



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós Graduação em Química

**Expansão do modelo recobrimento das ligações químicas para
funções de onda multiconfiguracionais**

Carlos Vital dos Santos Júnior

Orientador: Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior

João Pessoa

- 25 de Abril, 2025 -



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós Graduação em Química

**Expansão do modelo recobrimento das ligações químicas para
funções de onda multiconfiguracionais**

Carlos Vital dos Santos Júnior

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior

João Pessoa

- 25 de Abril, 2025 -

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S237e Santos Júnior, Carlos Vital dos.
Expansão do modelo recobrimento das ligações
químicas para funções de onda multiconfiguracionais /
Carlos Vital dos Santos Júnior. - João Pessoa, 2025.
143 f. : il.

Orientação: Renaldo Tenório de Moura Júnior.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Ligações químicas. 2. ChemBOS software. 3.
Correlação dinâmica. 4. Descritores de ligação. 5.
Teoria LVM. 6. QTAIM. I. Moura Júnior, Renaldo Tenório
de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 544.14(043)

Trabalho de Tese de Doutorado apresentada pelo discente **CARLOS VITAL DOS SANTOS JUNIOR** e aprovada pela Comissão Examinadora composta abaixo, realizada no dia 25 de abril de 2025.

Documento assinado digitalmente
 **RENALDO TENÓRIO DE MOURA JÚNIOR**
Data: 27/04/2025 12:21:58-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior
UFRPE-Cabo de Santo Agostinho-PE
Orientador/Presidente

Documento assinado digitalmente
 **HELCIO JOSE BATISTA**
Data: 27/04/2025 21:02:46-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Hécio José Batista
UFRPE-REC-PE
Examinador externo

Documento assinado digitalmente
 **EDUARDO DE CASTRO AGUIAR**
Data: 26/04/2025 12:56:46-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Eduardo de Castro Aguiar
UFRPE-Belo Jardim-PE
Examinador externo

Documento assinado digitalmente
 **ELIZETE VENTURA DO MONTE**
Data: 27/04/2025 15:16:55-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Elizete Ventura do Monte
DQ/UFPB
Examinadora interna

Documento assinado digitalmente
 **GERD BRUNO DA ROCHA**
Data: 27/04/2025 14:10:23-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
DQ/UFPB
Examinador externo

Dedico esta tese à minha esposa, Ana Karoline e aos futuros filhos que Deus irá nos presentear!

No princípio, criou Deus os céus e a terra. A terra, porém, estava sem forma e vazia; havia trevas sobre a face do abismo, e o Espírito de Deus pairava por sobre as águas. Disse Deus: Haja luz; e houve luz. (Gn 1.1-3)

Agradeço ao meu Senhor Jesus Cristo, que me sustentou por toda a jornada, desde a graduação até o doutorado. Em todos os momentos, Ele esteve comigo, e sinto Sua presença até mesmo agora, enquanto escrevo estes agradecimentos, cumprindo a Sua promessa de estar conosco todos os dias de nossas vidas. Sem Ele, certamente não teria conseguido concluir nenhum dos trabalhos feitos aqui. Ele me sustentou e me carregou durante todo o trajeto; quando me senti assustado e triste, foi Ele quem me acolheu. Ele é o Criador e Sustentador de todas as coisas. Tudo foi criado por meio d'Ele e, sem Ele, nada do que foi feito se fez. A Ele, portanto, toda honra, toda glória, todo louvor e toda adoração. Ele é o Alpha e o Ômega, o Princípio e o Fim, e sem Ele, nada do que eu fiz durante toda esta jornada teria sentido ou significado algum para mim.

Ele me deu uma esposa maravilhosa, Ana Karoline, que me auxiliou durante todo o processo, sendo usada por Ele para enxugar minhas lágrimas, me dar suporte e exortação quando necessário. Pude sentir o Amor do meu Criador e Senhor através da vida dela, e agradeço imensamente a Ele pela vida dela. Ele também me deu uma família. Meu pai, Carlos Vital, um dos homens mais fortes que eu conheço, que me ensinou como ser um homem de força também. Ele me deu minha mãe, Maria Aparecida, uma das mulheres mais sábias que eu conheço, que me tornou menos tolo a cada dia com seus conselhos. Pude sentir a proteção e a provisão do meu Senhor a cada dia através da vida dos meus pais.

Agradeço a Deus pela vida do meu orientador e amigo, professor Renaldo, foi através dele que meu Senhor Jesus me revelou vários segredos de Sua criação maravilhosa, além de me auxiliar nos momentos em que as dificuldades de seguir o caminho acadêmico tentaram me parar e me fazer desistir. Deus me fez conhecer Seu afeto por meio do carinho e alegria que me providenciaram meus irmãos Camilly e Antônio Neto. Também me mostrou o valor de ter bons amigos através da parceria dos amigos que fiz durante toda esta jornada: Wallison, Jonatas, Robson, Eduardo, Igor, Ingrid, Jéssika, Rodolfo, Willis e Marcus. Através da minha igreja, meu Senhor falou comigo todos os dias, na pessoa do meu pastor Silvano, que é um instrumento nas mãos de Deus para nos ensinar como cuidar de uma ovelha ferida. Sou extremamente grato a Deus pela vida de todos vocês e peço ao Senhor Jesus que os abençoe grandemente, principalmente com o conhecimento que só Ele pode nos dar. A todos vocês, deixo o

meu muito obrigado.

Agradeço também ao suporte e provisão que permitiram que este trabalho fosse realizado. Ao professor Gerd, que me acolheu em seu laboratório e me permitiu usufruir do excelente ambiente do LQQC. Agradeço também à professora Kraka, por ter contribuído com aconselhamentos em relação ao trabalho desenvolvido, revisão de textos e acesso ao cluster da SMU, além da oportunidade de contribuir com o desenvolvimento do LModeA. Agradeço ao programa de Pós-Graduação em Química, por ter me acolhido e confiado recursos do programa, através da bolsa e de auxílios para participação no SBQT em 2023. Agradeço também à UFPB, CAPES, CNPq e ao Governo Federal pelo suporte financeiro.

Resumo

A descrição da estrutura eletrônica de uma ligação química é fundamental para todos os sistemas químicos desde reações orgânicas ou inorgânicas, á interações de hidrogênio em proteínas ou ligações coordenadas em complexos contendo lantanídeos ou actinídeos. Vários modelos teóricos baseados em mecânica quântica vêm sendo desenvolvidos e melhorados com o intuito de fornecer uma descrição que melhor explique como alterações estruturais nas moléculas afetam sua capacidade de formar uma ligação química. O modelo de recobrimento das ligações químicas busca avaliar as interações do ponto de vista da densidade eletrônica compartilhada entre dois átomos. Inicialmente, o modelo contava com uma aplicabilidade restrita a métodos de única configuração eletrônica, neste trabalho as equações para obtenção dos chamados descritores de recobrimento foram reescritas com o objetivo de expandir sua aplicabilidade a funções de onda multiconfiguracionais. Portando o trabalho compreende desenvolvimento de novas equações para o cálculo destes descritores, programação desta nova metodologia no programa ChemBOS e aplicação da metodologia em sistemas genéricos como prova de conceito. Concernente a prova de conceito do método, foi feita uma análise sistemática de ligações covalentes, iônicas, covalente polar e charge-shift, usando método CASSCF e DCD-CAS(2) para uma ampla variedade de sistemas moleculares, incluindo ligações X-O em X-OH (X = H, Li, Na, H₂B, H₃C, H₂N, HO, F) e LiX' (X' = F, Cl e Br). Após a expansão, o modelo de recobrimento apresenta um potencial de descrição de ligação química sendo uma ferramenta complementar e alternativa a modelos de ligação bem consolidados como a teoria quântica dos átomos em moléculas (QTAIM). O modelo também foi aplicado na explicação do perfil de dissociação da ligação Li-F, revelando alta sensibilidade à inversão iônica/neutra durante o afastamento, destacando seu potencial para elucidar fenômenos complexos de ligação e oferecendo novas possibilidades para a compreensão da dinâmica das ligações químicas multiconfiguracionais. Por fim, o modelo foi aplicado para complexos simples contendo átomos metálicos de lantanídeos e actinídeos, demonstrando alta sensibilidade ao tipo de ligação observada.

Palavras-Chave: função de onda multiconfiguracional, modelo de recobrimento, ChemBOS *software*, correlação dinâmica, descritores de ligação, LVM, QTAIM.

Abstract

The description of the electronic structure of a chemical bond is fundamental for all chemical systems, from organic or inorganic reactions to hydrogen interactions in proteins or coordinated bonds in complexes containing lanthanides or actinides. Several theoretical models based on quantum mechanics have been developed and improved to provide a description that better explains how structural changes in molecules affect their ability to form a chemical bond. The overlap model aims to evaluate interactions from the perspective of the shared electronic density between two atoms. Initially, the model had limited applicability to single-electronic-configuration methods. In this work, the equations for obtaining the so-called overlap descriptors were rewritten to expand their applicability to multiconfigurational wavefunctions. Thus, this study comprises the development of new equations for calculating these descriptors, the implementation of this new methodology in the ChemBOS software, and the application of the methodology to generic systems as a proof of concept. A systematic analysis was performed on covalent, ionic, polar covalent, and charge-shift bonds using the CASSCF and DCD–CAS(2) methods for a wide range of molecular systems, including X–O bonds in X–OH ($X = \text{H, Li, Na, H}_2\text{B, H}_3\text{C, H}_2\text{N, HO, F}$) and LiX' ($X' = \text{F, Cl, and Br}$). After its expansion, the overlap model demonstrates significant potential for describing chemical bonding, serving as both a complementary and alternative tool to well-established bonding models such as the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). The model was also applied to explain the dissociation profile of the Li–F bond, revealing high sensitivity to ionic/neutral inversion during bond stretching, highlighting its potential to elucidate complex bonding phenomena and offering new possibilities for understanding multiconfigurational chemical bond dynamics. Finally, the model was applied to simple complexes containing lanthanide and actinide metal atoms, demonstrating high sensitivity to the type of bonding observed.

Key-words: multiconfigurational wave function, overlap model, ChemBOS *software*, dynamic correlation, bonding descriptors, LVM, QTAIM.

1	Introdução	15
2	Objetivos	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	Referencial Teórico	21
3.1	Métodos computacionais de química quântica	21
3.1.1	Método Hartree-Fock	22
3.1.2	Métodos pós-Hartree Fock	25
3.1.2.1	Métodos CI	25
3.1.2.2	Métodos MCSCF	26
3.1.2.3	Métodos CC	27
3.1.2.4	Método Perturbativo de Møller-Plesset (MP)	28
3.2	Descritores de ligações químicas	31
3.2.1	Teoria quântica de átomos em moléculas	31
3.2.1.1	Fundamentos da teoria	31
3.2.1.2	Descritores QTAIM	31
3.2.1.3	Influência do nível de teoria na QTAIM	32
3.2.2	Modelo de Recobrimento das Ligações Químicas	35
3.2.2.1	Fundamentos da teoria	35
3.2.2.2	Descritores OP/TOP	37

3.2.3	Implicações da dependência com o nível de teoria no estudo das ligações químicas	38
3.2.4	Teoria dos modos locais de vibração	40
4	Metodologia	42
4.1	Avaliação da dependência dos descritores de recobrimento ao tipo de função de base	42
4.1.1	Metodologia de obtenção de descritores de recobrimento a partir de orbitais moleculares localizados	43
4.1.2	Avaliação da dependência dos descritores OP com tipo de função de base	45
4.2	Reformulação das equações para o cálculo dos descritores de recobrimento partindo de uma função de onda multiconfiguracional	47
4.2.1	Obtenção da densidade de recobrimento utilizando orbitais canônicos	48
4.2.2	Obtenção da densidade eletrônica de recobrimento multiconfiguracional	51
4.2.3	Implementação computacional de algoritmo para o cálculo dos descritores OP utilizando função de onda multiconfiguracional no programa ChemBOS	54
4.2.4	Avaliação da dependência da densidade de recobrimento em função do aumento do tamanho do espaço ativo	55
4.2.5	Análise de ligações químicas predominantemente covalentes, predominantemente iônicas, covalente polar e charge-shift	56
4.2.6	Análise do efeito da inclusão de correlação dinâmica no perfil de dissociação da ligação Li-F	58
4.2.7	Análise de ligações químicas em complexos contendo Ln e Ac	58
5	Resultados e discussão	61
5.1	Avaliação da dependência dos descritores de recobrimento ao tipo de função de base	62
5.1.1	Tendências gerais nos sistemas teste	62

5.1.2	Dependência dos descritores de recobrimento ao tipo de função de base	67
5.2	Reformulação das equações para o cálculo dos descritores de recobrimento utilizando função de onda multiconfiguracional	82
5.2.1	Extração de recobrimento a partir de orbitais canônicos e sua equivalência com a obtenção baseada em orbitais localizados	82
5.2.2	Implementação computacional de algoritmo para o cálculo dos descritores OP utilizando função de onda multiconfiguracional no programa ChemBOS	85
5.2.3	Avaliação da dependência dos descritores de recobrimento com o tipo de função de base e tamanho do espaço ativo	87
5.2.4	Análise de ligações químicas predominantemente covalentes, predominantemente iônicas, covalente polar e charge-shift	92
5.2.4.1	Tendências Gerais	92
5.2.4.2	Análise do modelo de recobrimento	96
5.3	Análise do efeito da inclusão de correlação dinâmica no perfil de dissociação da ligação Li-F	102
5.4	Aplicação do modelo OP ao estudo de ligações M-L em complexos contendo Ln e Ac	107
6	Conclusões	111

Lista de Figuras

- 3.1 Ilustração da densidade eletrônica de recobrimento em mapas 2D (a) and 3D (b) para a ligação química C-C no (C_2H_6). Os descritores topológicos ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ estão destacados em (b). Cálculo feito em nível de teoria ω -B97X-D/def2TZVP. 38
- 4.1 Sistemas moleculares usados para avaliar a dependência com o tipo de função de base. As ligações químicas estudadas estão destacadas em azul. 46
- 4.2 Número de configurações para cada tamanho de espaço ativo da água . 56
- 4.3 Representação dos sistemas moleculares estudados e as respectivas ligações químicas de interesse (destacadas em verde). 57
- 4.4 Representação dos complexos metálicos estudados contendo átomos de Ln e Ac. 59
- 5.1 Descritores de recobrimento das ligações químicas para as ligações C–C (no C_2H_6), C–O (no CH_3OH) e C–F (no CH_3F) utilizando o nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP. Os mapas de densidade eletrônica de recobrimento foram calculados programa ChemBOS e desenhados no VESTA com corte de $0.01 e/a_0^3$ 63
- 5.2 Descritores de recobrimento das ligações químicas para as ligações duplas C=C (no C_2H_4) e C=O (no H_2CO) utilizando o nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP. Ligações σ (a, c, e, g), e ligações π (b, d, f, h). Os mapas de densidade eletrônica de recobrimento foram calculados no programa ChemBOS e desenhados no VESTA com corte de $0.01 e/a_0^3$. . 64

5.3	Comparação da posição dos pontos críticos de ligação química (BCP) e pontos críticos de recobrimento (OCP) nos sistemas estudados. Os BCPs em amarelo e OCPs em rosa.	65
5.4	Descritores de recobrimento das ligações químicas para as ligações Li–Br, Li–Cl e Li–F utilizando o nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP. Os mapas de densidade eletrônica de recobrimento foram calculados no programa ChemBOS e desenhados no VESTA com corte de $0.01 e/a_0^3$	66
5.5	Valores de ρ_{OP} (a), α_{OP} (b) e J_{OP}^{intra} (c) para ligações simples no etano (C–C), metanol (C–O), e fluorometano (C–F) utilizando o funcional ω B97X-D e diversos tipos de conjuntos de funções de base. As funções de base foram classificadas na Tabela 4.1 como: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). Geometria obtida com nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP.	69
5.6	Valores de ρ_{OCP} (a) e $\nabla^2\rho_{OCP}$ (b) para ligações simples no etano (C–C), metanol (C–O), e fluorometano (C–F) utilizando o funcional ω B97X-D e diversos tipos de conjuntos de funções de base. As funções de base foram classificadas na Tabela 4.1 como: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). Geometria obtida com nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP.	70
5.7	Valores de ρ_{BCP} (a), H_{BCP} (b) e $\nabla^2\rho_{BCP}$ (c) para ligações simples no etano (C–C), metanol (C–O), e fluorometano (C–F) utilizando o funcional ω B97X-D e diversos tipos de conjuntos de funções de base. As funções de base foram classificadas na Tabela 4.1 como: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). Geometria obtida com nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP.	72

- 5.8 Valores de ρ_{OP} (a), α_{OP} (b) e J_{OP}^{intra} (c) para ligações duplas no eteno (C=C) e no formaldeído (C=O) utilizando o funcional ω B97X-D e diversos tipos de conjuntos de funções de base. As funções de base foram classificadas na Tabela 4.1 como: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). Geometria obtida com nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP. 74
- 5.9 Valores de ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ para a ligações do tipo σ e π no eteno (C=C) e no formaldeído (C=O). Funcional: ω B97X-D e funções de base: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). 75
- 5.10 Valores de $\rho_{r_{BCP}}$ (a), $H(r_{BCP})$ (b) e $\nabla^2/\rho_{r_{BCP}}$ (c) para a ligações duplas no eteno (C=C) e no formaldeído (C=O) utilizando o funcional ω B97X-D e diversos tipos de conjuntos de funções de base. As funções de base foram classificadas na Tabela 4.1 como: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). Geometria obtida com nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP. 76
- 5.11 Valores de ρ_{OP} (a), α_{OP} (b) e J_{OP}^{intra} (c) para as ligações simples em brometo de lítio (Li-Br), cloreto de lítio (Li-Cl) e fluoreto de lítio (Li-F) utilizando o funcional DFT ω B97X-D e diversos conjuntos de bases. Os conjuntos de bases foram divididos da seguinte forma: Pople, Ahlrichs e Dunning. As geometrias foram obtidas no nível ω B97X-D/Def2TZVP. 78
- 5.12 Valores de ρ_{BCP} (a), H_{BCP} (b) e $\nabla^2\rho_{BCP}$ (c) para as ligações simples em brometo de lítio (Li-Br), cloreto de lítio (Li-Cl) e fluoreto de lítio (Li-F) utilizando o funcional DFT ω B97X-D e diversos conjuntos de bases. Os conjuntos de bases foram divididos da seguinte forma: Pople, Ahlrichs e Dunning. As geometrias foram obtidas no nível ω B97X-D/Def2TZVP. 79

5.13	Valores de ρ_{OCP} (a) e $\nabla^2\rho_{OCP}$ (b) para as ligações simples em brometo de lítio (Li–Br), cloreto de lítio (Li–Cl) e fluoreto de lítio (Li–F) utilizando o funcional DFT ω B97X-D e diversos conjuntos de bases. Os conjuntos de bases foram divididos da seguinte forma: Pople, Ahlrichs e Dunning. As geometrias foram obtidas no nível ω B97X-D/Def2TZVP.	80
5.14	Descritores OP/TOP para a ligação O–C em H ₃ C–OH obtidos usando um único MO localizado (a), abrangendo todos os LMOs (b) e incluindo todos os MOs canônicos (c). A Figura (d) exhibe as densidades eletrônicas total ($\rho(\vec{r})$) e de recobrimento ($\rho_{OP}(\vec{r})$) ao longo do eixo da ligação O–C, considerando todos os LMOs/CMOs. Os mapas de $\rho_{OP}(\vec{r})$ em (a), (b) e (c) apresentam isossuperfícies com valores de contorno de 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 e 0,15 e/a_0^3 , utilizando um esquema de cores vermelho-verde-azul, conforme indicado em (a). Cálculos realizados no nível HF/def2-TZVP. As figuras foram geradas utilizando o software ChimeraX, onde um plano de corte foi aplicado nos planos da ligação O–C.	84
5.15	Avaliação do desempenho do algoritmo ASII no cálculo de uma integral de Coulomb 6D para a ligação O–H dentro de uma molécula de água, no nível de teoria CASSCF(6,6)/def2QZVPPD. O número de núcleos variou de 1 a 128.	87
5.16	Variações no momento de dipolo molecular (a) e na densidade de recobrimento O–H ρ_{OP} (b) com o tamanho do espaço ativo em H ₂ O para diferentes conjuntos de bases. Os cálculos foram realizados utilizando tamanhos de espaço ativo CASSCF variando de 6 a 30 e tamanhos de espaço ativo DCD-CAS de 6 a 10.	88

- 5.17 (a) Perfis das densidades eletrônicas total e de recobrimento ao longo do eixo da ligação HO–H calculados em HF/def2QZVPPD. (b) e (c) mostram, respectivamente, os perfis das densidades total e de recobrimento ao longo do eixo da ligação HO–H no nível CAS(6,30) utilizando vários conjuntos de bases. (d) ilustra isossuperfícies da diferença de densidade eletrônica ($\pm 0.006 e/a_0^3$ em azul/vermelho) obtidas com diferentes conjuntos de bases de Dunning no contexto CAS(6,30). (e) apresenta descritores OP/TOP para diversos conjuntos de bases no nível CAS(6,30). Nos perfis das figuras (a), (b) e (c), o átomo de oxigênio está à esquerda e o átomo de hidrogênio à direita. 90
- 5.18 Descritores OP/TOP para a ligação O–O em HO–OH obtidos utilizando as funções de onda Hartree-Fock (a) e CAS(10,16) (b). O painel (c) exhibe as densidades eletrônicas total ($\rho(\vec{r})$) e de recobrimento ($\rho_{OP}(\vec{r})$) ao longo do eixo da ligação O–O. Os mapas de $\rho_{OP}(\vec{r})$ em (a) e (b) variam de 0 a $0.16 e/a_0^3$ em um esquema de cores vermelho-verde-azul. Cálculos realizados com o conjunto de bases def2QZVPPD. As figuras foram geradas utilizando o software ChimeraX, onde um plano de corte foi aplicado no plano da ligação O-O. 95
- 5.19 Perfis de $\rho_{OP}(\vec{r})$ ao longo do eixo da ligação para os sistemas de teste **1-11**. Nos gráficos (a) e (b), os átomos de oxigênio estão representados no lado esquerdo, enquanto no gráfico (c), trata-se do átomo de lítio. Os cálculos foram realizados no nível de teoria CASSCF/def2-QZVPPD. 97
- 5.20 Descritores OP/TOP e mapas de $\rho_{OP}(\vec{r})$ para as ligações O–X, onde X = BH₂, CH₃, NH₂, OH e F. Isossuperfícies com valores de contorno de 0.01, 0.03, 0.06, 0.10 e $0.15 e/a_0^3$ foram utilizadas em um esquema de cores vermelho-verde-azul, conforme indicado em (a). Os cálculos foram realizados no nível de teoria CASSCF/def2-QZVPPD. As figuras foram geradas utilizando o software ChimeraX, aplicando um plano de corte nos planos das ligações C-X. 99

5.21	Visualização dos dois principais orbitais moleculares (MOs) que constituem a função de onda CAS(2,6) com <i>State Average</i> durante o processo de dissociação da ligação Li–F. O número 1 refere-se ao Li e 2 ao átomo de F. O MO (a) é predominantemente composto por orbitais atômicos do tipo p_z do F, enquanto o MO (b) é derivado principalmente de orbitais atômicos do tipo s do Li. Cada caixa corresponde a uma distância específica ao longo da dissociação de Li–F, exibindo os coeficientes CASSCF e informações sobre a composição dos determinantes de Slater. Os números dentro de cada determinante de Slater indicam a ocupação do respectivo MO, com azul representando (a) e vermelho representando (b). Os MOs são representados com isossuperfícies definidas em $0.05 e/a_0^3$	103
5.22	Descritores OP/TOP: (a) ρ_{OP} , (b) J_{OP}^{intra} , (c) ρ_{OCP} e (d) $\nabla^2\rho_{OCP}$ para o perfil de dissociação da ligação Li–F usando as funções de onda CASSCF(2,6) e DCD-CASSCF(2,6).	105
5.23	Mapas de densidade de recobrimento para as ligações M-L nos sistemas EuX_3 para $X = \text{Br, Cl e F}$, UO_2 , UO_2^2 , UN_2 e $\text{UO}_2(\text{CO})_4$. Isossuperfícies com valores de contorno de 0.01, 0.03, 0.06 e $0.10 e/a_0^3$ foram utilizadas em um esquema de cores vermelho-verde-azul. Os cálculos foram realizados no nível de teoria CAS(6,7)/DKH-def2-TZVP/SARC2-DKH-QZVP para os Ln e CAS(8,10)/DKH-def2-TZVP/SARC-DKH-TZVP para os sistemas com Ac. As figuras foram geradas utilizando o software ChimeraX, aplicando um plano de corte nos planos das ligações M-L.	109

Lista de Tabelas

- 4.1 Resumo contendo informações da composição de todos os conjuntos de funções de base utilizados para obtenção dos descritores de ligação química QTAIM e OP/TOP. As bases estão agrupadas em três conjuntos: 1-8 Pople's, 9-22 Ahlrichs' , and 23-28 Dunning's. 47
- 5.1 Resultados para os exemplos de teste 1-12: distância de ligação r (em Å), densidade de recobrimento ρ_{OP} (em e), repulsão intra-recobrimento J_{OP}^{intra} (em E_h), densidade no ponto crítico de recobrimento ρ_{OCP} (em e/a_0^3), Laplaciano de ρ_{OCP} no OCP $\nabla^2\rho_{OCP}$ (em e/a_0^5), densidade eletrônica no BCP ρ_{BCP} (em e/a_0^3), densidade de energia local H_{BCP} (em E_h/a_0^3), Laplaciano de ρ_{BCP} (em e/a_0^5) e constante de força de alongamento local da ligação k^a (em mDyn/Å). Os cálculos foram realizados no nível de teoria CASSCF/def2-QZVPPD. 93

5.2 Resultados para ligações químicas M-L nos complexos metálicos con-
tendo EuX_3 para $X = \text{Br}, \text{Cl e F}, \text{UO}_2, \text{UO}_2^2, \text{UN}_2$ e $\text{UO}_2(\text{CO})_4$: distância de
ligação r (em Å), densidade de recobrimento ρ_{OP} (em e), repulsão intra-
recobrimento J_{OP}^{intra} (em E_h), densidade no ponto crítico de recobrimento
 ρ_{OCP} (em e/a_0^3), Laplaciano de ρ_{OCP} no OCP $\nabla^2\rho_{OCP}$ (em e/a_0^5), densi-
dade eletrônica no BCP ρ_{rBCP} (em e/a_0^3), densidade de energia local H_{BCP}
(em E_h/a_0^3) e Laplaciano de ρ_{rBCP} (em e/a_0^5). Os cálculos foram realiza-
dos no nível de teoria CAS(6,7)/DKH-def2-TZVP/SARC2-DKH-QZVP
para os Ln e CAS(8,10)/DKH-def2-TZVP/SARC-DKH-TZVP para os
sistemas com Ac. 108

Lista de Símbolos

ASII Adaptive Subspace by Integral Importance

BCP Bond Critical Point

CAS Complete Active Space

ChemBOS Chemical Bond Overlap Software

CMO Canonical Molecular Orbital

CSBs Charge Shift Bonds

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital

LMO Localized Molecular Orbital

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital

LVM Local vibrational modes

MCSCF Multi-Configuration Self-Consistent Field

OCP Overlap Critical Point

OP Overlap Properties

QTAIM Quatum theory of atoms in molecules

O estudo das ligações químicas é fundamental para a ciência e tecnologia, pois fornece uma base essencial para a compreensão das propriedades e características das moléculas em materiais, bem como de seu potencial reacional. Desde o surgimento da mecânica quântica,^[1-4] diversas teorias foram desenvolvidas para modelar e caracterizar a natureza das ligações químicas, resultando no desenvolvimento de distintos descritores sob diferentes perspectivas.^[5,6] Algumas das abordagens mais conhecidas para a análise de ligações químicas podem ser classificadas em três grupos.

