esfera  
            color=[cores_esferas[i]]  
        ),  
        text=[elements.get(num, str(num)) for num in atoms],  
        hoverinfo='text'  
    ))  
  
titulo = input('Set a title for the graphic:')  
fig.update_layout(title=titulo,  
    legend=dict(orientation="h", # Orienta ao horizontal  
        xanchor="center", # Alinhamento horizontal no centro  
        x=0.5 # Centraliza a legenda horizontalmente  
    ))  
  
fig.show()  
  
print('Finished.')
```