O primeiro grupo inclui descritores baseados em energia, como a BDE (do inglês *Bond Dissociation Energy*) ou BE (do inglês *Bond Energy*),^[7] além dos respectivos esquemas de análise de decomposição de energia: EDA (do inglês *Energy Decomposition Analysis*)^[8-13] e ASM (do inglês *Activation Strain Model*).^[14] Deve-se ter em mente que energias e propriedades relacionadas fornecem apenas uma visão geral das ligações químicas. Dada sua natureza cumulativa, elas refletem a energia necessária para a quebra da ligação, mas também incluem contribuições energéticas associadas ao relaxamento geométrico e à reorganização da densidade eletrônica nos fragmentos de dissociação.^[15-20]

O segundo grupo compreende métodos baseados na análise da função de onda ou da densidade eletrônica, como a QTAIM (do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules*),^[21-24] a ELF (do inglês *Electron Localization Function*),^[25] bem como a análise de Orbitais Moleculares^[26] e NBO (do inglês *Natural Bond Orbitals*).^[27,28]

O terceiro grupo fundamenta-se na espectroscopia vibracional, sendo a teoria LVM (do inglês *Local Vibrational Mode*)^[29-35] seu representante mais proeminente. Os modos

normais de vibração apresentam uma natureza deslocalizada, tornando-se impraticável, na maioria dos casos, associar corretamente uma frequência vibracional normal a uma vibração específica de ligação, ângulo ou diedro. A partir da análise vibracional local, é possível decompor um modo normal em contribuições locais associadas a estiramentos de ligações ou distorções em ângulos e diedros. Para cada um desses modos locais, existe uma constante de força local associada, a qual tem sido amplamente utilizada como descritor da força de ligação em diversos sistemas.

Recentemente, um novo conjunto de descritores de ligação química baseados na decomposição da densidade eletrônica foi introduzido como parte do modelo de recobrimento (OP, do inglês *Overlap*).^[36] Essa teoria fundamenta-se no conceito de polarizabilidade de recobrimento, inicialmente introduzido por Malta e coautores,^[37] e abrange uma variedade de descritores de ligação química que foram expandidos em trabalhos mais recentes.^[38] Essa extensão inclui a análise topológica da densidade de recobrimento (TOP, do inglês *Topology of Overlap*), que apresenta um mecanismo de busca semelhante ao do modelo QTAIM. A única diferença é que, na QTAIM, a topologia da densidade eletrônica total é analisada, enquanto os descritores topológicos de recobrimento buscam descrever a superfície de uma fração da densidade eletrônica pertencente simultaneamente aos dois átomos envolvidos na ligação, denominada densidade de recobrimento.

O modelo foi originalmente desenvolvido para a análise de sistemas diatômicos^[37] e, inicialmente, demonstrou utilidade na descrição da covalência das ligações Ln–L em complexos de lantanídeos.^[39] Posteriormente, foi aplicado com sucesso ao estudo de uma variedade de sistemas, incluindo moléculas diatômicas,^[40,41] sistemas moleculares simples,^[36,42] compostos de coordenação^[43–46] e materiais no estado sólido.^[41,47] A polarizabilidade de recobrimento, um dos descritores OP que mede a capacidade de uma densidade de recobrimento se polarizar em resposta à ação de um potencial elétrico, demonstrou ser de grande importância para explicar a relação existente entre as intensidades de transição 4f–4f e o caráter covalente das ligações Ln–L.^[45,48–50] Além disso, outros descritores OP têm sido empregados com sucesso na descrição de ligações químicas em reações orgânicas,^[42] apresentando resultados em excelente concordância com o modelo QTAIM^[21] e a teoria LVM.^[29,30,32]

Todos os métodos mencionados anteriormente (BDE, EDA, ASM, LVM, QTAIM,

ELF e NBO) fornecem descritores de ligação química cuja exatidão depende diretamente do modelo químico empregado para descrever a função de onda e/ou a densidade eletrônica do sistema molecular alvo. Nesse contexto, a simplicidade e a eficiência computacional dos métodos e aproximações da DFT (do inglês *Density Functional Theory*), que tratam a correlação eletrônica com base em parâmetros, podem ser insuficientes para sistemas com forte correlação eletrônica, ou seja, aqueles com significativo caráter multirreferencial.^[51]

A teoria da função de onda há muito tempo estabelece que nem todas as espécies químicas podem ser representadas adequadamente por uma função de onda de única configuração. Para casos em que o estado eletrônico de uma molécula não pode ser descrito corretamente através de um único determinante de Slater, o método CASSCF (do inglês *Complete Active Space Self-Consistent Field*)^[52] oferece uma alternativa que permite recuperar os efeitos de correlação eletrônica estática. Para recuperar também a correlação eletrônica dinâmica, utilizam-se métodos como CASPT2 (do inglês *Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory*)^[53,54] e NEVPT2 (do inglês *Second-Order N-Electron Valence State Perturbation Theory*).^[55]

Os métodos CASPT2 e NEVPT2 mantêm uma função de onda de ordem zero congelada.^[56] Portanto, qualquer descritor de ligação química baseado na densidade eletrônica derivada dessa função de onda de ordem zero reflete a qualidade do CASSCF puro, ou seja, o descritor não leva em conta a correlação dinâmica. Essa limitação é frequentemente observada em diversas aplicações da QTAIM. Em contraste com os descritores baseados na densidade, descritores baseados em energia calculados com CASPT2 ou NEVPT2 incorporam efeitos de correlação dinâmica, tornando-os superiores em termos de exatidão. No entanto, como mencionado anteriormente, esses descritores fornecem apenas uma medida global da força da ligação devido à sua natureza cumulativa.

Considerando a substancial importância dos métodos MCSCF (do inglês *Multi-Configuration Self-Consistent Field*) na obtenção de descritores de ligação química mais exatos para sistemas multirreferenciais,^[57] este estudo tem como objetivo principal a expansão do modelo OP/TOP para o estudo de ligações químicas partindo de uma função de onda MCSCF. Isto abrange a reformulação das equações para obtenção da densidade de recobrimento utilizando orbitais canônicos com funções de onda

multideterminantais, a implementação computacional dessas equações no programa ChemBOS e a aplicação a sistemas de teste como prova de conceito da teoria.

A molécula de H₂O serviu como exemplo de referência para a avaliação da convergência do conjunto de bases e do tamanho do espaço ativo, enquanto o conjunto de exemplos de teste, incluindo ligações X–O em X–OH (X = H, Li, Na, H₂B, H₃C, H₂N, HO, F) e LiX' (X' = F, Cl e Br), foi adotado para avaliar a implementação MCSCF e compará-los com os descritores QTAIM e LVM.

Além disso, foi feita uma avaliação do efeito da inclusão de correlação dinâmica no estudo da densidade eletrônica de recobrimento ao longo do perfil de dissociação da ligação Li–F, utilizando a função de onda DCD-CAS(2). O modelo OP/TOP também foi aplicado ao estudo das ligações Eu–X em sistemas EuX₃ (X = F, Cl e Br), e U–O, U–N e U–C nos sistemas UO₂, UO₂²⁺, UN₂ e UO₂(CO)₄, todos calculados a partir de métodos CASSCF.

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é reformular a obtenção dos descritores de recobrimento das ligações químicas, expandindo sua aplicabilidade para funções de onda MCSCF, implementar essa nova abordagem no programa ChemBOS e realizar uma prova de conceito aplicando o modelo a diversos tipos de ligações, incluindo ligações coordenadas Ln–L e Ac–L.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

1. **Avaliação da dependência dos descritores de recobrimento em relação ao tipo de função de base;**
2. **Reformulação das equações para o cálculo dos descritores de recobrimento utilizando uma função de onda multiconfiguracional;**
3. **Implementação computacional do algoritmo para o cálculo dos descritores OP utilizando função de onda multiconfiguracional no programa ChemBOS;**
4. **Avaliação da dependência da densidade de recobrimento multiconfiguracional em relação ao tipo de função de base e ao aumento do espaço ativo;**

5. Análise de ligações químicas predominantemente covalentes, predominantemente iônicas, covalentes polares e do tipo charge-shift, como prova de conceito da metodologia desenvolvida;
6. Análise do efeito da inclusão de correlação dinâmica no perfil de dissociação da ligação Li–F;
7. Análise de ligações químicas em complexos contendo Ln e Ac, como prova de conceito da metodologia.

Neste tópico serão abordados conceitos chave acerca das teorias que serão exploradas ao longo do trabalho, assim como a descrição de métodos computacionais que tornam possível aplicar estas teorias de forma prática e intuitiva.

3.1 Métodos computacionais de química quântica

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma metodologia para efetuar um pós-tratamento de uma função de onda, ou seja, partindo de uma função de onda otimizada, é possível utilizá-la para obter informações acerca do sistema modelado. Neste caso em especial, o interesse está localizado em suas ligações químicas. Portanto, é necessário revisar o conceito de função de onda e as metodologias utilizadas para obtê-la.

Para estudar a estrutura eletrônica de uma molécula, é necessário descrever o estado de seus elétrons que pode ser modificado mediante as alterações estruturais que podem ocorrer devido a reações químicas, formação de complexos, excitação vibracional, rotacional, eletrônica, aplicação de campo elétrico ou magnético, entre outras. Todas essas alterações químicas e físicas podem modificar o estado dos elétrons na molécula, tornando essencial uma descrição precisa do estado eletrônico. Isso só pode ser realizado por meio da mecânica quântica, pois a mecânica clássica não consegue lidar com efeitos puramente quânticos, como a covalência das ligações químicas.^[58]

Já existe uma solução analítica da equação de Schrodinger para o átomo de hidrogênio. No entanto para um sistema multieletrônico, as únicas soluções possíveis são

numéricas.^[59] A dificuldade central desses métodos é descrever a correlação eletrônica, que pode ser entendida como as possíveis formas que o estado de um elétron é afetado em detrimento do estado dos demais. É nesse ponto que surge uma grande quantidade de métodos propondo soluções para esta equação, cada um buscando um equilíbrio entre a exatidão na descrição do efeito desejado e o custo computacional, devido à quantidade, às vezes impraticável, de integrais que precisam ser computadas.^[60]

Existem métodos que substituem grande parte dessas integrais por valores ajustados a dados experimentais, acelerando a obtenção dos resultados e tornando possível a aplicação da teoria a sistemas que, de outra forma, seriam inalcançáveis devido a limitações computacionais. Esses são os métodos semi-empíricos.^[58] Já os métodos *ab initio*^[61] apresentam formas de resolver essa equação sem a necessidade de utilizar dados experimentais. Contudo, em muitos casos, a quantidade de cálculos envolvidos restringe sua aplicação a sistemas com pouco mais de 10 átomos. O foco principal deste trabalho são os métodos *ab initio*, portanto eles serão detalhados a seguir.

3.1.1 Método Hartree-Fock

Nos métodos *ab initio*, é comum utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, na qual o acoplamento do movimento dos elétrons e dos núcleos é negligenciado.^[59] Isso permite que a solução da equação de Schrödinger seja obtida para a parte eletrônica, utilizando as posições nucleares como constantes. Os métodos computacionais de química quântica divergem entre si principalmente na forma que trata ou negligencia a correlação eletrônica, como mencionado anteriormente. A abordagem mais elementar para lidar com esse problema foi alcançada através do modelo das partículas independentes, no qual o movimento de um elétron é descrito de forma independente da dinâmica dos demais elétrons. Uma forma aceitável de realizar essa aproximação é considerar que cada elétron da molécula se move em um potencial eletrostático gerado pela média da ação dos outros elétrons, está é uma forma de definir o método Hartree-Fock (HF).^[61]

No modelo HF, um orbital é definido por uma função de onda que descreve uma partícula, neste caso, um elétron. A função de onda HF pode ser construída a partir do produto desses orbitais. Os elétrons são férmions indistinguíveis, ou seja, possuem

spin $\frac{1}{2}$, o que faz com que toda a função de onda seja antissimétrica (muda de sinal quando dois elétrons são permutados).^[61]

A forma mais utilizada para representar matematicamente uma função de onda é por meio de um determinante de Slater,^[62] mas é importante ressaltar que não é a única forma. Pelo princípio variacional, é possível otimizar esse determinante por meio de um procedimento SCF (do inglês *Self-Consistent Field*), com o objetivo de encontrar o conjunto de orbitais moleculares (ou a função de onda) que forneça a menor energia eletrônica total da molécula.

A forma dos orbitais contém informações sobre o estado dos elétrons na molécula e pode ser utilizada para determinar a probabilidade do elétron está em uma determinada região do espaço.^[59] Isso ocorre porque a atração pelo núcleo e a repulsão média exercida por todos os outros elétrons são consideradas no cálculo. Uma vez que todos os outros elétrons são descritos cada um em seus respectivos orbitais, as equações de HF dependem da sua própria solução e são resolvidas de forma iterativa.

Os orbitais moleculares que resolvem a equação não são conhecidos antes do procedimento de SCF, mas um chute inicial para a obtenção desses orbitais deve ser dado a fim de iniciar o procedimento iterativo. Isto é feito por meio da aproximação do conjunto de bases atômicas dentro da teoria de Hartree-Fock-Roothaan, a qual estabelece que o processo de obtenção dos orbitais moleculares pode ser simplificado utilizando funções de base previamente conhecidas e otimizadas.^[56] Os orbitais moleculares são então expressos como uma combinação linear dessas funções de base, sendo atribuídos coeficientes que medem a contribuição de cada função na composição do orbital molecular.^[61] Esses coeficientes dos orbitais moleculares são de grande importância para o presente trabalho, pois a função de onda monoconfiguracional é construída a partir de um conjunto de bases atômicas, coordenadas nucleares e um conjunto de coeficientes de orbitais moleculares, que são utilizados para o cálculo da densidade eletrônica.

Em princípio, qualquer tipo de função de base poderia ser adotado, como, por exemplo, funções exponenciais, gaussianas, polinomiais, funções de onda plana, entre outras. Existem duas diretrizes principais para a escolha do tipo de função a ser utilizada. A primeira é que a função deve apresentar um comportamento adequado ao problema em questão, de forma a minimizar problemas de convergência. Na

descrição de átomos, é necessário que a função tenda a zero à medida que a distância entre o núcleo e o elétron aumente. A segunda diretriz é a busca por funções que facilitem o cálculo das integrais.^[59]

O primeiro critério direciona para a utilização de funções exponenciais centradas nos núcleos atômicos, uma vez que esse tipo de função é solução conhecida para o problema do átomo de hidrogênio. No entanto, funções exponenciais apresentam sérias limitações de aplicação, pois as integrais de dois elétrons envolvendo funções exponenciais, também chamadas de funções de Slater, são utilizadas em integrais de quatro centros e se tornam extremamente custosas de serem resolvidas.^[61] Assim, as funções gaussianas surgem como a escolha mais adequada para satisfazer ambos os critérios. Primeiro, porque um conjunto de gaussianas contraídas pode se aproximar da descrição de uma função de Slater. Além disso, o produto de duas funções gaussianas centradas em dois pontos resulta em uma nova gaussiana centrada em um terceiro ponto.^[61] Devido a essa propriedade, as funções gaussianas são amplamente utilizadas, pois permitem reduzir as integrais de quatro centros para integrais de dois centros, tornando o cálculo mais eficiente e viável.

Expandindo os orbitais moleculares em um conjunto de funções de base (aproximação LCAO do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*, as equações podem ser escritas como um problema de autovalor e autovetor. Os elementos da matriz de Fock correspondem a operadores de um e dois elétrons aplicados sobre as funções de base e multiplicados pelos elementos da matriz densidade.^[59] Efetuando a diagonalização dessa matriz, é possível obter a função de onda otimizada.

O modelo HF é de extrema importância para a química computacional, pois a partir dele originam-se diversos outros métodos que incorporam aproximações ou modificações para descrever corretamente a estrutura eletrônica dos mais variados tipos de sistemas. A função de onda HF busca descrever as interações eletrônicas por meio de um campo médio e, conseqüentemente, negligencia a correlação entre os elétrons. Os modelos que incluem o tratamento da correlação eletrônica, são chamados de métodos correlacionados ou métodos pós-Hartree-Fock e serão abordados no próximo subtópico.

3.1.2 Métodos pós-Hartree Fock

Os métodos pós-Hartree-Fock (pós-HF) foram desenvolvidos para superar as limitações da teoria de Hartree-Fock (HF), que descreve as interações eletrônicas apenas por meio de um campo médio, negligenciando a correlação eletrônica. Para incluir esses efeitos, em alguns casos, são utilizados métodos que expandem a função de onda além da aproximação de um único determinante de Slater.^[61] Dentre os principais métodos correlacionados destacam-se os métodos CI (do inglês *Configuration Interaction*), os métodos MCSCF, CC (do inglês *Coupled-Cluster*) e a teoria perturbativa de Møller-Plesset (MP), que serão abordados a seguir.

3.1.2.1 Métodos CI

O método de interações de configurações (CI, do inglês *Configuration Interaction*) busca calcular a energia de correlação eletrônica utilizando configurações de estado excitado, determinantes de Slater (ou combinações lineares de determinantes de Slater), nos quais os elétrons dos orbitais moleculares ocupados podem ser excitados para orbitais virtuais disponíveis de diversas formas. As excitações podem ser simples, duplas, triplas, quadruplas, etc., e para cada tipo de excitação o elétron poderá ocupar qualquer orbital virtual disponível.^[61] Supondo um sistema de $2K$ spin orbitais, é possível construir um total de $\binom{2K}{N}$ diferentes determinantes de Slater para N -elétrons. Uma forma de representar a função de onda CI é:

$$\left| \varphi_0^{\text{CI}} \right\rangle = C_0 |\Psi_0\rangle + (1/1!)^2 \sum_{a,r} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + (1/2!)^2 \sum_{a,b,r,s} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + (1/3!)^2 \sum_{a,b,c,r,s,t} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (3.1)$$

Para o estado fundamental, utiliza-se a função de onda de Hartree-Fock, calculada previamente. Os demais termos representam as combinações lineares dos determinantes que compõem as configurações simples, duplas e triplas. O termo $(1/N!)^2$ é utilizado para evitar contagens duplicadas. Para o sistema com $2K$ spin orbitais, N serão ocupados em $|\Psi_0\rangle$ e $2K - N$ estarão desocupados.^[61] Desta forma, existem $\binom{n}{N}$ formas para escolher n spin orbitais ocupados, e para os virtuais existem $\binom{n}{2K - N}$. O número total de determinantes que podem ser gerados pode ser calculado como $\binom{2K - N}{n} \cdot \binom{N}{n}$, o que é extremamente elevado e aumenta conforme o tamanho da

base.

Partindo da construção da função de onda CI, é possível obter a energia total do sistema utilizando o método variacional. Esta energia só será exata se um número infinito de configurações de estado for utilizado.^[61] No entanto, este cálculo é impraticável, sendo necessário escolher um número limitado de excitações a serem consideradas na construção da função de onda CI.

Ao tentar encontrar um número ideal de excitações necessárias para descrever corretamente a energia do sistema, foi observado que em alguns casos as primeiras excitações são mais significativas para a descrição.^[61] Existe um tipo de saturação, em que o aumento exponencial do número de configurações não gera melhorias expressivas nos resultados. Desta forma, surgem os métodos CI truncados, dos quais destacam-se SCI, DCI e SDCI, que consideram apenas excitações simples, duplas ou simples e duplas, respectivamente.

Existem duas limitações associadas ao uso dos métodos CI truncados: a consistência de tamanho e a extensividade.^[61] Para um método ser considerado consistente, é necessário que ao calcular a energia de dois monômeros separados por uma distância em que eles sejam não interagentes, o valor obtido de energia seja igual a duas vezes a energia de um monômero isolado. Isso não é observado nos métodos CI truncados, devido às possibilidades de combinações de excitação não considerarem as situações em que os monômeros são excitados simultaneamente, por exemplo. Além disso, como o método é normalmente truncado nas primeiras excitações, os resultados não são extensivos para sistemas maiores, com maior número de elétrons. Em sistemas menores, as excitações de maior ordem têm menor influência no resultado, podendo ser desprezadas sem gerar variações significativas na energia. À medida que o número de elétrons aumenta, as excitações de maior ordem começam a ser mais influentes no valor total da energia, de forma que desprezá-las resultará em erros severos.

3.1.2.2 Métodos MCSCF

O método MCSCF utiliza o fato de que os orbitais moleculares obtidos no método Hartree-Fock não são a única e melhor escolha para cálculos correlacionados. Dessa forma, essa metodologia busca realizar um cálculo do tipo CI, mas otimizando tanto os orbitais $|\Psi_I\rangle$ utilizados para construir o determinante de Slater quanto os coeficientes

C_I , e não apenas os coeficientes, como ocorre no método CI convencional.^[61] Assim, a função de onda no método MCSCF assume a forma:

$$|\Psi_{\text{MCSCF}}\rangle = \sum_I C_I |\Psi_I\rangle \quad (3.2)$$

O número de iterações necessárias para convergir um cálculo MCSCF depende diretamente do número de configurações incluídas na função de onda.^[61] Esse fator restringe a aplicação do método a sistemas menores do que aqueles tratáveis pelo método CI convencional, o que influencia diretamente a escolha das configurações a serem consideradas. Além disso, essa seleção deve ser feita manualmente, tornando-se necessário avaliar uma série de critérios para que o número de configurações utilizadas seja adequado à descrição da propriedade de interesse, levando em conta os recursos computacionais disponíveis.

A abordagem mais utilizada dentro do método MCSCF é o CASSCF, no qual a seleção das configurações é realizada a partir da partição dos orbitais em espaços ativos e inativos.^[61] Os orbitais ativos compreendem aqueles na fronteira do nível de ocupação, além dos mais próximos desses estados. Já os orbitais inativos são aqueles que estão sempre duplamente ocupados ou desocupados, sendo de maior energia no caso dos virtuais ou de menor energia no caso dos orbitais ocupados. O espaço ativo é então tratado por um cálculo do tipo *full*-CI.

Devido ao crescimento fatorial do número de configurações com o tamanho do espaço ativo, geralmente a função de onda CASSCF é limitada a um espaço menor que 10 elétrons em 12 orbitais (10/12). Essa limitação visa garantir um compromisso entre exatidão e viabilidade computacional, permitindo a obtenção de resultados confiáveis sem demandar custos excessivos.

3.1.2.3 Métodos CC

O método Coupled-Cluster (CC) baseia-se na possibilidade de formar grupos de elétrons que podem ser excitados de forma conjunta e independente dos demais, diferentemente do que ocorre no método CI. O CC tem sua origem na aproximação IEPA (do inglês *Independent Electron Pair Approximation*), na qual pares de elétrons podem ser excitados independentemente uns dos outros.^[61] No entanto, essa aproximação leva à perda do caráter variacional do modelo. Para cada par de elétrons, a energia é

calculada pelo método variacional, mas a soma das energias dos pares não obedece ao princípio variacional, podendo resultar em valores inferiores à energia exata.

Uma das principais vantagens da formulação CC é a possibilidade de descrever excitações de ordem superior a partir da combinação de excitações de ordem inferior.^[61] Por exemplo, os coeficientes de uma função de onda com excitação quádrupla podem ser escritos em termos do produto de coeficientes de excitações simples. A formulação do CC envolve o uso de operadores de excitação T , que, quando aplicados a uma função de onda de referência, geram todas as possíveis excitações até a ordem desejada. Assim, a função de onda no método CC pode ser escrita como:

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0 = \left(1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots + \frac{1}{k!}T^k \right) \Phi_0 \quad (3.3)$$

Ao aplicar os operadores de excitação sobre a função de referência Φ_0 , obtêm-se os diferentes grupos de excitação, incluindo excitações simples, duplas, triplas, quádruplas e assim por diante.^[61] A energia do sistema é então calculada aplicando o operador Hamiltoniano H à função de onda CC, permitindo a separação dos termos de energia associados a cada nível de excitação. Caso todos os operadores T^n sejam incluídos na construção da função de onda CC, a energia obtida será exata, assim como no método *full-CI*.^[61] No entanto, devido ao alto custo computacional, essa abordagem completa é inviável na prática. Para contornar essa limitação, utilizam-se métodos CC truncados, nos quais o operador de excitação é limitado a um número finito de excitações. Se $T = T_2$, o método é denominado CCD; se $T = T_1 + T_2$, tem-se o CCSD; ao incluir também T_3 , obtém-se o CCSDT, e assim por diante.

Os métodos CC truncados permitem obter resultados altamente exatos dentro das limitações computacionais disponíveis, além de preservarem a consistência e a extensividade, propriedades que os métodos CI truncados não possuem.

3.1.2.4 Método Perturbativo de Møller-Plesset (MP)

O método perturbativo de Møller-Plesset (MP) aplica a teoria da perturbação de muitos corpos para recuperar a parcela da energia de correlação eletrônica que é desprezada no cálculo Hartree-Fock (HF).^[61] A base desse método é a decomposição do problema em duas partes, sendo uma delas de solução já conhecida. Além disso, espera-se que o valor da solução exata seja próximo ao da solução previamente

conhecida.

Na abordagem de Møller-Plesset, o problema com solução conhecida é representado pelo operador H_0 do método HF, enquanto a solução exata é obtida ao somar esse operador aos termos de perturbação.^[61] Dessa forma, a equação de Schrödinger assume a forma:

$$H\Psi = W\Psi, \quad (3.4)$$

onde W representa a energia do sistema. A função de onda pode ser expandida como uma série em potências de um parâmetro de perturbação λ :

$$\Psi = \lambda^0\Psi_0 + \lambda^1\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \lambda^3\Psi_3 + \dots \quad (3.5)$$

O primeiro termo, de ordem zero, representa a função de onda não perturbada, enquanto os termos subsequentes correspondem às correções de primeira, segunda e terceira ordem. Ao aplicar o operador Hamiltoniano sobre essa expansão, é possível obter expressões para calcular a energia em cada ordem de perturbação.^[61] No entanto, à medida que se consideram correções de ordem superior, a complexidade matemática das equações aumenta significativamente.

A teoria de Møller-Plesset utiliza o operador Hamiltoniano do método HF, expresso como um somatório dos operadores de Fock. Dessa forma, as expressões para as correções de ordem n podem ser obtidas sistematicamente.^[61] O método mais comum e amplamente utilizado é o MP2, que considera as correções de segunda ordem. A expressão para a correção de segunda ordem da energia é dada por:

$$W_2 = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{vir}} \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | H' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}}. \quad (3.6)$$

Com a inclusão das correções de segunda ordem, o método MP2 recupera aproximadamente 80-90% da correlação eletrônica. Ao incluir correções de terceira ordem (MP3), essa recuperação aumenta para cerca de 90-95%, enquanto no nível de quarta ordem (MP4) atinge 95-98%. No entanto, para ordens superiores, como MP5 e MP6, o custo computacional torna-se extremamente elevado, e os ganhos na exatidão são cada vez menores.^[61]

Devido às aproximações feitas, os métodos MPn, assim como o Coupled-Cluster (CC), perdem a característica variacional, podendo resultar em valores menores do

que a energia exata do sistema. Apesar disso, o MP2 permanece amplamente utilizado devido ao seu equilíbrio entre custo computacional e eficácia na recuperação da correlação eletrônica.

3.2 Descritores de ligações químicas

No tópico anterior foram revisadas as formas de obtenção da função de onda em diversos níveis de teoria. No presente tópico serão abordados diretamente os métodos de análise de ligação química utilizados no trabalho, com foco no modelo central do presente trabalho, o modelo de recobrimento.

3.2.1 Teoria quântica de átomos em moléculas

3.2.1.1 Fundamentos da teoria

A teoria quântica de átomos em moléculas desenvolvida por Richard Bader no século passado, é baseada na ideia de que é possível descrever os domínios atômicos mesmo estando eles ligados entre si compondo a estrutura de uma molécula. A proposta dele foi feita com base na descrição topológica da superfície da densidade eletrônica total, obtida a partir da função de onda eletrônica. Com base na topologia da densidade eletrônica, foi demonstrado que não somente os domínios atômicos podem ser definidos, mas também ligações químicas.^[21]

Uma vez conhecida a função de onda eletrônica, que pode ser calculada em diversos níveis de teoria, é possível obter a densidade eletrônica total em um dado elemento de volume do espaço. Com base nisso, uma superfície de densidade eletrônica molecular pode ser construída. Sua descrição matemática é feita através da localização de pontos críticos, que são os pontos do espaço onde a primeira derivada da densidade é nula. Normalmente, são encontrados pontos de máximo, de mínimo, de anel e de sela.^[21] As posições nucleares são associadas a pontos de máximo, por ter uma grande concentração eletrônica elas são chamadas de atratores, já os de mínimo são chamados de pontos de jaula. O terceiro tipo encontrado são associadas ao ponto central de anéis aromáticos, por isso são conhecidos como pontos de anel. Os últimos são os pontos de sela, e estão associados as ligações químicas e são rotulados como BCP (do inglês *Bond Critical Point*).

3.2.1.2 Descritores QTAIM

Uma vez localizado o ponto crítico de ligação química é possível calcular propriedades neste ponto. A primeira delas é a própria densidade no ponto crítico ($\rho_{r_{BCP}}$),

que matematicamente mede a quantidade de carga no ponto de inflexão na sela. Em conjunto ao grau de curvatura neste ponto é possível estimar a concentração de densidade eletrônica total na região da ligação. Uma das formas de fazer isto é observar o valor do laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico ($\nabla^2\rho_{r_{BCP}}$). Altos valores de $\rho_{r_{BCP}}$ com $\nabla^2\rho_{r_{BCP}} < 0$, normalmente podem indicar alta concentração de densidade na região da ligação química, ligações com maior caráter de compartilhamento de carga apresentam esta característica. Já ligações com maior caráter eletrostático, apresentam valores de $\rho_{r_{BCP}}$ mais baixos com $\nabla^2\rho_{r_{BCP}} > 0$. Além da descrição topológica é possível estimar a energia potencial ($V(r_{BCP})$) e cinética ($G(r_{BCP})$) no BCP, que é feita através da aplicação do teorema virial. A soma de $V(r_{BCP})$ com $G(r_{BCP})$ resulta na densidade de energia eletrônica total no BCP ($H(r_{BCP})$) que, segundo o critério de Cremer-Kraka,^[63] é capaz de descrever a covalência com maior eficácia do que o laplaciano da densidade eletrônica. Portanto, para situações em que $H(r_{BCP}) < 0$ existe um ganho de energia associado a formação da ligação química com caráter covalente, e o oposto $H(r_{BCP}) > 0$ é indicativo de interações eletrostáticas.

3.2.1.3 Influência do nível de teoria na QTAIM

O conjunto de descritores da QTAIM vem sendo amplamente aplicados no estudo de ligações químicas. No entanto, uma vez que a densidade eletrônica mapeada pela QTAIM é gerada a partir de funções de onda construídas por combinações de orbitais moleculares, é necessário avaliar o impacto que o nível de teoria gera nestes valores. Atualmente, uma série de estudos *benchmark* para estes parâmetros vem sendo relatada na literatura^[64-75] à duas décadas atrás. Os primeiros trabalhos eram extremamente limitados pela quantidade de recursos computacionais disponíveis na época, logo a quantidade de métodos, sistemas e funções de bases era relativamente baixa.

Inicialmente as comparações eram feitas para avaliar a eficácia do funcional B3LYP em fornecer resultados que fossem similares aos obtidos com MP2, utilizado como cálculo de referência. O método HF também era incluído, a fim de ter uma referência que desconsidera parte da correlação eletrônica. Sendo assim, era necessário que os valores obtidos com B3LYP fossem mais distante do resultado para o HF e mais próximo ao MP2.^[74,75] Em ambos os trabalhos foram utilizadas funções de base de Pople com qualidade de descrição de valência triplo- ζ . Os resultados revelaram que

o funcional B3LYP forneceu um conjunto de descritores com valores similares aos calculados para o MP2 em vários sistemas químicos orgânicos.

Em sequência mais dois trabalhos foram publicados, desta vez mantendo o foco na avaliação do efeito da função de base.^[72,73] Seguindo a recomendação do que foi avaliado anteriormente, o funcional B3LYP foi utilizado. Eles concluíram que as funções de base de qualidade de descrição de valência triplo- ζ forneceu resultados mais confiáveis para o estudo de ligações covalentes e também para ligações de hidrogênio. Este trabalho vem sendo citado pelos trabalhos mais atuais como o de Domagala et al. 2022^[64] para justificar a escolha da função de base.

Na sequência, foi feito um estudo *benchmark*^[71] com um funcional para cada um dos chamados "degraus de Jacó", termo que vem sendo empregado para classificar os funcionais de acordo com a sua exatidão na obtenção da energia eletrônica total. O funcional de cada degrau difere entre si de acordo com forma com que ele foi construído, de maneira que, para os funcionais de degraus mais altos como os híbridos ou duplo-híbridos são esperados valores mais precisos e exatos. No entanto, não foi possível estabelecer uma relação clara de melhoria na descrição dos parâmetros do QTAIM com o avanço no uso dos funcionais DFT nos "degraus de Jacó". Além disso, como este foi um dos primeiros estudos a avaliar vários tipos de funcionais e não só um, foi detectada uma grande dependência da descrição da densidade como tipo de funcional. Por outro lado, um segundo estudo apontou que de fato existe uma dependência com o método utilizado, porém existe uma dependência maior com o tipo de função de base do que em relação ao método.^[70] É importante destacar que neste estudo foram avaliadas 35 funções de base incluindo funções de Pople e de Dunning, mas que nenhuma relação direta entre quais as características das bases e as alterações nos valores foi estabelecida.

Limitados pela tecnologia da época, vários dos estudos iniciais focaram em avaliar isoladamente o tipo de método ou tipo de base, entretanto a questão continuou sendo explorada e os estudos mais recentes revelaram a importância de explorar ambos simultaneamente.^[67,68] Hayashi e coautores^[68] avaliaram a sensibilidade dos descritores QTAIM para 4 funcionais DFT e o método MP2, com 3 tipos de funções bases diferentes. Os resultados foram semelhantes aos obtidos por Lefrancois e coautores em 2020,^[67] que estudaram 6 funcionais DFT e 7 funções de base. Ambos os trabalhos

recomendam a utilização de funcionais híbridos ou duplo híbridos e com funções de base triplo- ζ . Seguindo as recomendações dos estudos citados anteriormente, vários trabalhos recentes foram bem sucedidos em descrever propriedades de interesse utilizando a combinação de funcionais híbridos ou duplo híbridos com funções de base triplo- ζ .^[65,76–81]

Alguns trabalhos validam a utilização de determinados funcionais baseando-se apenas na descrição da energia. Para o caso em que a densidade eletrônica gerada será mapeada por parâmetros topológicos existem riscos, pois estudos recentes revelaram que não existem garantias de que o percentual de erro no cálculo da energia seja o mesmo ao parâmetros topológicos que descrevem esta densidade eletrônica.^[66,69] Sendo assim, é questionável justificar a aplicação de um determinado funcional com base apenas no fato de que ele fornece valores razoáveis de energia. O mais recente estudo revelou que, através da aplicação de 30 funcionais DFT, até mesmo os funcionais duplo-híbridos, apontados anteriormente como referência para o cálculo dos descritores topológicos^[66–68] apresentam uma descrição pobre em relação a fornecida pelo método de referência CCSD.^[64] Além disso, este estudo revelou que a maioria dos funcionais não apresentaram uma descrição satisfatória e os parâmetros variaram de maneira não sistemática. Portanto, os autores alegaram que seria mais simples relatar quais funcionais não devem ser utilizados para análise QTAIM do que indicar o que obteve melhor desempenho. Um ponto de interesse deste trabalho foi que o funcional B3LYP, foi incluído na lista de contra indicações para análise QTAIM. Contudo, este funcional apresentou resultados próximos ao método MP2.^[70,74,75]

Como o foco do *benchmark* feito por Domagala e coautores^[64] foi avaliar o efeito do tipo de funcional, a função de base utilizada foi a mesma em todos os testes, aug-cc-pVTZ. Um dos trabalhos em que os funcionais duplo híbridos foi recomendado foi utilizado a função de base def2QZVP.^[66] Uma vez que a dependência com o tipo de função de base é maior em comparação ao tipo de método,^[70] é possível que a função de base quádruplo- ζ seja mais indicada para ser utilizada com funcionais duplo-híbridos.

3.2.2 Modelo de Recobrimento das Ligações Químicas

3.2.2.1 Fundamentos da teoria

A utilização do conceito de propriedades de recobrimento na descrição de ligações químicas em complexos com íons lantanídeos tem um longo histórico em que formulações iniciais permitiram aplicação para sistemas simples e aproximações para compostos mais complexos. Ao longo dos anos, o desenvolvimento passou por reformulações e extensões para tornar o modelo aplicável a sistemas mais complexos. Mas o ponto central do modelo, comum entre todos eles, sempre foi a ideia de utilizar as contribuições de dois centros como descritores de ligações químicas, a diferença está na forma de decompor esta porção de recobrimento. O primeiro passo foi dado com o desenvolvimento da teoria SOM (do inglês *Simple Overlap Model*).^[82,83] O modelo propôs que as transições 4f-4f eram influenciadas por cargas centradas na região internuclear da ligação Ln-L, e que estas cargas poderiam ser descritas de maneira proporcional ao recobrimento dos orbitais do ligante e do lantanídeo. Após isso, com o objetivo de estender a aplicação do modelo SOM foi formulada uma metodologia de obtenção dos fatores de carga, este parâmetro foi utilizado juntamente com as integrais de recobrimento na descrição das transições eletrônicas em diversos complexos com lantanídeos. Esta metodologia era baseada no uso prévio de métodos semi-empíricos.^[84]

Posteriormente, foi introduzido o conceito de polarizabilidade de recobrimento da ligação química inicialmente para moléculas diatômicas. Esta propriedade permitiu a construção de uma escala de covalência que apresentou excelente correlação linear a escala de Pauling.^[37] A metodologia de obtenção deste descritor estava limitada a sistemas diatômicos, mas foi possível utiliza-lo como uma aproximação na descrição da fração de covalência em ligações Ln-L em diversos complexos contendo Eu(III), assim como foi observado uma correlação entre polarizabilidade de recobrimento e o parâmetro experimentais do efeito *nefelauético*.^[39] Com o aumento no compartilhamento dos elétrons do metal para os ligantes a repulsão entre os elétrons 4f diminui, gerando uma estabilização na energia destes orbitais. Ou seja, este efeito pode ser explicado por uma metodologia eficiente para o tratamento da covalência das ligações Ln-L.

Pelo modelo SOM, é possível afirmar que existe uma concentração de carga na região internuclear das ligações Ln-L, que pode ser modelada pelo recobrimento dos orbitais do íon lantanídeo e dos ligantes. Com base nesta ideia, surgiu a proposta de que as ligações químicas poderiam ser modeladas como plasmon de recobrimento de ligação química (CBOP do inglês *Chemical Bond Overlap Plasmon*). Esta abordagem foi aplicada no estudo de moléculas diatômicas simples^[85,86] e sólidos cristalinos,^[87,88] nos quais foram feitas investigações teóricas comparadas a dados experimentais. A polarizabilidade revelou ser uma ferramenta promissora na descrição do grau de covalência das ligações em sólidos.

Com o intuito de aprimorar a descrição do ambiente químico em sistemas contendo íons Ln³⁺ foi introduzido o modelo BOM (do inglês *Bond Overlap Model*).^[89] A proposta constituiu em reformular as equações de Acoplamento Dinâmico utilizando a polarizabilidade de recobrimento e a valência iônica específica na obtenção dos parâmetros de intensidade da teoria de Judd-Ofelt. Recentemente, foi desenvolvida a plataforma Web JOYSpectra, que permite a utilização do modelo SOM e o modelo BOM na obtenção dos parâmetros de intensidade teóricos, cálculos de taxas de transferência de energia Ln-L, taxa de emissão não radiativa, entre outras funcionalidades.^[90] O programa utiliza um banco de dados gerado por uma metodologia própria para o cálculo de integrais de recobrimento.^[91]

Uma nova abordagem que permite a obtenção de propriedades de recobrimento em sistemas poliatômicos foi introduzida.^[90] Uma das características gerais do modelo é a aplicação de orbitais moleculares localizados (LMO do inglês *Localized Molecular Orbital*), que permitem avaliar propriedades diretamente associadas a ligações químicas. Os cálculos de energia eletrônica total provenientes do método Hartree-Fock ou DFT geram orbitais moleculares canônicos (CMO do inglês *Canonical Molecular Orbital*) que podem ser combinados linearmente formando LMOs. Este processo é realizado através de transformações unitárias, operações bem conhecidas na química quântica que mantêm a ortonormalidade e não alteram a densidade ou energia eletrônica total.^[92] Existem muitas possibilidades para executar essas transformações, em que cada uma delas utiliza um operador de projeção específico. O conhecido esquema de localização de Pipek-Mezey é baseado em carga atômica,^[93] e pode ser feito com tipos distintos de partições de carga, como populações de Mulliken, Bader, Becke,

Löwdin ou Hirshfeld.^[94]

O modelo OP^[90] decompõe um dado LMO em porções atômicas (um centro) e recobrimento (dois centros). O último é então utilizado para obter diferentes descritores de ligação química, como densidade de elétrons, repulsão de Coulomb ou polarizabilidade, aplicando cada operador respectivo na porção de recobrimento de LMO. O cálculo das propriedades de recobrimento tem sido feito utilizando expressões analíticas envolvendo, para polarizabilidade de recobrimento, coeficientes de expansão para os LMOs não perturbados e perturbados.^[90]

3.2.2.2 Descritores OP/TOP

Os descritores OP estão estritamente localizados na região de ligação. ρ_{OP} representa a contribuição de dois centros para a densidade eletrônica da ligação, enquanto α_{OP} fornece informações sobre quão polarizável é essa densidade.^[95] Geralmente, ligações mais polarizadas tendem a exibir α_{OP} menores. Recobrimento com alto valor de ρ_{OP} e uma densidade de recobrimento mais estendida ao longo da ligação química tendem a exibir maior repulsão intra-recobrimento de J_{OP}^{intra} . Estes três descritores tem sido aplicados em sistemas poliatômicos obtendo resultados com excelentes concordância com outros modelos bem consolidados, como QTAIM e LVM.^[90,95] Além disso, utilizando nosso software ChemBOS(do inglês *Chemical Bond Overlap Software*) é possível calcular mapas de densidade eletrônica de recobrimento que permitem uma análise intuitiva de como se concentra a carga de dois centros. Para quantificar esta informação visual foi introduzida a análise topológica de recobrimento, que, semelhantemente a QTAIM, permite analisar como uma superfície de densidade eletrônica, só que de recobrimento. Dois descritores topológicos foram recentemente introduzidos,^[38] densidade no ponto crítico de recobrimento ρ_{OCP} (OCP do inglês *Overlap Critical Point*) e laplaciano no OCP $\nabla^2\rho_{OCP}$.

Por serem obtidas através do uso de LMO que dependem do tipo de particionamento de carga atômica,^[94] as propriedades de recobrimento podem herdar dependência com o tipo de função de base. As cargas atômicas podem ser calculadas com diversos métodos^[92] sendo uns mais sensíveis e outros menos sensíveis ao tipo de base utilizado. Alguns modelos apresentam a utilização de cálculo numérico para a obtenção de cargas baseadas na densidade eletrônica que apresentam menor dependência

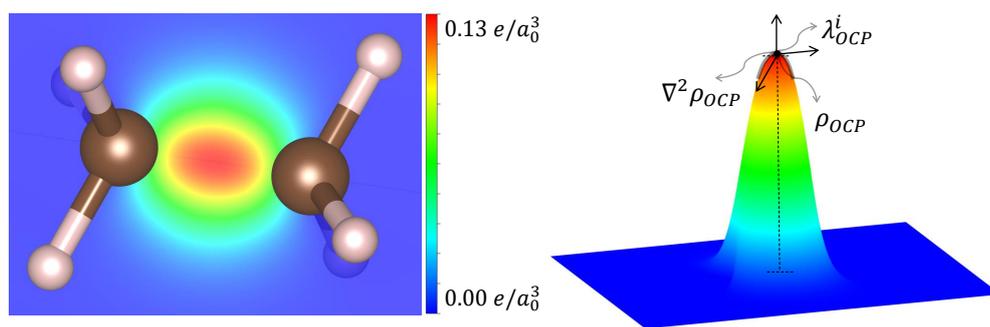


Figura 3.1: Ilustração da densidade eletrônica de recobrimento em mapas 2D (a) and 3D (b) para a ligação química C-C no (C_2H_6). Os descritores topológicos ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ estão destacados em (b). Cálculo feito em nível de teoria ω -B97X-D/def2TZVP.

ao tipo de função de base utilizada, como é o caso da carga de Hirshfeld.^[96] Os trabalhos mais recentemente publicados em que as propriedades de recobrimento foram calculadas aplicando a nova abordagem tem utilizado funções triplo- ζ (SPK-TZP e aug-cc-pVTZ) com funcionais híbridos (ω B97X-D e B3LYP).^[90,95] Este é o mesmo nível de teoria que tem sido recomendado para descrição de ligação química utilizando densidade eletrônica total no modelo QTAIM.

3.2.3 Implicações da dependência com o nível de teoria no estudo das ligações químicas

Tanto para o QTAIM quanto para o OP as tendências nos descritores de ligações químicas relatadas na literatura são quimicamente significativas. O QTAIM é amplamente adotado para fornecer informações sobre as características da ligação química usando um simples tratamento pós-SCF^[77,78,97-99] com baixo custo computacional. Por outro lado, os descritores OP têm sido utilizados^[37,86-89,91,100,101] principalmente para estudar diferentes sistemas (diatômicos, sólidos e compostos à base de lantanídeos) e foram recentemente estendidos para um tratamento adequado de sistemas moleculares usando LMOs.^[90,95,102] Embora a dependência do conjunto de bases QTAIM seja um assunto recorrente na literatura,^[67,68,70,72-74] a dependência dos descritores de ligações químicas OP as funções de base ainda não foi diretamente relatada.

Ambos os modelos QTAIM e OP são baseados na teoria dos orbitais moleculares e apresentam tendências de serem dependentes ao nível de teoria utilizado no cálculo, com foco ao tipo de função de base. No contexto do QTAIM, a sensibilidade ao tipo de base é maior do que ao tipo de método.^[103] No entanto, os resultados obtidos com

métodos pós Hartree-Fock tem se destacado em comparação aos obtidos com DFT.^[64] Esta questão não impede a aplicação deste modelo (DFT) em conjunto com QTAIM no trato das ligações químicas, desde que haja uma validação de que a metodologia é suficiente para descrever os efeitos estudados.

Apesar da necessidade de validação prévia, a quantidade de artigos que tem utilizado o método DFT para gerar a densidade eletrônica a ser mapeada pelos descritores topológicos da QTAIM é superior aos modelos mais eficientes, e isto se deve a dois fatos em especial. O primeiro é o custo computacional dos métodos pós Hartree-Fock, que, como no caso do CCSD, constroem a função de onda como uma combinação de vários estados excitados, elevando significativamente a quantidade de integrais de dois elétrons a serem resolvidas. O segundo motivo, é que apesar de ser uma aproximação, a utilização da DFT tem claramente fornecido resultados suficientes para o propósito da maioria dos artigos que o tem aplicado. Grande parte dos trabalhos que tem utilizado análise de ligações químicas estão interessados em caracterizar um tipo de ligação, como ligações de hidrogênio.^[104] Além disso, em alguns casos é possível estimar o grau de covalência e ionicidade em sistemas moleculares inéditos, recém sintetizados.^[99] Ou ainda, elaborar investigações de mecanismos reacionais avaliando como a densidade eletrônica se comporta ao longo do perfil reacional.^[105]

No contexto das propriedades de recobrimento, a questão da dependência ao nível de teoria está majoritariamente associada ao tipo de orbital molecular utilizado. Até o presente momento, todas as aplicações foram feitas utilizando os LMOs obtidos com o método de Pipek-Mezey baseado no particionamento de cargas de Mulliken,^[90,95] porém estes orbitais podem ser obtidos para tipos de cargas distintos, sendo que podem ser menos ou mais dependentes ao tipo de função de base.^[92,94] Além disso, estratégias para abrandar a dependência com o tipo de função de base como calcular as propriedades a partir de integração numérica^[106] podem ser utilizadas para o cálculo das cargas atômicas, como no caso das cargas de Hishefield.^[96] Sendo assim, como se trata de um método recente e ainda em desenvolvimento, existem muitas alternativas a serem exploradas com o intuito de aperfeiçoá-lo. Além disso, fica evidente a necessidade de estudos que avaliem os efeitos do nível de teoria no modelo OP de forma direta com a finalidade de guiar a escolha do melhor método, base e tipo de LMO deve ser utilizado.

O modelo de recobrimento foi inicialmente introduzido no contexto da descrição de covalência em ligações Ln-L em complexos com lantanídeos pelo modelo SOM. Após isso, o modelo BOM, reformulou as equações de obtenção dos parâmetros de intensidade utilizando a polarizabilidade de recobrimento. E isto foi feito de forma aproximada, utilizando a formulação original, idealizada para ligações diatômicas. É importante ressaltar que esta metodologia, baseada em LMO, foi formulada diretamente para assistir sistemas poliatômicos, sendo um avanço importante no modelo. É de extrema importância avaliar com cautela qual o caminho ideal na obtenção desta propriedade para que ela seja integrada ao estudo teórico de complexos com lantanídeos.

3.2.4 Teoria dos modos locais de vibração

Os modos vibracionais normais em sistemas poliatômicos são tipicamente deslocados, ou seja, o movimento de vibração pode na maioria dos casos deslocar vários átomos da molécula ao mesmo tempo impedindo a associação de modos normais diretamente a suas ligações, seus ângulos e diedros.^[107,108] Isso apresenta um desafio significativo quando se tenta determinar diretamente a força da ligação através das frequências e constantes de força de modo normal. Neste ponto, a teoria de LVM (do inglês *Local Vibrational Modes*) se faz necessária. LVM foi originalmente introduzido por Konkoli e Cremer^[109,110] e passou por desenvolvimentos posteriores.^[29,30] Este modelo permite a decomposição dos modos normais de vibração em modos locais, que podem estar associados a estiramento de uma ligação química, distorção de um ângulo ou diedro. Desta forma, para cada modo local, é possível calcular uma constante de força, que, principalmente no caso de estiramento de ligação química, pode ser utilizada como um descritor de quão forte é esta ligação.

Os modos vibracionais normais ($\mathbf{d}n$) são expressos em coordenadas internas q_n (onde $n = 1, \dots, N_{vib}$) e N_{vib} é igual a $3N - 6$ para complexos não lineares de N átomos e $3N - 5$ para complexos lineares de N átomos). Além disso, a matriz diagonal de constantes de força de modo normal \mathbf{K} , dada em coordenadas normais Q_n , pode ser transformada em seus modos locais correspondentes. Essa transformação resulta em vetores de modo local \mathbf{a}_n que estão associados às coordenadas internas q_n pela seguinte expressão:

$$\mathbf{a}_n = \frac{\mathbf{K}^{-1} \mathbf{d}_n^\dagger}{\mathbf{d}_n^\dagger \mathbf{K}^{-1} \mathbf{d}_n^\dagger}. \quad (3.7)$$

O cálculo da constante de força do modo local correspondente k_n^a pode ser feito através da equação:

$$k_n^a = \mathbf{a}_n^\dagger \mathbf{K} \mathbf{a}_n. \quad (3.8)$$

Estas constantes de força k^a têm sido amplamente aplicada como uma ferramenta confiável para quantificar a força de uma ampla variedade de interações químicas.^[29,30]

O presente trabalho envolve três etapas principais desenvolvimento de teoria, implementação computacional dessa teoria e sua aplicação. Portanto, o trabalho não se limita aplicar ferramentas já prontas, ou apenas em programar uma teoria já existente e testa-la, foi desenvolvido uma nova teoria. Portanto ao longo desta seção, serão apresentados detalhes sobre cada um dos métodos utilizados, bem como a teoria desenvolvida e o algoritmo produzido para o cálculo dos descritores. Além disso, serão fornecidas informações sobre os testes realizados, incluindo o nível de teoria adotado, sistemas de teste e as ligações químicas estudadas. O primeiro objetivo específico a ser alcançado foi avaliação da forma original de obtenção dos descritores OP para moléculas poliatômicas utilizando orbitais moleculares localizados, que será apresentado a seguir.

4.1 Avaliação da dependência dos descritores de recobrimento ao tipo de função de base

Antes de descrever a metodologia utilizada para avaliação da dependência dos descritores de recobrimento ao tipo de função de base é necessário fundamentar como o método de recobrimento baseado em orbitais moleculares localizados funciona. Este método foi introduzindo em 2020^[90] e, partindo da avaliação desta formulação inicial é que surgiu a necessidade de uma reformulação das equações. Isto fundamenta a necessidade da expansão da aplicabilidade do modelo para funções de onda multi-configuracionais.

4.1.1 Metodologia de obtenção de descritores de recobrimento a partir de orbitais moleculares localizados

Cálculos de energia total Hartree-Fock ou DFT geram orbitais moleculares canônicos que podem ser transformados em orbitais moleculares localizados através de transformações unitárias, que mantêm a ortogonalidade e não alteram a densidade eletrônica total ou a energia do sistema.^[92,111–113] Existem muitas formas de executar essas transformações, em que cada uma delas utiliza um operador de projeção específico. O esquema de localização Pipek-Mezey é baseado em cargas atômicas^[93] e pode ser feito com tipos distintos de partições de carga, como Mulliken, Bader, Becke, Löwdin ou Hirshfeld.^[94] Outros procedimentos de localização de CMO, como o método de ANDP (do inglês *Adaptive Natural Density Partitioning*) de Zubarev e Boldyrev,^[114] também podem ser considerados. A primeira formulação do modelo OP para moléculas poliatômicas^[90] decompõe um determinado LMO em partes atômicas (de um centro) e de recobrimento (de dois centros). Esta última é então utilizada para obter diferentes descritores de ligação química, como densidade eletrônica, repulsão de Coulomb ou polarizabilidade.

O cálculo das propriedades de recobrimento pode ser feito utilizando expressões analíticas envolvendo explicitamente a polarizabilidade de recobrimento e os coeficientes de expansão para LMOs não perturbados e perturbados.^[90] Uma outra forma de obter estes descritores é através de um tratamento numérico, permitindo obter os descritores OP utilizando a densidade de recobrimento numérica descrita na Eq. 4.1. Supondo que o LMO l esteja associado a uma ligação química A–B em uma determinada molécula, a densidade de recobrimento em um ponto \vec{r} no espaço pode ser calculada usando a forma

$$\rho_{l,OP}(\vec{r}) = \sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^m c_{li} c_{lj} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (4.1)$$

onde ϕ_{li} são as funções primitivas ou contraídas, c_{li} são os coeficientes de expansão dos LMOs e m é o número de funções de base ou orbitais atômicos. Da mesma forma, a densidade de recobrimento perturbada (por um campo elétrico k) pode ser escrita na forma

$$\rho_{l,OP}^k(\vec{r}) = \sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^m c_{li}^k c_{lj}^k \varphi_{li}(\vec{r}) \varphi_{lj}(\vec{r}) \quad (4.2)$$

onde c_{li} são os coeficientes de expansão dos LMOs perturbados com k sendo a direção (x , y ou z) na qual o campo elétrico (F_k) é aplicado. Omitindo o índice l , ρ_{OP} e ρ_{OP}^k são respectivamente, às densidades de recobrimento não perturbada e perturbada de um LMO atribuído à uma ligação química.

A densidade de recobrimento é uma porção da densidade eletrônica total obtida por meio da decomposição em contribuições de um único centro (átomos ou núcleos) e contribuições de dois centros (recobrimento).^[90] No modelo de recobrimento, ρ_{OP} representa especificamente a densidade de elétrons compartilhada entre os átomos envolvidos em uma ligação, isto permite analisar e quantificar a densidade eletrônica envolvida nas interações.

É bem conhecido que os procedimentos de localização fornecem densidades que contêm nós.^[115,116] A distribuição espacial da densidade do LMO é um assunto antigo,^[117] sendo conhecido que seu lóbulo positivo ou "lóbulo principal" contém aproximadamente 90% da densidade eletrônica LMO. Considerando apenas a porção de recobrimento (ρ_{OP}) de um LMO, o lóbulo positivo contém cerca de 97% em comparação com a densidade total de recobrimento. Nesse sentido, tanto $\rho_{OP}(\vec{r})$ quanto $\rho_{OP}^k(\vec{r})$ estão sendo usados quando são positivos, enquanto as porções negativas são consideradas como contribuições de um centro.

Utilizando a integração numérica (Eqs. 4.1 e 4.2), é possível obter os descritores OP. Para executar esse procedimento, foi utilizada uma recentemente desenvolvida metodologia de integração numérica ASII (do inglês *Adaptive Subspace by Integral Importance*).^[105] A integração de $\rho_{OP}(\vec{r})$ na Eq. 4.1 fornece a densidade de recobrimento ρ_{OP} .

Os elementos do dipolo de recobrimento não-perturbado e perturbado (na direção $\lambda = x, y$, ou z) podem ser escritos em termos das Eqs. 4.1 e 4.2 na forma

$$\mu_{OP}^\lambda = \sum_i^m \lambda \rho_{OP}(\vec{r}_i) dv_i \quad (4.3)$$

$$\mu_{OP}^{k\lambda} = \sum_i^m \lambda \rho_{OP}^k(\vec{r}_i) dv_i \quad (4.4)$$

onde $\vec{r}_i = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$, e λ refere-se a cada componente de \vec{r}_i . Cada elemento do tensor de polarizabilidade de recobrimento ($\alpha_{OP}^{k\lambda}$) e a polarizabilidade de recobrimento ($\bar{\alpha}_{OP}$) podem ser obtidos numericamente da seguinte forma

$$\alpha_{OP}^{k\lambda} = \frac{2}{F_k}(\mu_{OP}^{k\lambda} - \mu_{OP}^\lambda) \quad (4.5)$$

$$\bar{\alpha}_{OP} = \frac{1}{3}(\alpha_{OP}^{xx} + \alpha_{OP}^{yy} + \alpha_{OP}^{zz}) \quad (4.6)$$

Uma integração numérica envolvendo $\rho_{OP}(\vec{r})$ na Eq. 4.1 pode ser usada para fornecer a repulsão de Coulomb entre duas densidades de recobrimento $\rho_{OP}^l(\vec{r}_1)$ e $\rho_{OP}^m(\vec{r}_2)$, escritas na forma

$$J_{OP}^{l,m} = \int \rho_{OP}^l(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \rho_{OP}^m(\vec{r}_2) dr_1 dr_2 \quad (4.7)$$

onde r_{12} é a distância entre os pontos r_1 e r_2 , nos quais as densidades de recobrimento $\rho_{OP}^l(\vec{r}_1)$ e $\rho_{OP}^m(\vec{r}_2)$ são examinadas. A Eq. 4.7 leva a uma integral de 6 dimensões calculada com o nosso método numérico ASII.^[105]

4.1.2 Avaliação da dependência dos descritores OP com tipo de função de base

Como já foi dito, os modelos de análise de ligação química devem partir de uma função de onda previamente obtida. O procedimento padrão é obtenção de uma geometria através de métodos de otimização de geometria, sendo feito cálculos de frequência vibracional para certificar que não existem frequências imaginárias assegurando que a geometria obtida está em uma posição de mínimo de energia na superfície de energia potencial eletrônica. Na sequência, a função de onda é fornecida aos softwares de pós-tratamento da função de onda, como é o caso do ChemBOS.

Todas as otimizações de geometria e cálculos de frequência vibracional para os exemplos teste 1-8 da Figura 4.1 foram realizados no programa Gaussian 09 utilizando o nível de teoria: ω B97X-D/Def2TZVP. Estes sistemas foram escolhidos para testar a metodologia com sistemas que apresentam ligações bem conhecidas experimentalmente, dividindo em três grupos, ligações covalentes σ (1-3), ligações covalentes π (4

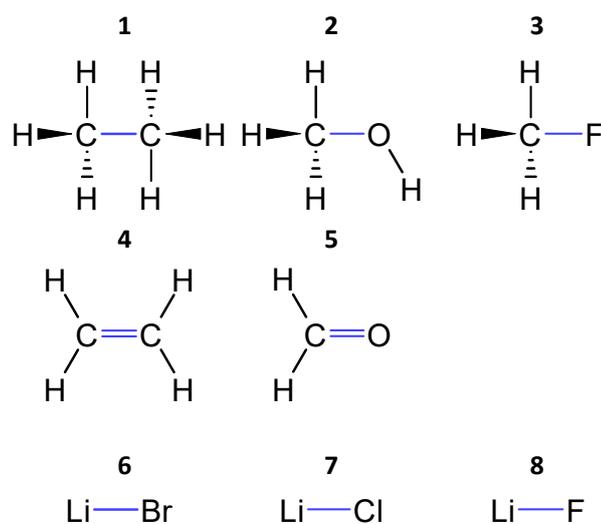


Figura 4.1: Sistemas moleculares usados para avaliar a dependência com o tipo de função de base. As ligações químicas estudadas estão destacadas em azul.

e 5) e ligações iônicas (6-8). Um dos objetivos deste trabalho foi relatar uma comparação entre os descritores de ligação química QTAIM e OP/TOP, assim como a sua dependência ao tipo de conjunto de funções bases utilizados. Portanto, isso foi feito para sistemas com a mesma geometria. Foram calculados os seguintes descritores: QTAIM ($H(r_{BCP})$, $\rho_{r_{BCP}}$ e $\nabla^2\rho_{r_{BCP}}$) e OP/TOP (ρ_{OP} , α_{OP} , J_{OP}^{intra} , ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$), para cada uma das 28 bases funções de base, listadas na Tabela.

Os cálculos QTAIM foram realizados utilizando o programa Multiwfn,^[118] e os OP foram realizados com programa ChemBOS.^[90,105] Os orbitais moleculares localizados foram calculados através do método de Pipek-Mezey^[93] baseado na população de Becke.^[119]

Tabela 4.1: Resumo contendo informações da composição de todos os conjuntos de funções de base utilizados para obtenção dos descritores de ligação química QTAIM e OP/TOP. As bases estão agrupadas em três conjuntos: 1-8 Pople's, 9-22 Ahlrichs', and 23-28 Dunning's.

#	Basis set	n ζ	P	D	AO (C;O;F)	AO (H)
1	6-31G	DZ	-	-	[3s2p]	[2s]
2	6-31++G	DZ	-	sim	[4s3p]	[3s]
3	6-31++G(d,p)	DZ	(1d,1p)	sim	[4s3p1d]	[3s1p]
4	6-31++G(2d,2p)	DZ	(2d,2p)	sim	[4s3p2d]	[3s2p]
5	6-311G	TZ	-	-	[4s3p]	[3s]
6	6-311++G	TZ	-	sim	[5s4p]	[4s]
7	6-311++G(d,p)	TZ	(1d,1p)	sim	[5s4p1d]	[4s1p]
8	6-311++G(2d,2p)	TZ	(2d,2p)	sim	[5s4p2d]	[4s2p]
9	SV	DZ	-	-	[3s2p]	[2s]
10	TZV	TZ	-	-	[5s3p]	[3s]
11	QZV	QZ	-	-	[7s4p]	[4s]
12	SVP	DZ	(1d,1p)	-	[3s2p1d]	[2s1p]
13	TZVP	TZ	(2d1f,1p)	-	[5s3p2d1f]	[3s1p]
14	QZVP	DZ	(3d2f1g,3p2d1f)	-	[7s4p3d2f1g]	[4s3p2d1f]
15	Def2SV	DZ	(1d)	-	[3s2p1d]	[2s]
16	Def2TZV	TZ	-	-	[5s3p]	[3s]
17	Def2QZV	QZ	-	-	[7s4p]	[4s]
18	Def2SVP	DZ	(1d,1p)	-	[3s2p1d]	[2s1p]
19	Def2TZVP	TZ	(2d1f,1p)	-	[5s3p2d1f]	[3s1p]
20	Def2QZVP	DZ	(3d2f1g,3p2d1f)	-	[7s4p3d2f1g]	[4s3p2d1f]
21	Def2TZVPP	TZ	(2d1f,2p1d)	-	[5s3p2d1f]	[3s2p1d]
22	Def2QZVPP	QZ	(3d2f1g,3p2d1f)	-	[7s4p3d2f1g]	[4s3p2d1f]
23	cc-pVDZ	DZ	(1d,1p)	-	[3s2p1d]	[2s1p]
24	cc-pVTZ	TZ	(2d1f,2p1d)	-	[4s3p2d1f]	[3s2p1d]
25	cc-pVQZ	QZ	(3d2f1g,3p2d1f)	-	[5s4p3d2f1g]	[4s3p2d1f]
26	aug-cc-pVDZ	DZ	(2d,2p)	sim	[4s3p2d]	[3s2p]
27	aug-cc-pVTZ	TZ	(3d2f,3p2d)	sim	[5s4p3d2f]	[4s3p2d]
28	aug-cc-pVQZ	QZ	(4d3f2g,4p3d2f)	sim	[6s5p4d3f2g]	[5s4p3d2f]

4.2 Reformulação das equações para o cálculo dos descritores de recobrimento partindo de uma função de onda multiconfiguracional

O primeiro passo para formular um método de obtenção dos descritores de recobrimento utilizando uma função de onda multiconfiguracional foi reformular a obtenção destes descritores deixando de utilizar orbitais moleculares localizados. O procedimento de localização não seria mantido nos métodos CASSCF devido ao fato de que este método otimiza as funções de onda, desta forma a localização dos orbitais não é mantida ao longo do processo. Então foi necessário elaborar um caminho

para obtenção dos descritores a partir de uma decomposição dos orbitais moleculares canônicos.

Portanto, foi necessário demonstrar que os orbitais moleculares (MOs) canônicos fornecem uma representação consistente da densidade de recobrimento, comparável à obtida usando seus equivalentes em orbitais moleculares localizados (LMOs). Na sequência, será apresentada a dedução da densidade de recobrimento a partir de uma função de onda MCSCF.

4.2.1 Obtenção da densidade de recobrimento utilizando orbitais canônicos

Stewart^[28] enfatizou a importância dos LMOs para a química teórica. Uma das principais vantagens do uso de LMOs é a possibilidade de interpretar problemas químicos por meio de conceitos derivados da notação de Lewis, permitindo a associação dos LMOs a ligações químicas, pares isolados e orbitais de deslocalização π .

O modelo expandido OP, introduzido em 2020,^[36] decompõe a densidade eletrônica de um único LMO em componentes atômicas (de um centro) e de recobrimento (de dois centros). Nessa abordagem inicial, assumiu-se que cada LMO, denotado por l , correspondia a uma ligação química específica A–B dentro de uma molécula. Com base nessa suposição, a densidade de recobrimento em um ponto espacial \vec{r} é calculada a partir de um único LMO (conforme a equação 4.1).

Aqui, ϕ_i representa as funções primitivas ou contraídas, c_{li} são os coeficientes de expansão do LMO e m é o número de funções base ou orbitais atômicos. Essa metodologia foi aplicada para calcular diversos descritores de ligação química, como densidade eletrônica, repulsão de Coulomb e polarizabilidade (detalhados no primeiro tópico da metodologia). Isso foi alcançado aplicando o operador adequado à contribuição de recobrimento gerada a partir de um único LMO.

As técnicas de localização, como a bem conhecida localização de Pipek-Mezey,^[93] baseiam-se em métodos de carga atômica e podem envolver diferentes formas de partilhamento de carga, incluindo as populações de Mulliken, Bader, Becke, Löwdin ou Hirshfeld.^[94] É importante notar que diferentes procedimentos de localização podem impor limitações à densidade de recobrimento quando obtida a partir de LMOs individuais. Por exemplo, ao avaliar uma ligação dupla, observa-se que dois

orbitais localizados estão associados a essa ligação: um orbital localizado σ e um orbital localizado π . Se a densidade de recobrimento for calculada considerando apenas o orbital localizado σ , a análise se tornará incompleta, pois a interação π não será levada em conta. Assim, é necessário calcular a densidade para ambos os orbitais e somar as respectivas contribuições ao final.

Esse caso pode ser facilmente contornado, mas a associação de um LMO específico a um determinado par de átomos depende da composição do LMO. Além disso, há orbitais localizados correspondentes a pares isolados que, embora contribuam pouco para uma ligação, ainda exercem influência sobre a densidade eletrônica total. Se apenas o LMO de ligação for considerado, parte dessa contribuição poderá ser perdida. Isso evidencia a necessidade de desenvolver uma abordagem que permita obter os descritores de ligação garantindo a avaliação de todos os orbitais moleculares e a obtenção de uma contribuição total de recobrimento.

Para implementar o método de obtenção da densidade OP partindo de CMOs, foi demonstrado que a densidade de uma partícula pode ser calculada avaliando o valor esperado do operador $\delta(\mathbf{r})$,^[120] expresso como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \delta(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (4.8)$$

Aqui, $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ representa uma função de onda normalizada para um sistema com N elétrons, enquanto $\delta(\mathbf{r})$ atua como um operador que inspeciona a presença de elétrons em um ponto específico do espaço. Esse operador pode ser escrito como uma soma sobre os elétrons individuais:

$$\delta(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (4.9)$$

Esse operador soma as contribuições eletrônicas de cada \mathbf{r}_i no sistema, fornecendo a densidade eletrônica em cada ponto \mathbf{r} do espaço.

Para uma função de onda do tipo determinante único, como em Hartree-Fock (HF) ou Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a densidade eletrônica total em um ponto \vec{r} pode ser computada como:

$$\rho_{mol}(\vec{r}) = \sum_l^M n_l \sum_i^m \sum_j^m c_{li} c_{lj} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (4.10)$$

Na Eq. 4.10, os termos são definidos da seguinte forma:

- l percorre todos os M orbitais moleculares (MOs), que correspondem às componentes espaciais dos orbitais de spin;
- n_l representa a ocupação do MO l ;
- m é o número de orbitais atômicos (AOs);
- c_{li} são os coeficientes de expansão dos AOs obtidos por meio da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO);
- $\phi_i(\vec{r})$ são as funções base primitivas ou contraídas que descrevem os AOs.

Sem perda de generalidade, as somas sobre os índices i e j na Eq. 4.10 podem ser decompostas em contribuições de um centro e de dois centros. Essa decomposição é útil ao analisar uma molécula contendo um elemento estrutural do tipo $-R-A-B-R'-$, onde a ligação química de interesse é $A-B$, enquanto R e R' representam fragmentos moleculares auxiliares. Definindo $\rho_{MO_{ij}}^l(\vec{r}) = \sum_i^m \sum_j^m c_{li}c_{lj}\phi_i(\vec{r})\phi_j(\vec{r})$, a Eq. 4.10 pode ser reescrita como:

$$\rho_{mol}(\vec{r}) = \sum_l^M n_l \left(\rho_{MO_{AA}}^l(\vec{r}) + 2\rho_{MO_{AB}}^l(\vec{r}) + \rho_{MO_{BB}}^l(\vec{r}) + \sum \rho_{MO_{outros}}^l(\vec{r}) \right) \quad (4.11)$$

Essa formulação permite separar a densidade eletrônica em componentes específicas, facilitando a análise de interações químicas dentro da molécula.

Na Eq. 4.11, $\rho_{MO_{AA}}^l(\vec{r})$ e $\rho_{MO_{BB}}^l(\vec{r})$ representam os termos de um centro (com $i \in A$ e $j \in A$ ou $i \in B$ e $j \in B$), enquanto $\rho_{MO_{AB}}^l(\vec{r})$ corresponde ao termo de dois centros (recobrimento), referente à contribuição do l -ésimo MO para a densidade eletrônica total. Os termos $\rho_{MO_{outros}}^l(\vec{r})$ englobam as contribuições dos demais átomos da molécula, incluindo outros termos de um centro e dois centros, especificamente:

$$\rho_{MO_{AR}}^l(\vec{r}), \rho_{MO_{AR'}}^l(\vec{r}), \rho_{MO_{BR}}^l(\vec{r}), \rho_{MO_{BR'}}^l(\vec{r}), \rho_{MO_{RR}}^l(\vec{r}) \text{ e } \rho_{MO_{R'R'}}^l(\vec{r}).$$

Como o foco é a ligação $A-B$, seu termo de recobrimento pode ser expresso para um único determinante da seguinte forma:

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = 2 \sum_l^M n_l \sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^m c_{li}c_{lj}\phi_i(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) \quad (4.12)$$

A Eq. 4.12 considera exclusivamente os termos de dois centros (quando $i \in A$ e $j \in B$), representando a densidade eletrônica associada ao recobrimento entre os átomos A e B .

Por outro lado, $\rho_{mol}(\vec{r})$, conforme definido na Eq. 4.10, representa a densidade eletrônica total, que pode ser obtida experimentalmente por cristalografia de raios X^[56] e envolve apenas termos de um elétron. Já a densidade de recobrimento $\rho_{AB}(\vec{r})$ na Eq. 4.12 surge de uma decomposição tipo Mulliken da Eq. 4.10 e não inclui termos de densidade de dois elétrons (par eletrônico).^[121]

Dessa forma, a Eq. 4.12 permite a obtenção da densidade de recobrimento a partir de orbitais moleculares canônicos. Essa abordagem representa o ponto de partida para o desenvolvimento realizado neste trabalho, pois ainda se baseia em uma única configuração eletrônica, descrita por um determinante de Slater. No próximo tópico, essa equação será expandida para incluir o tratamento de funções de onda multiconfiguracionais.

4.2.2 Obtenção da densidade eletrônica de recobrimento multiconfiguracional

Para obter descritores de recobrimento a partir de uma função de onda MCSCF, o primeiro passo envolve a construção do que, dentro do escopo do modelo OP, é definido como a densidade eletrônica de recobrimento, ρ_{OP} . Para isso, parte-se da expansão da função de onda no método de interação de configurações (CI):

$$|\psi\rangle = \sum_{\kappa} C_{\kappa} \cdot |\varphi_{\kappa}\rangle \quad (4.13)$$

onde C_{κ} são os coeficientes de expansão CI, e $|\varphi_{\kappa}\rangle$ representa diferentes determinantes κ . Tomando $|\varphi_0\rangle$ como a referência Hartree-Fock (HF), a função de onda com excitações simples e duplas (CISD) pode ser expressa como:

$$|\psi\rangle = C_0 \cdot |\varphi_0\rangle + \sum r a C a^r \cdot |\varphi_a^r\rangle + \sum a < b, r < s C a b^{rs} \cdot |\varphi_{ab}^{rs}\rangle \quad (4.14)$$

Aqui, $|\varphi_a^r\rangle$ representa um determinante de Slater gerado quando o spin-orbital a é substituído pelo spin-orbital r , e $|\varphi_{ab}^{rs}\rangle$ representa um determinante gerado quando os spin-orbitais a e b são substituídos pelos spin-orbitais r e s . A densidade eletrônica total correspondente à função de onda expressa na Eq. 4.14 é escrita como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \delta(\mathbf{r}) | \psi \rangle = \sum_{\kappa\lambda} C_{\kappa} \cdot C_{\lambda} \cdot \langle \varphi_{\kappa} | \delta(\mathbf{r}) | \varphi_{\lambda} \rangle \quad (4.15)$$

onde um número significativo de determinantes de Slater deve ser considerado. Os elementos de matriz $\langle \varphi_\kappa | \delta(\mathbf{r}) | \varphi_\lambda \rangle$ envolvem determinantes que podem ser idênticos ou diferir por um, dois ou mais spin-orbitais. Usando as regras de Slater-Condon^[122,123] para elementos de matriz e considerando o operador de densidade de um elétron, a avaliação do recobrimento entre $\langle \varphi_\kappa |$ e $|\varphi_\lambda \rangle$ leva aos elementos de matriz $\langle \varphi_\kappa | \delta(\mathbf{r}) | \varphi_\kappa \rangle$ e $\langle \varphi_\kappa | \delta(\mathbf{r}) | \varphi_\lambda \rangle$. Este último é diferente de zero apenas quando a interação entre os determinantes $\langle \varphi_\kappa |$ e $|\varphi_\lambda \rangle$ envolve uma diferença de um único spin-orbital,^[56] afetando a densidade eletrônica de um elétron.

Os elementos de matriz $\langle \varphi_\kappa | \varphi_\kappa \rangle$ abrangem todos os determinantes de Slater da função de onda MCSCF, conforme descrito na Eq. 4.10, onde \mathbf{C}_κ representa seus coeficientes de expansão. É importante notar que a Eq. 4.15 se reduz à Eq. 4.10 quando se considera apenas um determinante, com $\mathbf{C}_\kappa = 1.0$. Os elementos de matriz $\langle \varphi_\kappa | \varphi_\lambda \rangle$ envolvem apenas termos com um spin-orbital diferente. Aplicando a mesma decomposição da Eq. 4.11 e utilizando a Eq. 4.12 para cada elemento de matriz, o termo de recobrimento (AB) assume a seguinte forma:

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = 2 \sum_{\kappa}^{\text{SDs}} \mathbf{C}_\kappa^2 \sum_l^{M_\kappa} n_l \sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^m c_{li} c_{lj} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) + \sum_{\kappa\lambda}^{\text{SDs}} \mathbf{C}_\kappa \mathbf{C}_\lambda \sum_{i \in A/B}^m \sum_{j \in B/A}^m c_{\kappa i} c_{\lambda j} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (4.16)$$

Aqui, \mathbf{C}_κ representa os coeficientes de expansão CI para o k -ésimo determinante de Slater (SD). O índice l varia sobre os M_κ orbitais moleculares (a parte espacial do spin-orbital) que compõem o k -ésimo SD, com n_l denotando a ocupação do l -ésimo OM. $\phi_i(\vec{r})$ e $\phi_j(\vec{r})$ são orbitais atômicos avaliados na posição \vec{r} , enquanto c_{li} e c_{lj} são seus respectivos coeficientes. O fator 2 no primeiro termo do lado direito da Eq. 4.16 contabiliza as possibilidades $(i \in A, j \in B)$ e $(i \in B, j \in A)$. Aqui, $c_{\kappa i}$ e $c_{\lambda j}$ denotam os spin-orbitais diferentes dentro do par de determinantes $\langle \varphi_\kappa |$ e $|\varphi_\lambda \rangle$, respectivamente. É importante destacar que apenas spin-orbitais com o mesmo spin contribuem com valores não nulos nesse contexto.

No procedimento CASSCF, os coeficientes \mathbf{C} e c são otimizados para obter a função de onda eletrônica total com a menor energia possível. As expressões das Eqs. 4.15 e 4.16 seguem rigorosamente o procedimento adotado em diversos livros didáticos^[56,120] para a construção da matriz de densidade de um único elétron.

Vale ressaltar que a Eq. 4.16 pode ser aplicada a qualquer expansão CI, incluindo

funções CI multirreferenciais ou funções *full*-CI. A única diferença está na quantidade e na qualidade das informações que serão passadas para o software ChemBOS (www.chembos.website).

Sobre a interpretação física dos descritores de recobrimento, pode-se afirmar que a sobreposição dos orbitais atômicos leva a um tipo de interferência construtiva ou destrutiva, afetando a densidade eletrônica em diferentes regiões do espaço. Os nós observados nos orbitais moleculares surgem em locais onde a interferência destrutiva faz com que as contribuições dos orbitais atômicos sobrepostos se anulem, resultando em densidade eletrônica nula para esse orbital molecular nas regiões nodais.

A presença de nós em orbitais moleculares, como nos orbitais antiligantes que exibem nós na região da ligação, afeta diretamente a distribuição da densidade eletrônica total da molécula. A existência ou ausência desses nós influencia a concentração ou o espalhamento dos elétrons na região de ligação. Orbitais moleculares com muitos nós na região da ligação química tendem a reduzir a densidade eletrônica de recobrimento, impactando a estabilidade da molécula.

A distribuição espacial dos termos de recobrimento, conforme descrito pela Eq. 4.16, exibe nós e é caracterizada por porções positivas e negativas. Esses nós, situados muito próximos das posições atômicas, resultam em uma densidade de recobrimento com regiões de lobos negativos, que se estendem além da região de ligação, e lobos positivos, distribuídos dentro da região de ligação. Assim, $\rho_{OP}(\vec{r})$ é utilizado em regiões com valores positivos, enquanto as porções negativas são consideradas parte da densidade eletrônica atômica. Essa abordagem garante a igualdade $\rho_{mol} = \rho_A + \rho_B + \rho_{OP} + \rho_{rest}$, onde o último termo representa as contribuições de R e R' ao considerar uma ligação $A-B$ em um sistema $R-A-B-R'$. Para evitar as regiões nodais e negativas, o cálculo de $\rho_{OP}(\vec{r})$ envolve a avaliação numérica da expressão dada na Eq. 4.16 em vários pontos da grade espacial \vec{r} . Apenas a porção positiva (correspondente à combinação construtiva) é considerada.^[38,46]

$$\rho_{OP}(\vec{r}) = \rho_{AB}(\vec{r}) \text{ onde } \vec{r} \in \vec{r} \mid \rho_{AB}(\vec{r}) > 0 \quad (4.17)$$

Além disso, todas as integrações numéricas são realizadas com o algoritmo ASII,^[124] que faz parte do pacote ChemBOS. Após a implementação também foi feita uma rápida avaliação de desempenho da aceleração da computação dos descritores utilizando

computação paralela otimizada pelo método ASII.

4.2.3 Implementação computacional de algoritmo para o cálculo dos descritores OP utilizando função de onda multiconfiguracional no programa ChemBOS

No tópico anterior foi apresentada a formulação da metodologia principal desenvolvida nesse trabalho, o cálculo de descritores a partir de uma função de onda multiconfiguracional, porém nenhum detalhe sobre como tornar essa teoria aplicável como uma ferramenta para a química computacional foi fornecida. Neste tópico será apresentado um passo a passo do funcionamento do algoritmo (1) desenvolvido e implementado no programa ChemBOS.^[90,105]

O ChemBOS faz um pós tratamento da função de onda, isto significa que para aplica-lo é necessária uma função de onda que foi otimizada em outro software de química quântica como Orca ou Gaussian. As informações cruciais para a aplicação do código são: geometria da molécula, função de base, coeficientes dos orbitais moleculares, conjunto de coeficientes CI para cada configuração e conjunto de ocupação de cada orbital para cada configuração, este último inclui a informação de spin de cada elétron. Portanto o primeiro passo executado foi criar uma ferramenta de conversão capaz de extrair estas informações dos outputs dos programas utilizados para o cálculo CAS e condensar essa informação em um arquivo de entrada padrão do ChemBOS, cuja extensão é “.bos”. Essas ferramentas de conversão foram feitas utilizando a linguagem python 3.10. Feito isto, as equações descritas anteriormente foram implementadas utilizando uma metodologia de integração numérica desenvolvida no nosso grupo, ASII,^[105] que atualmente tem sido utilizada com sucesso para vários sistemas.

É importante destacar que a etapa mais complexa da implementação destas equações foram os testes de Slater-Condon para determinar os pares de determinantes que contribuem ou não para os chamados termos cruzados da equação 4.16 $\langle \varphi_\kappa |$ e $|\varphi_\lambda \rangle$. O pseudocódigo do algoritmo implementado para o cálculo da densidade de recobrimento multideterminantal está esquematizado a seguir:

Como o programa ChemBOS foi desenvolvido em linguagem C, as implementações foram feitas todas em C, incluindo a avaliação dos pares de determinantes que

são permitidos por spin. Os resultados desta nova metodologia serão apresentados nos tópicos de aplicação e prova de conceito.

4.2.4 Avaliação da dependência da densidade de recobrimento em função do aumento do tamanho do espaço ativo

O primeiro teste feito compreende uma comparação entre a metodologia de cálculo dos descritores OP baseados em LMOs e o método desenvolvido aqui, que permite a aplicação direta a partir de orbitais moleculares canônicos. Foi avaliada a ligação O-C no metanol para três formas distintas de particionamento da densidade OP. A primeira foi particionar a porção de recobrimento decomposta de um único LMO. A segunda compreende uma decomposição de todos os LMOs, somando a contribuição de cada um para o recobrimento de um par de átomos específico. E por último, o método desenvolvido aqui, o qual é capaz de extrair o recobrimento diretamente dos orbitais moleculares canônicos.

Um dos problemas enfrentados pelo modelo de recobrimento é a necessidade de apresentar valores de descritores que tenham uma dependência mínima com o tipo de função de base utilizada. Portanto, tendo em vista que o método CASSCF otimiza toda a função de onda, é possível que o aumento do tamanho do espaço ativo faça com que o valor da integral de densidade eletrônica de recobrimento alcance a convergência. Desta forma, é possível indicar um valor de referência para dada ligação química estudada. Como a convergência e o tempo de cálculo do método CAS depende do tamanho do espaço ativo utilizado, efetuar uma análise para vários sistemas ou para sistemas maiores torna-se impraticável, uma vez que o objetivo é alcançar tamanho de espaço ativo que se aproxime o máximo possível de um cálculo *Full CI*.

Sendo assim o teste de convergência da função de onda foi realizado para a molécula H₂O aumentando sistematicamente o tamanho do espaço ativo de CAS(6,6) para CAS(6,30), utilizando alguns conjuntos de bases, incluindo def2-TZVP, def2-TZVPPD, def2-QZVP e def2-QZVPPD. Também foram aplicados DCD-CAS(6,6), DCD-CAS(6,8) e DCD-CAS(6,10). Esses testes de convergência foram realizados com base no valor do momento de dipolo total e no descritor de densidade de recobrimento. É importante destacar que a geometria da molécula H₂O otimizada no nível de teoria DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVPPD foi utilizada para todos os cálculos de teste de convergência

CAS e DCD-CAS(2). A Figura 4.2 apresenta uma lista do número de configurações para cada tamanho de espaço ativo escolhido, o custo computacional é proporcional ao tamanho do espaço ativo.

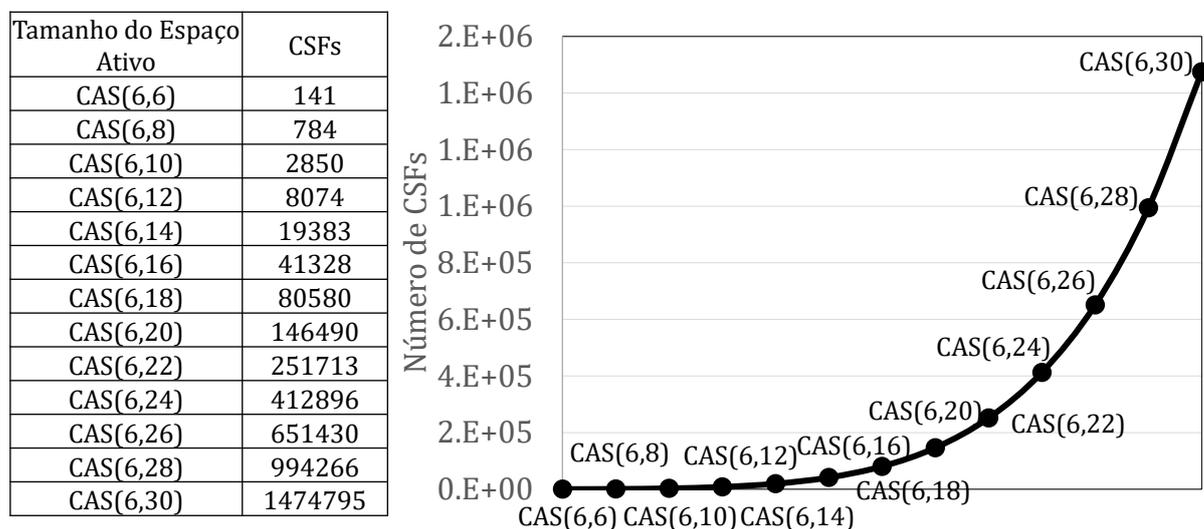


Figura 4.2: Número de configurações para cada tamanho de espaço ativo da água

4.2.5 Análise de ligações químicas predominantemente covalentes, predominantemente iônicas, covalente polar e charge-shift

O trabalho apresentado por Fugel e coautores^[125] apresenta um conjunto interessante de moléculas com poucos átomos e ligações bem representativas classificadas por ele como predominantemente covalente, predominantemente iônicas, covalente polar e *charge-shift*. Baseado nesses sistemas, foram selecionados 12 moléculas com ligações químicas de interesse, que estão destacados na Figura 4.3. Os sistemas com ligações predominantemente iônicas (2, 3, 10, 11 e 12), predominantemente covalente (5 e 6), covalente polar (4, 5, 6 e 8) e *charge-shift* (7, 8 e 9). Como o modelo foi introduzido neste trabalho, se faz necessário testar o modelo para tipos conhecidos de ligações.

Todas as otimizações de geometria e cálculos de frequência vibracional foram realizados utilizando o método do DLPNO-CCSD(T),^[126–128] com o conjunto de bases def2-QZVPPD^[129,130] e a base auxiliar def2-QZVPPD/C.^[131] Gradientes numéricos foram aplicados em todos os cálculos. A seleção do espaço ativo CAS foi baseada nos Números de Ocupação dos Orbitais Naturais (NOON), que são os autovalores obtidos

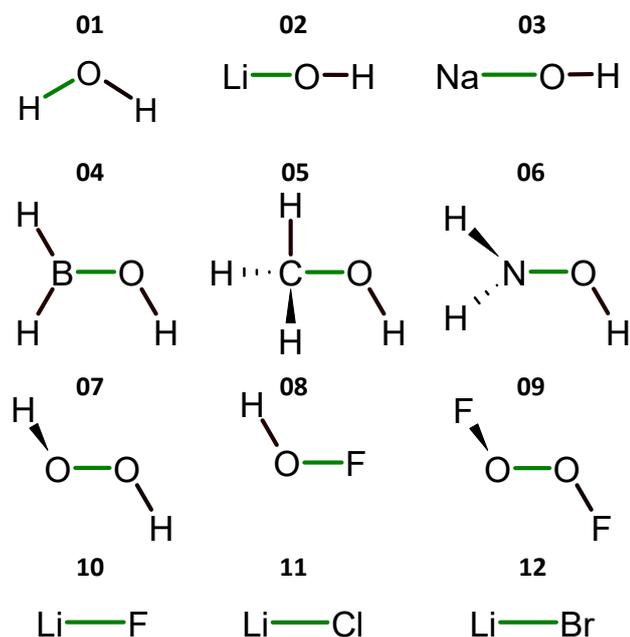


Figura 4.3: Representação dos sistemas moleculares estudados e as respectivas ligações químicas de interesse (destacadas em verde).

a partir da diagonalização da matriz de densidade de primeira ordem.^[132]

Para determinar o espaço ativo, uma análise NBO foi conduzida no nível de teoria RI-MP2/SVP. NBOs com valores de NOON entre 1.98 e 0.02 foram adotados como espaço ativo, enquanto os NBOs serviram como *guess* para todos os cálculos CAS. Os sistemas de teste moleculares X-O em X-OH (onde X = H, Li, Na, H₂B, H₃C, H₂N, HO, F) e Li-X' (onde X' = F, Cl, e Br) foram submetidos à análise utilizando o método CAS(10,16) (para H₂B-OH, H₃C-OH, H₂N-OH, HO-OH, e F-OH) e CAS(6,20) (para H-OH, Li-OH, Na-OH, Li-F, Li-Cl, e Li-Br). Além disso, a molécula F₂O₂ também foi analisada, devido a seu alto caráter multiconfiguracional.

Além da análise OP foi feita uma análise QTAIM e uma análise LVM, obtendo descritores de densidade eletrônica total no ponto crítico de ligação química e constantes de força associadas aos modos de estiramento de ligação, respectivamente. Todas as otimizações de geometria, cálculos de frequência, cálculos CAS e cálculos single-point DCD-CAS(2) foram realizados usando o software Orca 5.0.^[133] Os descritores OP/TOP foram obtidos utilizando o nosso software ChemBOS, disponível em www.chembos.website,^[36,124] enquanto os descritores QTAIM foram calculados utilizando os softwares Molden2aim^[134] e MultiWFN.^[135] As análises LVM foram

realizadas com o pacote LModeA.^[136] Uma vez que as geometrias de equilíbrio dos sistemas de teste foram determinadas usando o nível de teoria DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVPPD, a análise do LVM também foi realizada no mesmo nível.

4.2.6 Análise do efeito da inclusão de correlação dinâmica no perfil de dissociação da ligação Li-F

Um dos pontos de destaque da possibilidade de efetuar cálculos CASSCF é a inclusão do efeito de correlação estática, que é muito necessário para sistemas com alta degenerescência como é o caso de complexos metálicos de Ln e Ac. Porém, os métodos CASSCF não incluem efeitos de correlação dinâmica, que são extremamente necessários no estudo de dissociação de ligação química. Com o intuito de avaliar a capacidade do modelo de descrever a inclusão de correlação dinâmica foi feito uma análise do perfil de dissociação da ligação Li-F usando o método CAS(2,6), juntamente com a sua correção no nível de teoria DCD-CAS(2). O cálculo dos descritores OP/TOP utilizou funções de onda CAS e DCD-CAS(2) (para Li-F).

4.2.7 Análise de ligações químicas em complexos contendo Ln e Ac

Outro exemplo de sistemas que podem ser explorados com uma descrição multi-configuracional são os complexos metálicos de Ln e Ac. Para testar a aplicabilidade foram escolhidos os sistemas EuX_3 para $X = \text{Br}, \text{Cl}$ e F , UO_2 , UO_2^{2+} , UN_2 e $\text{UO}_2(\text{CO})_4$. Todos os sistemas estão ilustrados na Figura 4.4, eles foram escolhidos por apresentar níveis energéticos quasi degenerados, sendo fortemente influenciados pelos efeitos de correlação estática. Além disso, o modelo de recobrimento foi desenvolvido inicialmente com o intuito de ser aplicado para descrição de ligações coordenadas. Os cálculos de otimização e frequência vibracional foram executados com o método Ln:B3LYP/def2-TZVP/MWB52 e Ac: PBE0/def2-TZVP/SARC-DKH-TZVP. Na sequência, foram feitos cálculos CASSCF com nível de teoria CAS(6,7)/DKH-def2-TZVP/SARC2-DKH-QZVP para os sistemas com Ln e CAS(8,10)/DKH-def2-TZVP/SARC-DKH-TZVP para os sistemas com Ac. Para fins de comparação foi feita análise QTAIM. Todos os cálculos de otimização, frequência e CASSCF foram feitos no programa ORCA 5.^[133] No espaço ativo foram adicionados apenas os orbitais f,

em ambos os casos.

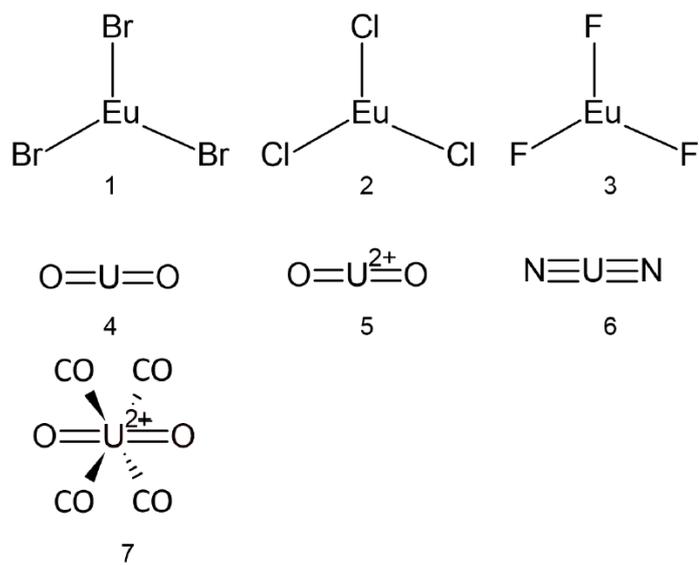


Figura 4.4: Representação dos complexos metálicos estudados contendo átomos de Ln e Ac.

Algorithm 1: Pseudo-código para cálculo dos descritores OP/MCSCF

```
1 Inicialização: Ler dados do input;  
2 Executar todos os procedimentos prévios de construção e renormalização da função de onda;  
3 Inspeccionar função de onda (Slater-Condon);  
4 while  $N < \text{Par de átomos } A \text{ e } B$  do  
5   Chamar do Algoritmo ASII;  
6   Particionar o espaço de integração em subespaços (OpenMP);  
7   for  $i \rightarrow 1$  to  $N$  subespaços em x do  
8     for  $j \rightarrow 1$  to  $N$  subespaços em y do  
9       for  $k \rightarrow 1$  to  $N$  subespaços em z do  
10        for  $ia \rightarrow 1$  to  $N$  orbitais atômicos para átomo A do  
11          Montar os orbitais atômicos para átomo A.  
12          for  $ib \rightarrow 1$  to  $N$  de orbitais atômicos para átomo B do  
13            Montar os orbitais atômicos para átomo B.  
14            Mesmos determinantes  $\langle m | m \rangle$ :  
15            for  $w_x \rightarrow 1$  to Número de configurações calculadas com base no tamanho do  
16              espaço ativo do  
17                for  $w_y \rightarrow 1$  to Número total de orbitais moleculares do  
18                  Calcular  $\rho_{OP}$  para  $\langle m | m \rangle$   
19            Termos cruzados  $\langle m | k \rangle$ :  
20            for  $w_x \rightarrow 1$  to Número de configurações calculadas com base no tamanho do  
21              espaço ativo do  
22                if  $w_x$  é o índice de um determinante permitido por spin then  
23                  Calcular  $\rho_{OP}$  para  $\langle m | k \rangle$   
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000  
1001  
1002  
1003  
1004  
1005  
1006  
1007  
1008  
1009  
1010  
1011  
1012  
1013  
1014  
1015  
1016  
1017  
1018  
1019  
1020  
1021  
1022  
1023  
1024  
1025  
1026  
1027  
1028  
1029  
1030  
1031  
1032  
1033  
1034  
1035  
1036  
1037  
1038  
1039  
1040  
1041  
1042  
1043  
1044  
1045  
1046  
1047  
1048  
1049  
1050  
1051  
1052  
1053  
1054  
1055  
1056  
1057  
1058  
1059  
1060  
1061  
1062  
1063  
1064  
1065  
1066  
1067  
1068  
1069  
1070  
1071  
1072  
1073  
1074  
1075  
1076  
1077  
1078  
1079  
1080  
1081  
1082  
1083  
1084  
1085  
1086  
1087  
1088  
1089  
1090  
1091  
1092  
1093  
1094  
1095  
1096  
1097  
1098  
1099  
1100  
1101  
1102  
1103  
1104  
1105  
1106  
1107  
1108  
1109  
1110  
1111  
1112  
1113  
1114  
1115  
1116  
1117  
1118  
1119  
1120  
1121  
1122  
1123  
1124  
1125  
1126  
1127  
1128  
1129  
1130  
1131  
1132  
1133  
1134  
1135  
1136  
1137  
1138  
1139  
1140  
1141  
1142  
1143  
1144  
1145  
1146  
1147  
1148  
1149  
1150  
1151  
1152  
1153  
1154  
1155  
1156  
1157  
1158  
1159  
1160  
1161  
1162  
1163  
1164  
1165  
1166  
1167  
1168  
1169  
1170  
1171  
1172  
1173  
1174  
1175  
1176  
1177  
1178  
1179  
1180  
1181  
1182  
1183  
1184  
1185  
1186  
1187  
1188  
1189  
1190  
1191  
1192  
1193  
1194  
1195  
1196  
1197  
1198  
1199  
1200  
1201  
1202  
1203  
1204  
1205  
1206  
1207  
1208  
1209  
1210  
1211  
1212  
1213  
1214  
1215  
1216  
1217  
1218  
1219  
1220  
1221  
1222  
1223  
1224  
1225  
1226  
1227  
1228  
1229  
1230  
1231  
1232  
1233  
1234  
1235  
1236  
1237  
1238  
1239  
1240  
1241  
1242  
1243  
1244  
1245  
1246  
1247  
1248  
1249  
1250  
1251  
1252  
1253  
1254  
1255  
1256  
1257  
1258  
1259  
1260  
1261  
1262  
1263  
1264  
1265  
1266  
1267  
1268  
1269  
1270  
1271  
1272  
1273  
1274  
1275  
1276  
1277  
1278  
1279  
1280  
1281  
1282  
1283  
1284  
1285  
1286  
1287  
1288  
1289  
1290  
1291  
1292  
1293  
1294  
1295  
1296  
1297  
1298  
1299  
1300  
1301  
1302  
1303  
1304  
1305  
1306  
1307  
1308  
1309  
1310  
1311  
1312  
1313  
1314  
1315  
1316  
1317  
1318  
1319  
1320  
1321  
1322  
1323  
1324  
1325  
1326  
1327  
1328  
1329  
1330  
1331  
1332  
1333  
1334  
1335  
1336  
1337  
1338  
1339  
1340  
1341  
1342  
1343  
1344  
1345  
1346  
1347  
1348  
1349  
1350  
1351  
1352  
1353  
1354  
1355  
1356  
1357  
1358  
1359  
1360  
1361  
1362  
1363  
1364  
1365  
1366  
1367  
1368  
1369  
1370  
1371  
1372  
1373  
1374  
1375  
1376  
1377  
1378  
1379  
1380  
1381  
1382  
1383  
1384  
1385  
1386  
1387  
1388  
1389  
1390  
1391  
1392  
1393  
1394  
1395  
1396  
1397  
1398  
1399  
1400  
1401  
1402  
1403  
1404  
1405  
1406  
1407  
1408  
1409  
1410  
1411  
1412  
1413  
1414  
1415  
1416  
1417  
1418  
1419  
1420  
1421  
1422  
1423  
1424  
1425  
1426  
1427  
1428  
1429  
1430  
1431  
1432  
1433  
1434  
1435  
1436  
1437  
1438  
1439  
1440  
1441  
1442  
1443  
1444  
1445  
1446  
1447  
1448  
1449  
1450  
1451  
1452  
1453  
1454  
1455  
1456  
1457  
1458  
1459  
1460  
1461  
1462  
1463  
1464  
1465  
1466  
1467  
1468  
1469  
1470  
1471  
1472  
1473  
1474  
1475  
1476  
1477  
1478  
1479  
1480  
1481  
1482  
1483  
1484  
1485  
1486  
1487  
1488  
1489  
1490  
1491  
1492  
1493  
1494  
1495  
1496  
1497  
1498  
1499  
1500  
1501  
1502  
1503  
1504  
1505  
1506  
1507  
1508  
1509  
1510  
1511  
1512  
1513  
1514  
1515  
1516  
1517  
1518  
1519  
1520  
1521  
1522  
1523  
1524  
1525  
1526  
1527  
1528  
1529  
1530  
1531  
1532  
1533  
1534  
1535  
1536  
1537  
1538  
1539  
1540  
1541  
1542  
1543  
1544  
1545  
1546  
1547  
1548  
1549  
1550  
1551  
1552  
1553  
1554  
1555  
1556  
1557  
1558  
1559  
1560  
1561  
1562  
1563  
1564  
1565  
1566  
1567  
1568  
1569  
1570  
1571  
1572  
1573  
1574  
1575  
1576  
1577  
1578  
1579  
1580  
1581  
1582  
1583  
1584  
1585  
1586  
1587  
1588  
1589  
1590  
1591  
1592  
1593  
1594  
1595  
1596  
1597  
1598  
1599  
1600  
1601  
1602  
1603  
1604  
1605  
1606  
1607  
1608  
1609  
1610  
1611  
1612  
1613  
1614  
1615  
1616  
1617  
1618  
1619  
1620  
1621  
1622  
1623  
1624  
1625  
1626  
1627  
1628  
1629  
1630  
1631  
1632  
1633  
1634  
1635  
1636  
1637  
1638  
1639  
1640  
1641  
1642  
1643  
1644  
1645  
1646  
1647  
1648  
1649  
1650  
1651  
1652  
1653  
1654  
1655  
1656  
1657  
1658  
1659  
1660  
1661  
1662  
1663  
1664  
1665  
1666  
1667  
1668  
1669  
1670  
1671  
1672  
1673  
1674  
1675  
1676  
1677  
1678  
1679  
1680  
1681  
1682  
1683  
1684  
1685  
1686  
1687  
1688  
1689  
1690  
1691  
1692  
1693  
1694  
1695  
1696  
1697  
1698  
1699  
1700  
1701  
1702  
1703  
1704  
1705  
1706  
1707  
1708  
1709  
1710  
1711  
1712  
1713  
1714  
1715  
1716  
1717  
1718  
1719  
1720  
1721  
1722  
1723  
1724  
1725  
1726  
1727  
1728  
1729  
1730  
1731  
1732  
1733  
1734  
1735  
1736  
1737  
1738  
1739  
1740  
1741  
1742  
1743  
1744  
1745  
1746  
1747  
1748  
1749  
1750  
1751  
1752  
1753  
1754  
1755  
1756  
1757  
1758  
1759  
1760  
1761  
1762  
1763  
1764  
1765  
1766  
1767  
1768  
1769  
1770  
1771  
1772  
1773  
1774  
1775  
1776  
1777  
1778  
1779  
1780  
1781  
1782  
1783  
1784  
1785  
1786  
1787  
1788  
1789  
1790  
1791  
1792  
1793  
1794  
1795  
1796  
1797  
1798  
1799  
1800  
1801  
1802  
1803  
1804  
1805  
1806  
1807  
1808  
1809  
1810  
1811  
1812  
1813  
1814  
1815  
1816  
1817  
1818  
1819  
1820  
1821  
1822  
1823  
1824  
1825  
1826  
1827  
1828  
1829  
1830  
1831  
1832  
1833  
1834  
1835  
1836  
1837  
1838  
1839  
1840  
1841  
1842  
1843  
1844  
1845  
1846  
1847  
1848  
1849  
1850  
1851  
1852  
1853  
1854  
1855  
1856  
1857  
1858  
1859  
1860  
1861  
1862  
1863  
1864  
1865  
1866  
1867  
1868  
1869  
1870  
1871  
1872  
1873  
1874  
1875  
1876  
1877  
1878  
1879  
1880  
1881  
1882  
1883  
1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890  
1891  
1892  
1893  
1894  
1895  
1896  
1897  
1898  
1899  
1900  
1901  
1902  
1903  
1904  
1905  
1906  
1907  
1908  
1909  
1910  
1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930  
1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025  
2026  
2027  
2028  
2029  
2030  
2031  
2032  
2033  
2034  
2035  
2036  
2037  
2038  
2039  
2040  
2041  
2042  
2043  
2044  
2045  
2046  
2047  
2048  
2049  
2050  
2051  
2052  
2053  
2054  
2055  
2056  
2057  
2058  
2059  
2060  
2061  
2062  
2063  
2064  
2065  
2066  
2067  
2068  
2069  
2070  
2071  
2072  
2073  
2074  
2075  
2076  
2077  
2078  
2079  
2080  
2081  
2082  
2083  
2084  
2085  
2086  
2087  
2088  
2089  
2090  
2091  
2092  
2093  
2094  
2095  
2096  
2097  
2098  
2099  
2100  
2101  
2102  
2103  
2104  
2105  
2106  
2107  
2108  
2109  
2110  
2111  
21
```

Resultados e discussão

O ponto central do presente trabalho foi estender o modelo de recobrimento das ligações químicas para permitir o uso de funções de onda multiconfiguracionais. Através dos resultados apresentados neste trabalho ficou claro que o esforço para expandir a teoria e programar uma ferramenta computacional útil para aplicá-la é justificado pela, agora possível, capacidade de explorar a estrutura eletrônica das ligações químicas em sistemas em que a correlação eletrônica estática (complexos metálicos com alto grau de degenerescência) e a correlação eletrônica dinâmica (perfil de dissociação das ligações químicas) não podem ser negligenciados. Não obstante, os resultados apresentados aqui abrem as portas para futuras implementações que comportem funções de onda como MRCI, um dos métodos mais completos para descrição da estrutura eletrônica da atualidade. Futuras aplicações ao estudo de ligações químicas pouco exploradas, como ligações químicas em estado excitado, também serão consequência direta do desenvolvimento deste modelo. Portanto o ponto de partida para alcançar estes resultados inicia com uma avaliação da primeira abordagem do modelo de recobrimento que era baseada em orbitais moleculares localizados, modelo utilizado antes das implementações feitas no presente trabalho. Uma das mais pertinentes críticas feitas ao modelo era sua dependência com o tipo de função de base, devido ao fato do modelo ser construído utilizando um particionamento de carga e este foi o primeiro desafio enfrentado aqui, avaliar como as funções de base impactam os resultados do modelo de recobrimento e recomendar um conjunto bases que forneça resultados consistentes.

5.1 Avaliação da dependência dos descritores de recobrimento ao tipo de função de base

Inicialmente serão discutidas tendências gerais esperadas para os sistemas de teste escolhidos, posteriormente serão abordados os testes feitos para várias funções de base.

5.1.1 Tendências gerais nos sistemas teste

Os sistemas de teste selecionados (4.1) representam mudanças bem conhecidas no estado da ligação estudada devido à presença dos diferentes substituintes. As ligações simples consistem em C–C (no etano C_2H_6 , exemplo de teste 1), C–O (no metanol CH_3OH , exemplo de teste 2) e C–F (no fluorometano CH_3F , exemplo de teste 3), enquanto as ligações duplas são C=C (no eteno C_2H_4 , exemplo de teste 4) e C=O (na formaldeído H_2CO , exemplo de teste 5). O aumento na polarização da ligação é interpretado como uma diminuição no caráter covalente. Desta forma, espera-se que os descritores de ligação química forneçam valores quimicamente significativos que reproduzam essa tendência independentemente do conjunto de bases adotado.

Pelo modelo OP, quanto mais polarizada, menos polarizável é uma ligação, exibindo valores menores de α_{OP} . Mapas de densidade de recobrimento para os sistemas de teste 1-3 são representados na Figura 5.1a-c, onde pode ser observado que $\rho_{OP}(\vec{r})$ se torna menos dispersa na região de ligação e mais deslocada para o átomo mais eletro-negativo nas ligações C–C, C–O e C–F. ρ_{OP} é a contribuição de dois centros para a densidade eletrônica e geralmente é maior para ligações mais ricas em elétrons. Desta forma, a ligação C–C, que possui o maior valor de ρ_{OP} na série e é a que apresenta a densidade mais espalhada, exibiu o maior J_{OP}^{intra} , diminuindo consecutivamente para C–O e C–F. A distribuição de carga de recobrimento sobre a ligação química pode ser quantificada através dos descritores topológicos ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$, que indicam ligações simples menos dispersas (ou seja, com $\nabla^2\rho_{OCP}$ mais negativo) na ordem C–C, C–O e C–F, como pode ser visto na Figura 5.1d-f. Os descritores de ligação química OP/TOP estão reproduzindo a diminuição do caráter covalente das ligações simples investigadas na ordem C–C > C–O > C–F, de acordo com a tendência esperada.

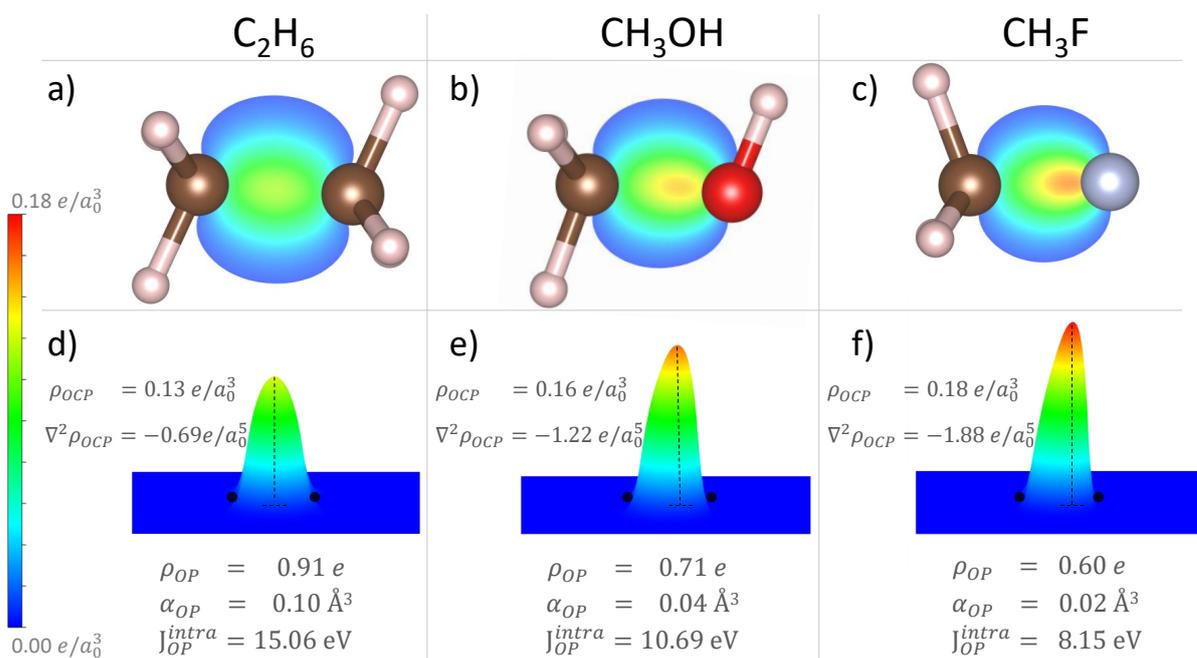


Figura 5.1: Descritores de recobrimento das ligações químicas para as ligações C–C (no C_2H_6), C–O (no CH_3OH) e C–F (no CH_3F) utilizando o nível de teoria $\omega B97X-D/Def2TZVP$. Os mapas de densidade eletrônica de recobrimento foram calculados programa ChemBOS e desenhados no VESTA com corte de $0.01 e/a_0^3$.

Recentemente, Blokker e colaboradores^[137] aplicaram o Modelo Activation Strain^[138] baseado na Análise de Decomposição de Energia para estudar moléculas como H_3C-F , H_3C-Cl e H_3C-CH_3 , entre outras. Seu estudo revelou que as ligações de elementos do 2º período (C–C a C–F) seguem uma relação causal entre a eletronegatividade do elemento do 2º período e a força da ligação. Os autores relataram, que de C–C a C–F o balanço das energias decompostas aponta para uma interação menos repulsiva devido a uma diminuição no recobrimento S (calculado com base em orbitais SOMO e HOMO-1). Essa análise está em acordo com os resultados de OP/TOP apresentados neste trabalho, dado que de C–C a C–F, observa-se uma diminuição tanto em ρ_{OP} (recobrimento) quanto em J_{OP}^{intra} (repulsão) e a distribuição de carga de recobrimento ao longo da ligação química se torna menos dispersa (valores mais negativos de $\nabla^2 \rho_{OCP}$).

Do ponto de vista da QTAIM, é esperado que um ocorra um aumento no laplaciano BCP na ordem $\nabla^2 \rho_{r_{BCP}}(C-C) < \nabla^2 \rho_{r_{BCP}}(C-O) < \nabla^2 \rho_{r_{BCP}}(C-F)$, refletindo uma diminuição na concentração de carga na região da ligação. Também é esperado que a energia no BCP siga a ordem $H(r_{BCP})(C-C) < H(r_{BCP})(C-O) < H(r_{BCP})(C-F)$, onde valores mais negativos de $H(r_{BCP})$ indicam maior caráter covalente devido ao critério de Cremer-Kraka.^[63] Jabłoński e colaboradores^[73] relataram um aumento em $\nabla^2 \rho_{r_{BCP}}$

de C–C a C–F, reproduzindo uma diminuição na natureza covalente dessas ligações. Os autores relataram, por outro lado, valores mais baixos de $H(r_{BCP})$ para as ligações C–O e C–F em comparação com a ligação C–C. O mesmo comportamento foi observado no presente trabalho, o que apresenta uma inconsistência com a descrição desejada.

Nos sistemas que envolvem ligações múltiplas, os procedimentos de localização de orbitais fornecem dois LMOs separados (σ e π). Como resultado, duas contribuições de recobrimento separadas podem ser avaliadas, como pode ser visto na Figura 5.2.

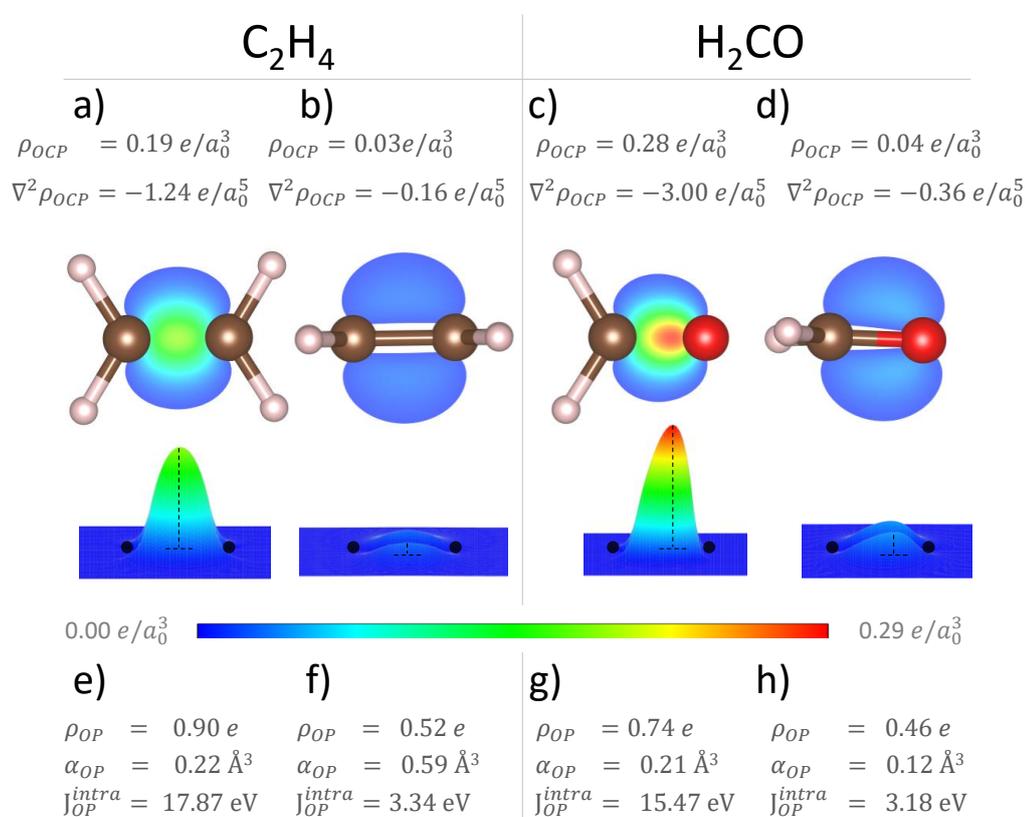


Figura 5.2: Descritores de recobrimento das ligações químicas para as ligações duplas C=C (no C_2H_4) e C=O (no H_2CO) utilizando o nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP. Ligações σ (a, c, e, g), e ligações π (b, d, f, h). Os mapas de densidade eletrônica de recobrimento foram calculados no programa ChemBOS e desenhados no VESTA com corte de $0.01 e/a_0^3$.

No caso destas ligações duplas, uma tendência geral semelhante é observada para os descritores de ligação OP/TOP, especificamente para ligações do tipo σ e π em C=C e C=O, em comparação com as ligações simples C–C e C–O. Existe uma diminuição em α_{OP} (Figura 5.2e,f a 5.2g,h), seguida por valores cada vez mais negativos de $\nabla^2 \rho_{OCP}$ (Figura 5.2a,c a 5.2b,d), indicando uma diminuição tanto no caráter covalente quanto na distribuição de carga ao longo da ligação. Os mapas de densidade de recobrimento

também revelam que esta carga é deslocada em direção ao átomo de oxigênio, o átomo mais eletronegativo, fornecendo uma descrição de como esta densidade está sendo compartilhada entre os dois átomos.

Na teoria QTAIM, o BCP (do inglês Bond Critical Point) é definido como o ponto de sela em uma superfície gerada por uma densidade eletrônica total. No modelo de recobrimento, o OCP (do inglês Overlap Critical Point) é definido como um ponto de máximo da densidade de recobrimento, que é geometricamente similar a um morro, logo o OCP é localizado no ponto mais alto deste morro. Uma comparação das posições do BCP e do OCP nas moléculas em investigação (Figura 5.3) fornece informações valiosas que destacam as diferenças entre os dois métodos.

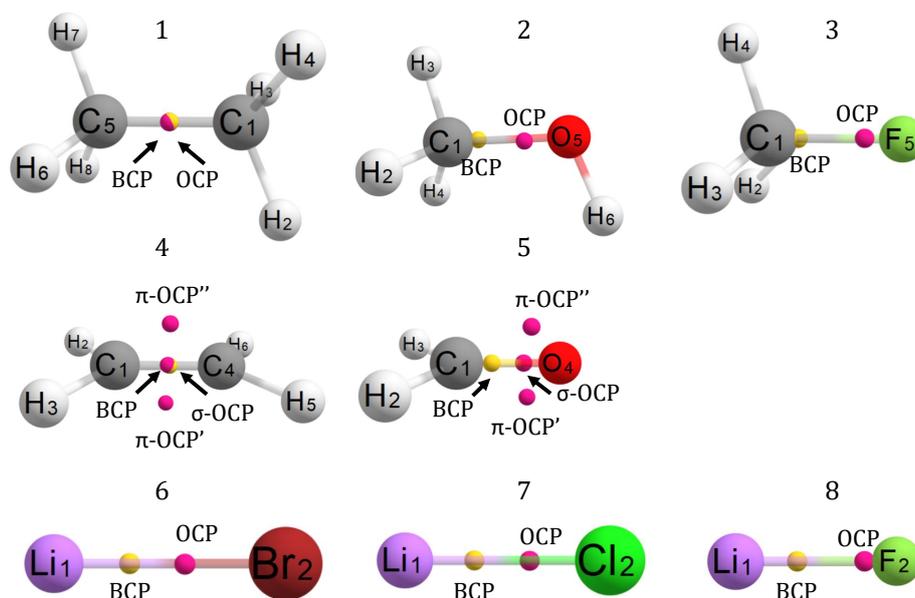


Figura 5.3: Comparação da posição dos pontos críticos de ligação química (BCP) e pontos críticos de recobrimento (OCP) nos sistemas estudados. Os BCPs em amarelo e OCPs em rosa.

As posições do BCP (\vec{r}_{BCP}) tendem a estar mais próximas do átomo com menor eletronegatividade, enquanto as posições do OCP (\vec{r}_{OCP}) estão mais próximas do átomo com maior eletronegatividade. Essa observação é consequência da distribuição da densidade eletrônica ao longo da ligação, com o átomo mais eletronegativo atraindo a densidade eletrônica para si.

A densidade eletrônica ao redor dos átomos de oxigênio (O) e flúor (F) nos sistemas 2 e 3 (Figura 5.3) aumenta devido à maior eletronegatividade desses átomos, o que faz com que o BCP seja deslocado para longe deles ao longo da ligação. No entanto, é importante notar que a densidade de recobrimento (ρ_{OCP}) não inclui porções atômicas

que compõem a densidade eletrônica total. Em vez disso, ela mede especificamente a densidade de elétrons compartilhada entre os átomos que estão ligados. Sendo assim, ela é atraída em direção ao átomo com maior eletronegatividade, o que reflete o grau de compartilhamento de elétrons na ligação.

Além dos sistemas 1–5 (disponível na Metodologia Figura 4.1), que predominantemente exibem ligações covalentes, também foram analisados sistemas diatômicos Li–X (com X = Br, Cl, F). Esses sistemas Li–X seguem uma tendência semelhante à série C–C, C–O e C–F, como pode ser visto na Figura 5.4.

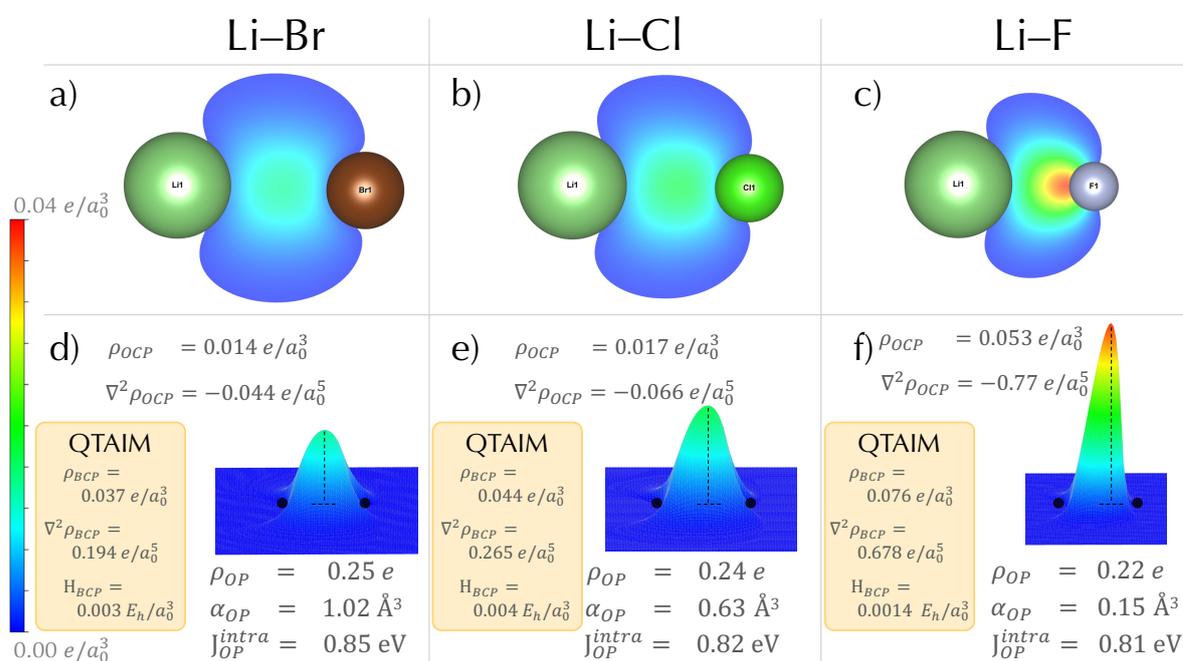


Figura 5.4: Descritores de recobrimento das ligações químicas para as ligações Li–Br, Li–Cl e Li–F utilizando o nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP. Os mapas de densidade eletrônica de recobrimento foram calculados no programa ChemBOS e desenhados no VESTA com corte de $0.01 e/a_0^3$.

Existe uma diminuição em α_{OP} (Figura 5.4d-f) à medida que a eletronegatividade de X aumenta. Além disso, foram observados valores cada vez mais negativos de $\nabla^2 \rho_{OCP}$ para ligações com átomo X mais eletronegativo. Essa mudança em α_{OP} e $\nabla^2 \rho_{OCP}$ indica uma diminuição no caráter covalente e na distribuição de carga ao longo da ligação. Os mapas de densidade de recobrimento revelam um deslocamento de carga em direção ao átomo de oxigênio. Essa tendência também é observada nos descritores QTAIM à medida que a eletronegatividade de X aumenta. Valores mais altos de H_{BCP} na série indicam um aumento no caráter iônico, enquanto valores altamente positivos de $\nabla^2 \rho_{BCP}$ indicam uma concentração de carga em regiões atômicas.

A QTAIM é amplamente adotada para fornecer informações sobre características de ligações químicas usando um tratamento pós-SCF simples de ser executado^[77,78,97-99] e de baixo custo computacional. Por outro lado, os descritores OP têm sido utilizados^[37,86-89,91,101] principalmente para estudar diferentes sistemas (diatômicos, sólidos e compostos à base de lantanídeos) e foram estendidos para um tratamento adequado de sistemas moleculares usando LMOs.^[90,95,102] Foi possível observar que as tendências nos descritores de ligação química relatadas aqui estão de acordo com a literatura, e foram calculadas utilizando o mesmo conjunto de funções de base. Agora é necessário avaliar se os modelos são capazes de manter a coerência na descrição à medida que as funções de base são modificadas. Enquanto que a dependência do conjunto de bases na QTAIM é um tema recorrente na literatura,^[67,68,70,72-74] a dependência dos descritores de ligação química OP em relação às funções de base ainda não foi relatada.

5.1.2 Dependência dos descritores de recobrimento ao tipo de função de base

Antes de apresentar os resultados relacionados ao efeito das funções de base nas propriedades de OP/TOP e QTAIM, é importante discutir a escolha da funcional DFT e a metodologia utilizada para obter as geometrias de equilíbrio dos sistemas em estudo. Uma avaliação inicial dos descritores OP/TOP foi realizada^[38] para os sistemas 1-3 usando Hartree-Fock e 15 diferentes funcionais DFT. Os resultados mostraram que ω B97X-D produz resultados semelhantes em comparação com outros funcionais, como B3P86, B3PW91, PBE, PBE0 e o amplamente utilizado B3LYP. Observou-se que o funcional ω B97 introduz alterações nos descritores OP/TOP e QTAIM de C-C e C-O em comparação com seu homólogo híbrido ω B97X. No entanto, a adição da correção de dispersão em ω B97X-D não altera os valores das ligações estudadas nos sistemas 1-3.

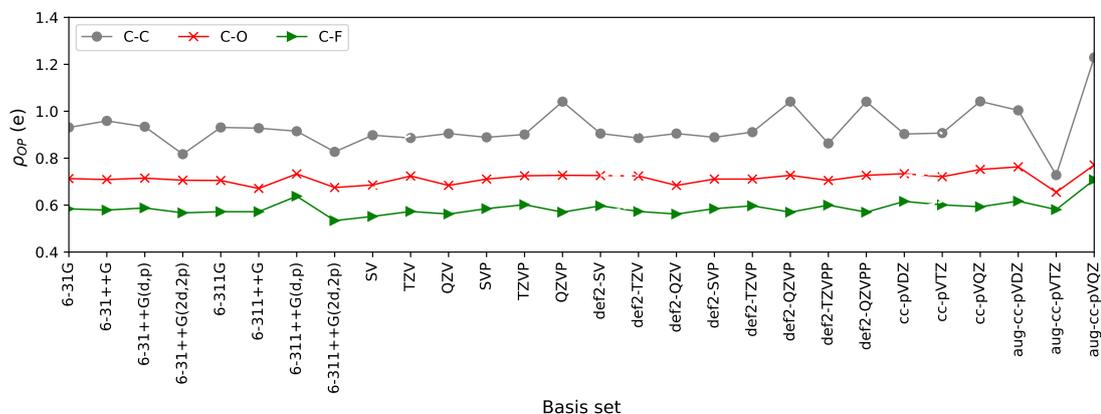
Os descritores OP/TOP são menos influenciados pela escolha do funcional DFT em comparação com os mapas de densidade eletrônica total avaliados ao longo da região de ligação, como relatado na literatura.^[38] Isso pode ser atribuído à decomposição da densidade eletrônica total em contribuições atômicas e de recobrimento, pois a densidade eletrônica na região próxima aos átomos é que apresenta uma forte

dependência com o tipo de funcional.^[69,139] Desta forma, ω B97X-D foi escolhido neste estudo visando a aplicabilidade do modelo OP/TOP em sistemas nos quais a correção de dispersão desempenha um papel fundamental, como ligações de hidrogênio e compostos de coordenação.

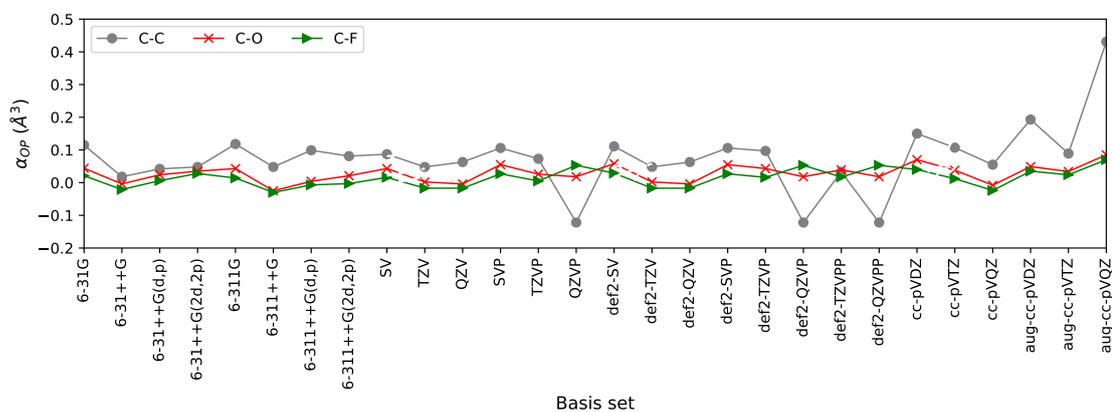
A dependência do conjunto de bases já foi relatada para muitas propriedades químicas quânticas diferentes. Em casos específicos de descritores de ligações químicas QTAIM e OP, é de se esperar que seus valores sejam dependentes do número de funções de polarização do conjunto de bases, de funções difusas e da qualidade da descrição de valência. No entanto, a ordem dos descritores esperados em função do ambiente químico discutido na seção anterior deve ser mantida, para assegurar seu significado químico. Neste tópico será avaliado o impacto dos 28 tipos de conjunto de bases (listados na Tabela 4.1) no valor numérico dos descritores de recobrimento.

A Figura 5.5 apresenta os descritores OP para ligações simples C–C, C–O e C–F calculados usando todos os conjuntos de bases de 1 a 28. É possível notar que, independentemente do conjunto de bases utilizado, ρ_{OP} e J_{OP}^{intra} mantêm consistentemente sua ordem em relação à polaridade da ligação. Os valores de α_{OP} (Figura 5.5b) respeitam o caráter covalente esperado na ordem C–C > C–O > C–F para quase todos os conjuntos de bases, exceto para os conjuntos de bases 14 (QZVP), 20 (Def2QZVP) e 22 (Def2QZVPP), nos quais é observada uma inversão. Esses conjuntos de bases incluem funções de polarização 1g para os átomos de C, O e F, e 2d1f para os átomos de H (consulte a Tabela 4.1). O efeito mais pronunciado da adição de funções de polarização extra nos descritores OP é uma diminuição drástica em α_{OP} para a ligação C–C. Curiosamente, espera-se que a ligação C–C seja a mais polarizável devido ao seu momento de dipolo permanente de ligação ser nulo.

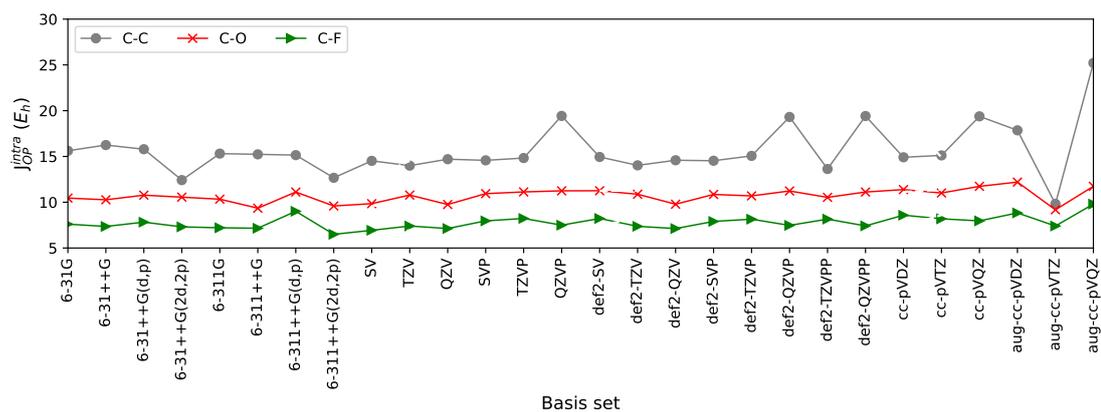
A adição excessiva de funções de polarização leva a um acúmulo de densidade na região da ligação, como observado nos valores de ρ_{OP} para os conjuntos de bases: 14 (QZVP), 20 (Def2QZVP), 22 (Def2QZVPP), 25 (cc-pVQZ) e 28 (aug-cc-pVQZ). Esses conjuntos de bases incorporam funções 1g para os átomos de C, O e F, e 2d1f para os átomos de H (este último com 2g e 3d2f devido a funções difusas adicionais). É importante enfatizar que tanto a densidade ($\rho_{r_{BCP}}$) quanto o laplaciano no BCP ($\nabla^2\rho_{r_{BCP}}$) na Figura 5.7 indicam uma concentração de carga na região da ligação para esses conjuntos de bases com funções de polarização adicionais. A inclusão de



(a)



(b)

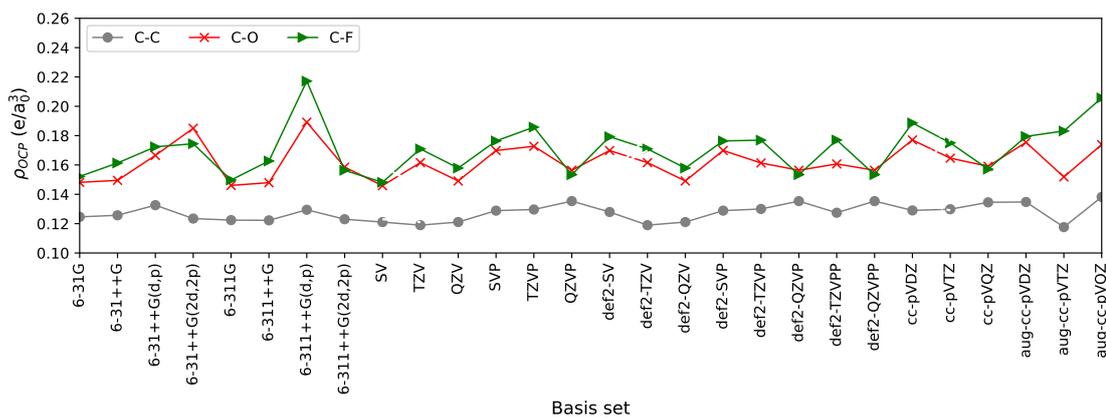


(c)

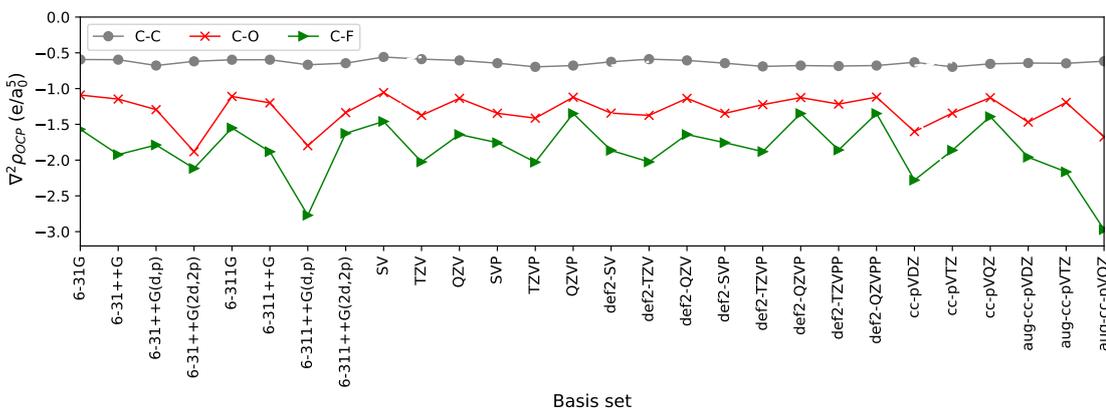
Figura 5.5: Valores de ρ_{OP} (a), α_{OP} (b) e J_{OP}^{intra} (c) para ligações simples no etano (C–C), metanol (C–O), e fluorometano (C–F) utilizando o funcional ω B97X-D e diversos tipos de conjuntos de funções de base. As funções de base foram classificadas na Tabela 4.1 como: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). Geometria obtida com nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP.

funções difusas nesses conjuntos de bases específicos resulta em uma inversão na ordem esperada do laplaciano no BCP, mudando de $\nabla^2\rho_{r_{BCP}}(C-F) > \nabla^2\rho_{r_{BCP}}(C-O) > \nabla^2\rho_{r_{BCP}}(C-C)$ para $\nabla^2\rho_{r_{BCP}}(C-F) > \nabla^2\rho_{r_{BCP}}(C-C) > \nabla^2\rho_{r_{BCP}}(C-O)$. Esse aumento na concentração de carga devido à adição de funções de polarização já foi relatado no trabalho de Jabłoński e Palusiak.^[73]

α_{OP} (Figura 5.5b) foi o descritor OP mais sensível à adição de funções difusas. Portanto, é recomendado realizar análises OP adotando conjuntos de bases de qualidade tripla- ζ , enquanto conjuntos de bases de qualidade quadrupla- ζ de Ahlrichs não são recomendados. A Figura 5.6 mostra que os descritores TOP para a densidade de recobrimento são afetados pela escolha do conjunto de bases, mas em intensidade menor.



(a)



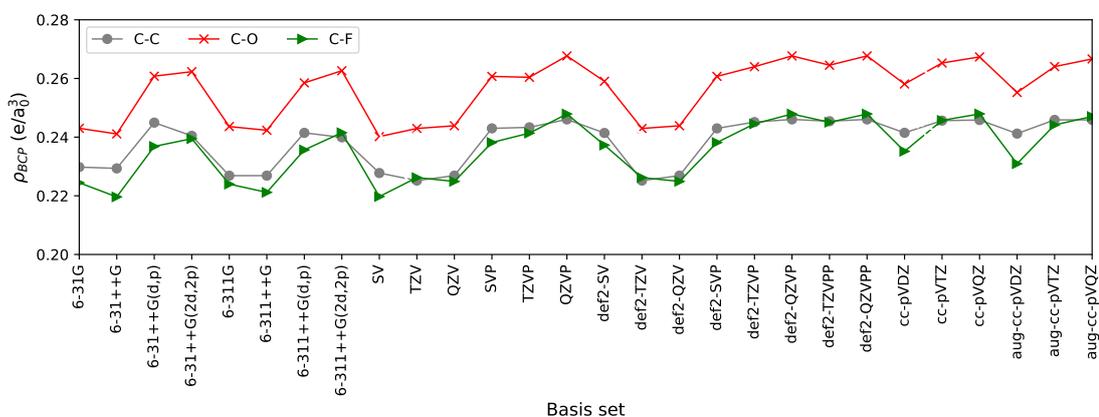
(b)

Figura 5.6: Valores de ρ_{OCP} (a) e $\nabla^2\rho_{OCP}$ (b) para ligações simples no etano (C–C), metanol (C–O), e fluorometano (C–F) utilizando o funcional ω B97X-D e diversos tipos de conjuntos de funções de base. As funções de base foram classificadas na Tabela 4.1 como: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). Geometria obtida com nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP.

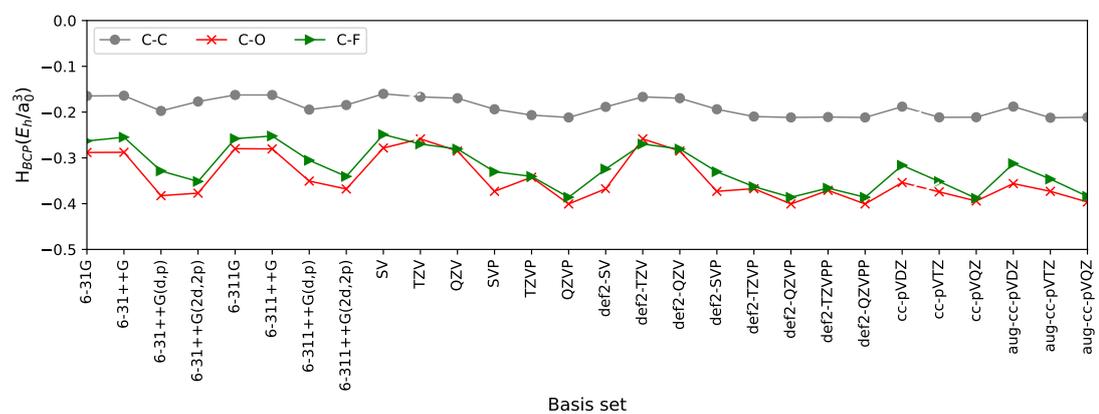
Curiosamente, a ligação C–C foi menos dependente do conjunto de bases do que C–O e C–F. $\nabla^2\rho_{OCP}$ (Figura 5.6b) exibindo uma variação não uniforme em função do conjunto de bases e segue a tendência de ser maior para conjuntos de bases com funções de polarização adicionais. Vale ressaltar que a ordem $\nabla^2\rho_{OCP}(C-F) < \nabla^2\rho_{OCP}(C-O) < \nabla^2\rho_{OCP}(C-C)$ permanece consistente em todos os conjuntos de bases. Em geral, os descritores TOP exibem uma dependência mínima de funções difusas, e o uso de um conjunto de bases de qualidade tripla- ζ resulta apenas em variações sutis nesses descritores.

A Figura 5.7 ilustra os resultados obtidos para os descritores QTAIM das ligações simples. A Figura 5.7a indica que a adição de funções de polarização nos conjuntos de base de Pople (3,4,7, e 8) e Ahlrichs (12-14 e 18-22) aumenta $\rho_{r_{BCP}}$. No caso do $H(r_{BCP})$ (Figura 5.7b) e do $\nabla^2\rho_{r_{BCP}}$ (Figura 5.7c), esta adição leva a valores mais negativos. Isto se deve ao fato de que o aumento na quantidade das funções de base com maior momento angular resulta em um aumento na densidade eletrônica total no BCP e concentração de carga na região entre núcleos. Para o caso da melhoria na descrição de valência e da adição de funções difusas os descritores QTAIM não são expressivamente impactados.

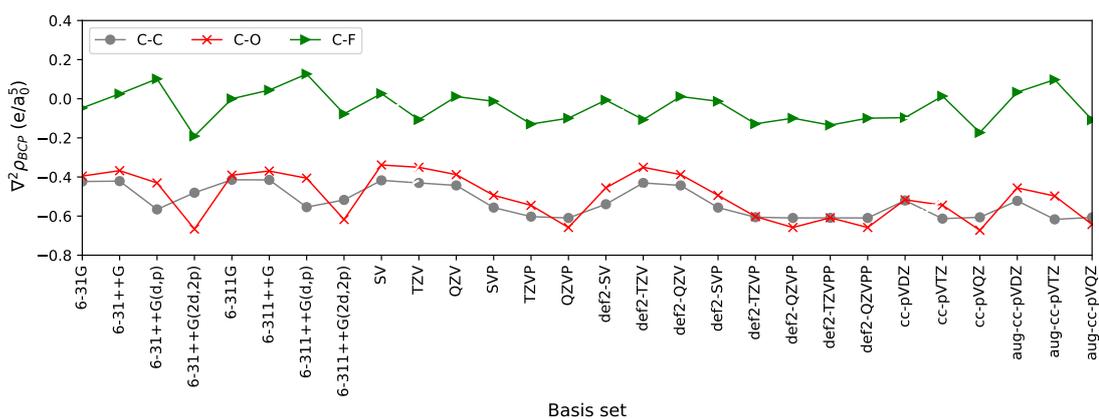
Pedersen e colaboradores^[140] relataram que a adição de funções de polarização aumenta o índice de aromaticidade calculado com base no QTAIM. Lefrancois^[67] e Jabłoński^[73] encontraram tendências semelhantes para conjuntos de bases com maior número de funções de polarização. Todos estes trabalhos relatam resultados mais estáveis com conjuntos de bases de qualidade tripla- ζ e funcionais híbridos. Observa-se que $\nabla^2\rho_{r_{BCP}}$ para a ligação C–F muda de negativo para positivo (indicando o tipo de interação de covalente para iônica) dependendo do conjunto de bases. O laplaciano mede o grau de curvatura da densidade eletrônica total no ponto crítico de ligação e, dentro do escopo da QTAIM, isto significa que valores mais negativos descrevem densidades mais localizadas nos átomos do que nas ligações. Isso faz com que, aparentemente os resultados do QTAIM baseados no laplaciano não sejam intuitivos, necessitando de uma avaliação cautelosa. Sendo assim, é de extrema importância lembrar que existem exceções acerca de classificar ligações como iônica ou covalente com base apenas no sinal de $\nabla^2\rho_{r_{BCP}}$.^[125,141–144] O critério mais confiável é baseado na densidade de energia.



(a)



(b)



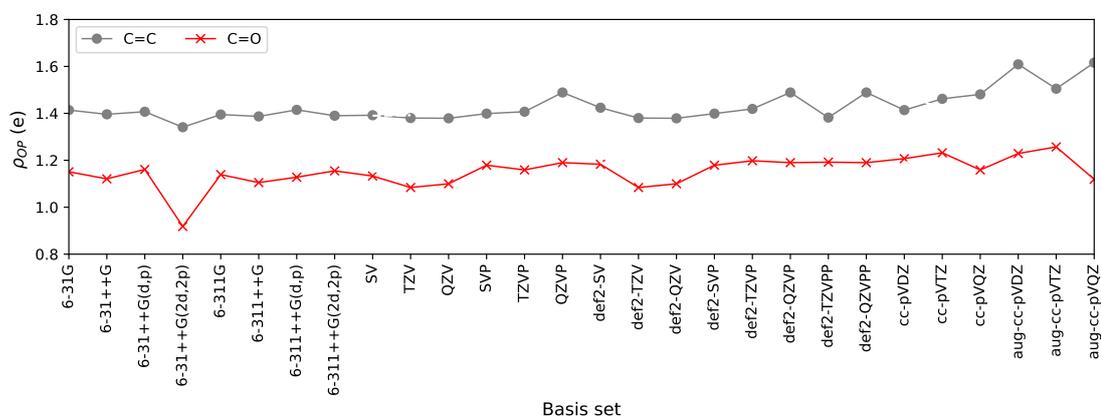
(c)

Figura 5.7: Valores de ρ_{BCP} (a), H_{BCP} (b) e $\nabla^2 \rho_{BCP}$ (c) para ligações simples no etano (C–C), metanol (C–O), e fluorometano (C–F) utilizando o funcional ω B97X-D e diversos tipos de conjuntos de funções de base. As funções de base foram classificadas na Tabela 4.1 como: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). Geometria obtida com nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP.

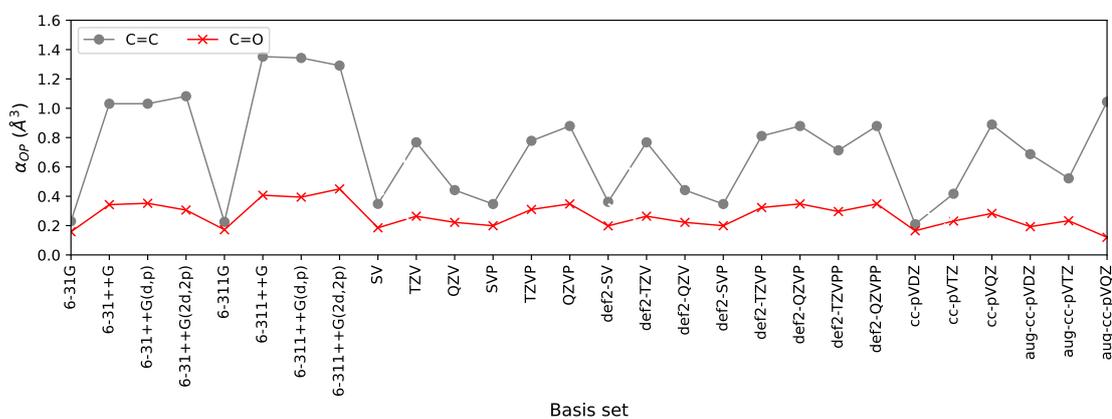
Em relação as ligações duplas estudadas, todos os descritores QTAIM e OP (Figuras 5.8, 5.9 e 5.10) respeitam a ordem esperada. Para o caso do OP, os valores referentes as ligações duplas foram obtidos através de uma soma das contribuições de recobrimento do tipo σ e π , estes podem ser vistos na Figura 5.8. O α_{OP} da ligação C=C apresentou uma alta sensibilidade ao tipo de base em comparação com C=O (ver Figura 5.8b). Os conjuntos de bases pequenos, como 1 (6-31G), 9 (SV), 12 (SVP), 15 (Def2SV) e 18 (Def2SVP), fornecem valores menores de α_{OP} para ambas as ligações C=C e C=O. Além disso, conjuntos de bases com maior número de funções de valência, mas de poucas funções de polarização ou difusas, por exemplo, conjuntos 5 (6-311G), 11 (QZV), 17 (Def2QZV), 23 (cc-pVDZ) e 24 (cc-pVTZ), também fornecem valores menores de α_{OP} . Esses resultados revelaram que a polarizabilidade de recobrimento de ligações homonucleares são mais dependentes do conjunto de bases.

Os descritores topológicos de recobrimento, ao contrário dos descritores integridos (OP), não são podem ser somados e são relatados aqui individualmente como contribuições de recobrimento do tipo σ e π (Figura 5.9). Ambos os descritores TOP apresentaram uma variação pequena para a ligação C=C em relação ao tipo de função de base. Para a ligação C=O, embora variem, tais descritores não alteram a ordem considerando o caráter covalente das ligações químicas estudadas. Tendências interessantes podem ser notadas ao comparar descritores TOP do tipo σ e π . O ρ_{OCP} é maior para a densidade de recobrimento do tipo σ do que para o seu equivalente do tipo π . Além disso, o $\nabla^2\rho_{OCP}$ para a densidade de recobrimento do tipo σ é mais negativo do que os valores do tipo π , confirmando a observação a partir dos mapas de densidade na Figura 5.2. OP/TOP para ambas as densidades de recobrimento do tipo σ e π refletem o maior caráter covalente da ligação C=C quando comparada com a ligação C=O.

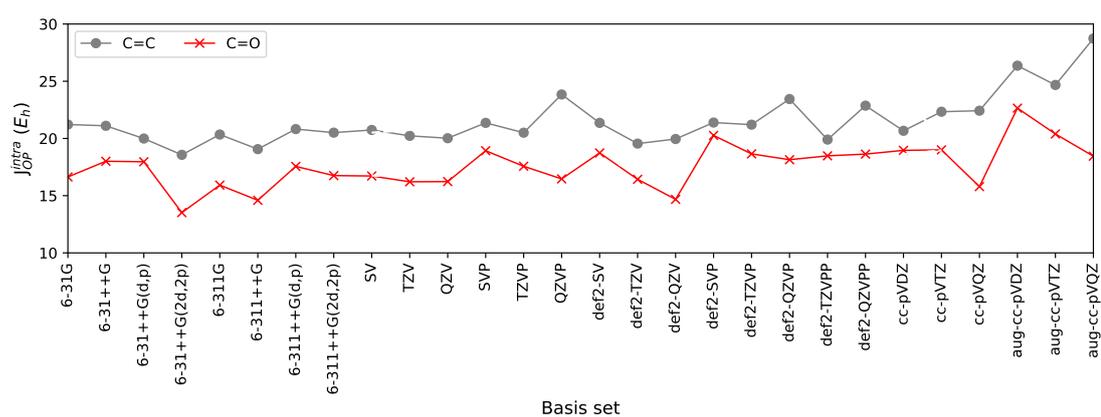
A Figura 5.10 apresenta os descritores do QTAIM obtidos para as ligações duplas nos sistemas de teste 4 e 5. Esses descritores se comportam de maneira diferente em relação ao observado para as ligações simples C–C e C–O no etano e metanol. As ligações simples (Figura 5.7) C–C e C–O com a ordem esperada de $\nabla^2\rho_{r_{BCP}}(C–C) < \nabla^2\rho_{r_{BCP}}(C–O)$ não é respeitada quando são utilizados conjuntos de bases grandes com adições de funções de polarização.



(a)

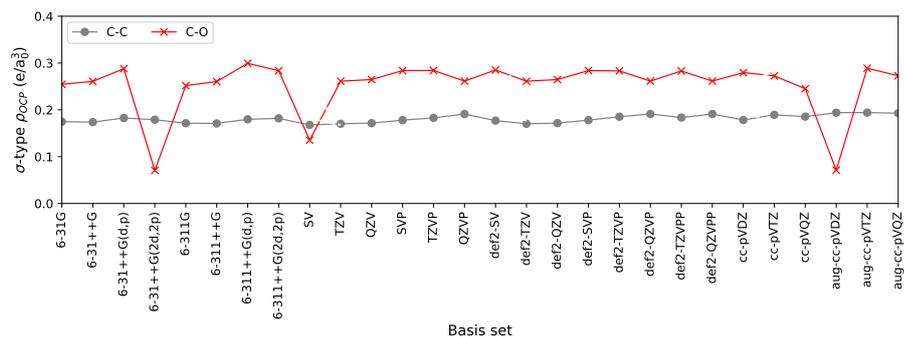


(b)

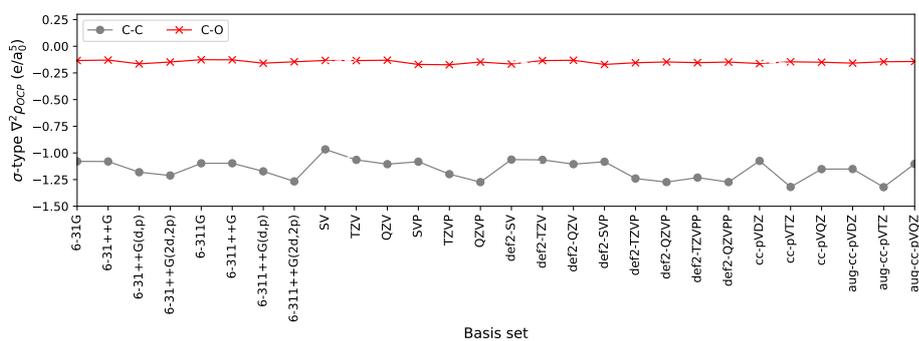


(c)

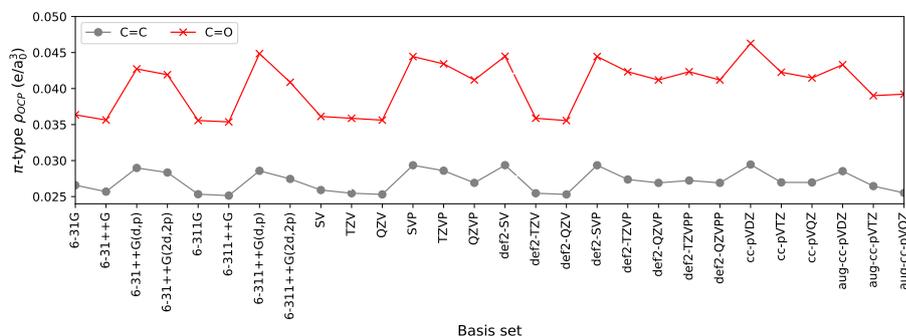
Figura 5.8: Valores de ρ_{OP} (a), α_{OP} (b) e J_{OP}^{intra} (c) para ligações duplas no eteno (C=C) e no formaldeído (C=O) utilizando o funcional ω B97X-D e diversos tipos de conjuntos de funções de base. As funções de base foram classificadas na Tabela 4.1 como: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). Geometria obtida com nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP.



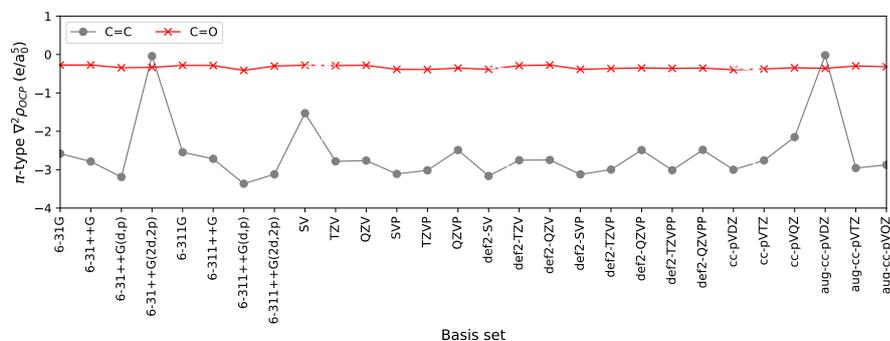
(a)



(b)

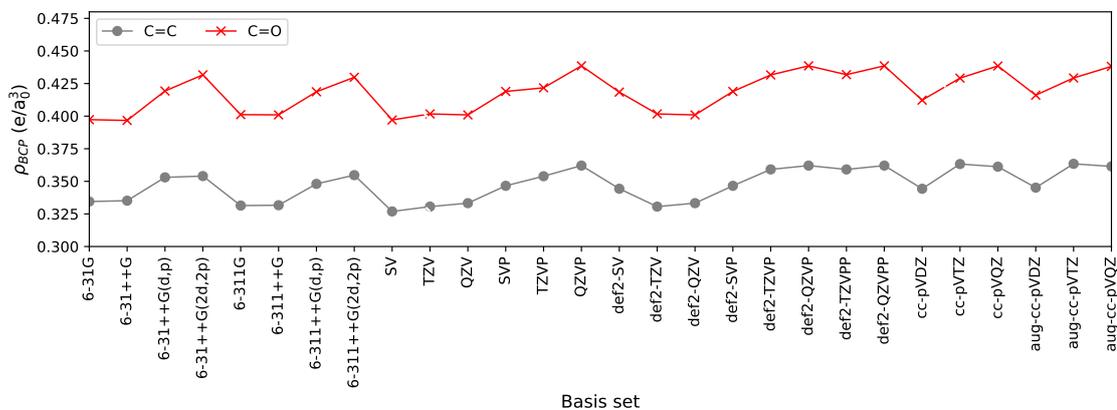


(c)

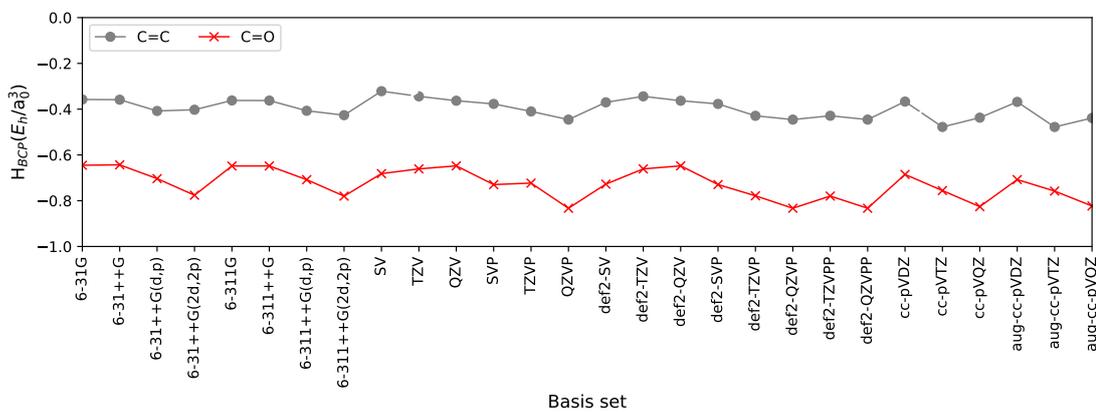


(d)

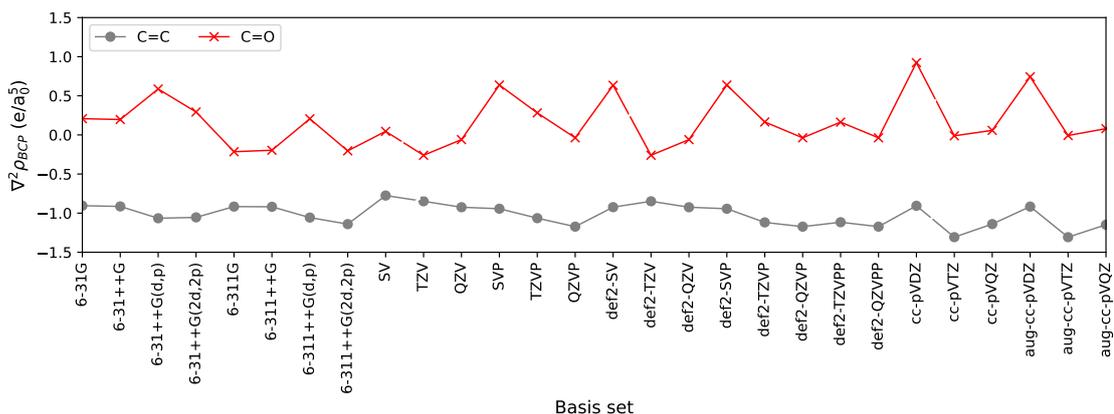
Figura 5.9: Valores de ρ_{OCP} e $\nabla^2 \rho_{OCP}$ para a ligações do tipo σ e π no eteno (C=C) e no formaldeído (C=O). Funcional: ω B97X-D e funções de base: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.10: Valores de $\rho_{r_{BCP}}$ (a), $H(r_{BCP})$ (b) e $\nabla^2/\rho_{r_{BCP}}$ (c) para a ligações duplas no eteno (C=C) e no formaldeído (C=O) utilizando o funcional ω B97X-D e diversos tipos de conjuntos de funções de base. As funções de base foram classificadas na Tabela 4.1 como: Pople (de (1) 6-31G a (8) 6-311++G(2d,2p)), Ahlrichs (de (9) SV a (22) Def2QZVPP) e Dunning (de (23) cc-pVDZ a (28) aug-cc-pVQZ). Geometria obtida com nível de teoria ω B97X-D/Def2TZVP.

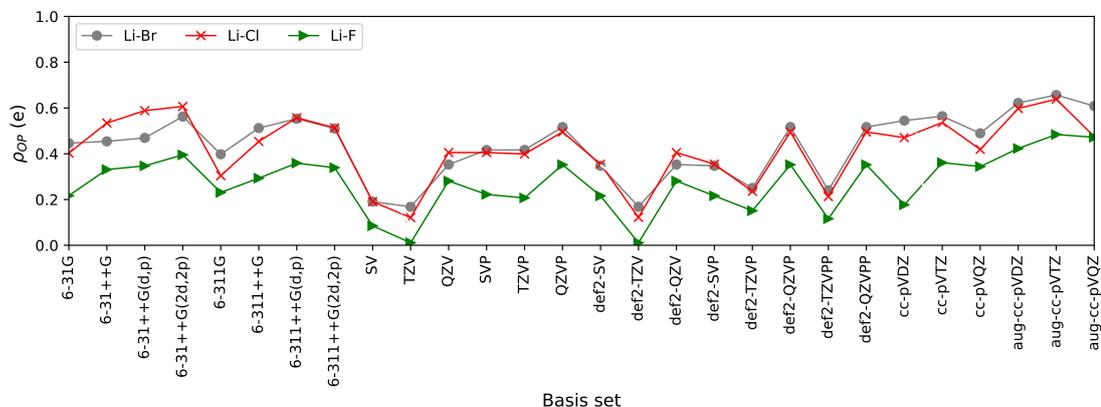
Por outro lado, os descritores do QTAIM para ligações duplas apresentam variação em função do conjunto de bases, mas mantêm a mesma ordem dos descritores. A melhoria na descrição de valência, a adição de funções de polarização e funções difusas em cada grupo de conjuntos de bases (1–8, 9–14, 15–22 e 23–28) aumentam $\rho_{r_{BCP}}$ (Figura 5.10a) e diminuem $H(r_{BCP})$ (Figura 5.10b) e $\nabla^2\rho_{r_{BCP}}$ (Figura 5.10c). As ligações duplas apresentam descritores do QTAIM que indicam uma maior concentração de carga na região entre os átomos do que as ligações simples correspondentes.

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que os conjuntos de bases de qualidade tripla- ζ apresentam menos variabilidade nos descritores OP/TOP para o nível teórico e tipos de ligação. O mesmo nível de teoria foi recomendado anteriormente para cálculos do QTAIM.^[67,73,140] Um ponto em comum entre esses dois métodos (QTAIM e OP/TOP) é que ambos são descritores baseados na densidade eletrônica, portanto este é o nível de teoria (funções triplo- ζ e funcionais híbridos) que melhor descreve a densidade eletrônica nas ligações químicas dentre os aqui analisados e é a recomendação para estudos futuros.

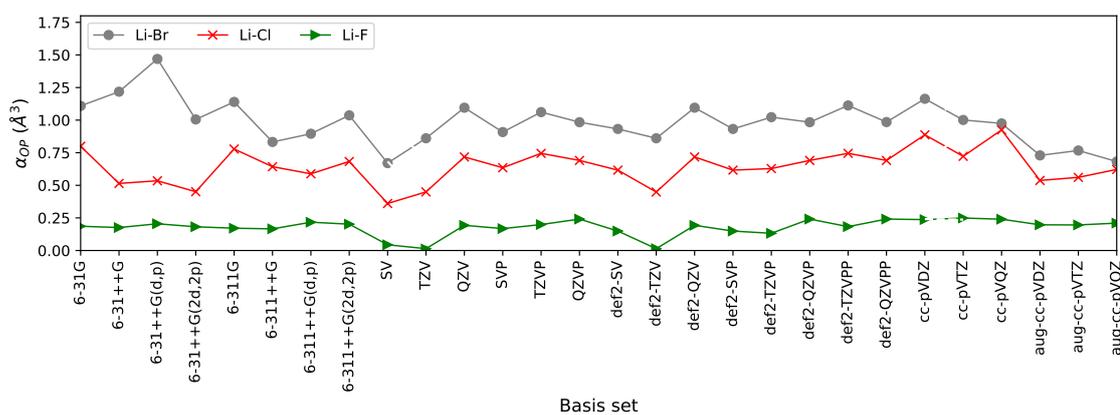
Os sistemas diatômicos com ligações predominantemente iônicas (Li–X (com X = Br, Cl, F)) permitiram uma avaliação de ligações com baixo caráter de compartilhamento de carga, onde é esperado que o valor da densidade de recobrimento seja menor do que nos sistemas anteriores, predominantemente covalente. Esse segundo conjunto de sistemas foram explorados com intuito de avaliar a dependência do recobrimento em relação às funções de base para o caso em que a densidade de recobrimento está compreendida em uma faixa de valores mais baixos, que podem ser mais ou menos sensíveis.

Analisando a Figura 5.11 é possível constatar que, para o modelo de recobrimento o α_{OP} , manteve a tendência esperada, o recobrimento das ligações Li–X vai se tornando cada vez menos polarizável a medida que X se torna mais eletronegativo, ou seja, a ligação se torna mais polarizada. O que está de acordo com as tendências esperadas. Em relação ao ρ_{OP} e o J_{OP}^{intra} não foi possível manter uma tendência clara para todas as bases de maneira que as ligações Li-Br e Li-Cl não são bem resolvidas, para algumas funções a ligação Li-Br apresenta maior valor de ρ_{OP} e para outras, a Li-Cl. Mais uma vez a adição de funções de polarização e de funções difusas elevam o valor dos descritores integrados da densidade de recobrimento. Conclui-se que a densidade de

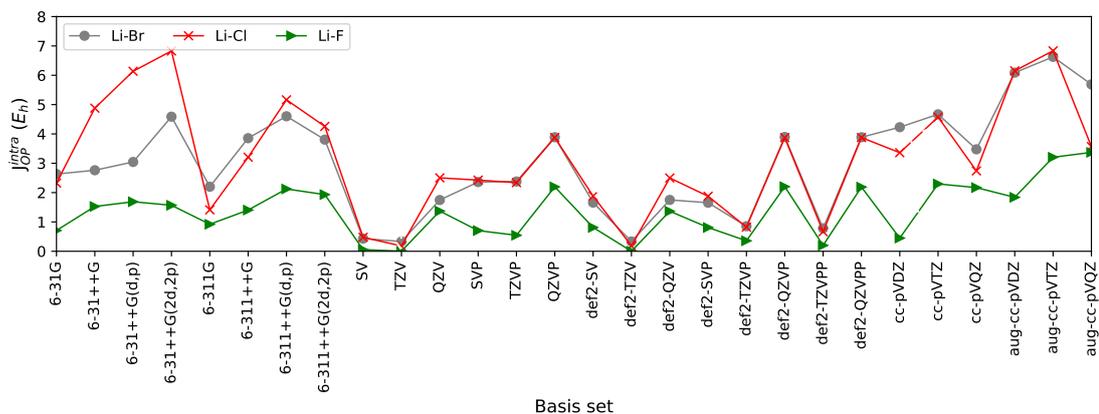
recobrimento em ligações iônicas sofre uma maior dependência com o tipo de função de base utilizado.



(a)



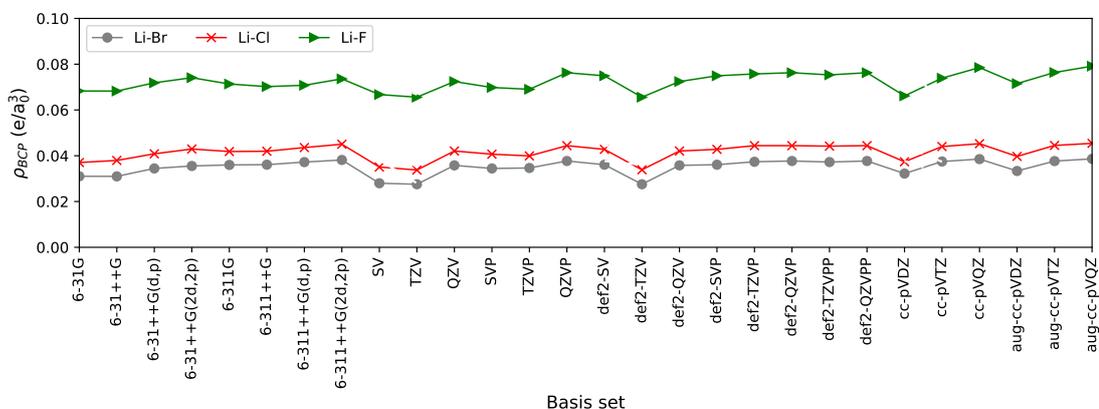
(b)



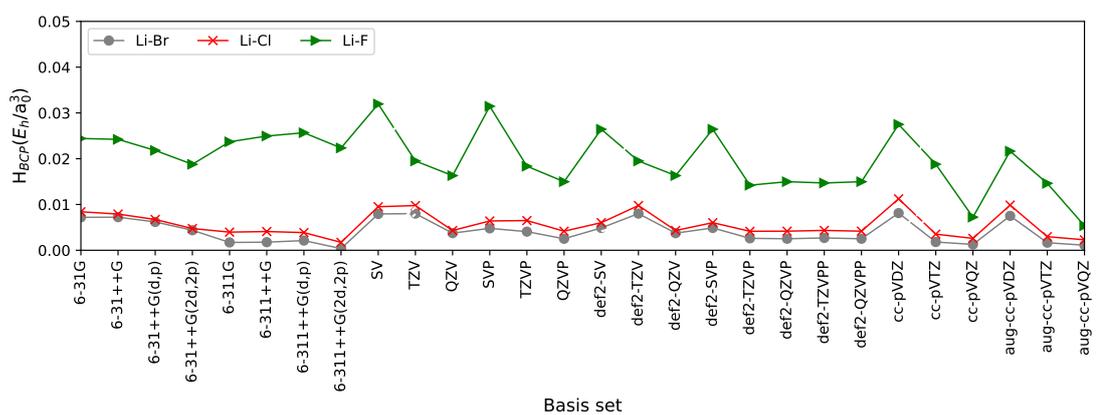
(c)

Figura 5.11: Valores de ρ_{OP} (a), α_{OP} (b) e J_{OP}^{intra} (c) para as ligações simples em brometo de lítio (Li-Br), cloreto de lítio (Li-Cl) e fluoreto de lítio (Li-F) utilizando o funcional DFT ω B97X-D e diversos conjuntos de bases. Os conjuntos de bases foram divididos da seguinte forma: Pople, Ahlrichs e Dunning. As geometrias foram obtidas no nível ω B97X-D/Def2TZVP.

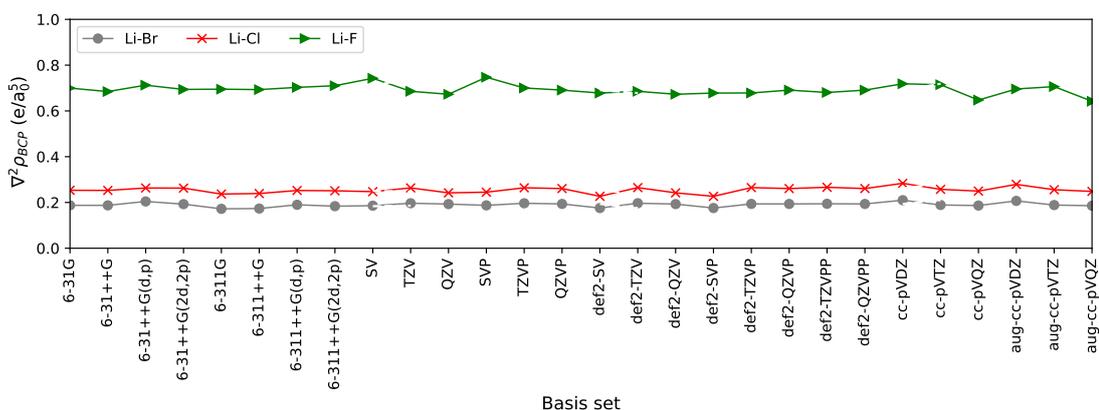
A Figura 5.12 contém os resultados do QTAIM para as ligações Li-X, sendo X = Br, Cl e F.



(a)



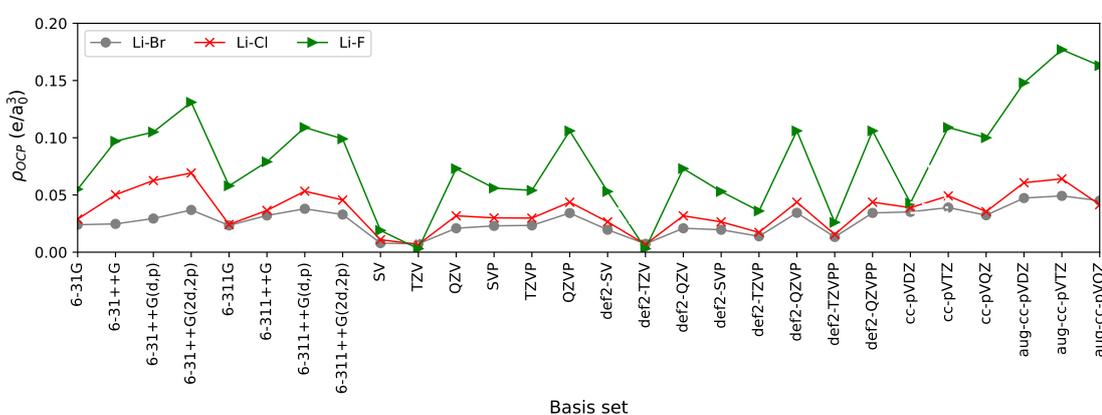
(b)



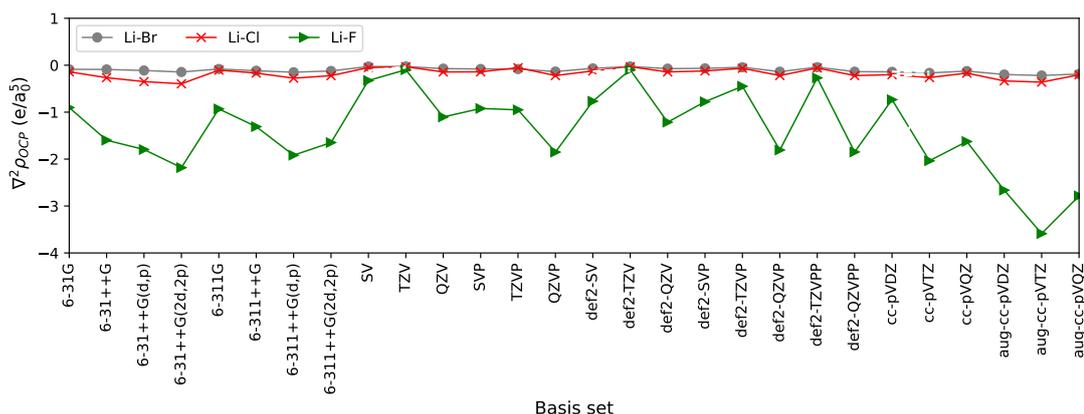
(c)

Figura 5.12: Valores de ρ_{BCP} (a), H_{BCP} (b) e $\nabla^2\rho_{BCP}$ (c) para as ligações simples em brometo de lítio (Li–Br), cloreto de lítio (Li–Cl) e fluoreto de lítio (Li–F) utilizando o funcional DFT ω B97X-D e diversos conjuntos de bases. Os conjuntos de bases foram divididos da seguinte forma: Pople, Ahlrichs e Dunning. As geometrias foram obtidas no nível ω B97X-D/Def2TZVP.

Diferentemente do observado nos sistemas de 1 à 5, nos sistemas 6 à 8, disponíveis na Figura 5.12 os descritores QTAIM foram extremamente coerentes, quase não sendo impactado pela mudança nas funções de base. É importante destacar que o descritor principal da QTAIM o H_{BCP} , foi o único que apresentou uma variação mais acentuada. Mais uma vez, a adição de funções de polarização de difusa geraram um aumento da densidade eletrônica no BCP destas ligações. Os descritores TOP, ilustrados na Figura 5.13, mantiveram a tendência esperada, aumento do ρ_{OCP} (a) e redução do $\nabla^2\rho_{OCP}$ na seqüência com o aumento da eletronegatividade do átomo X nas ligações Li-X, sendo a ligação Li-F a mais sensível ao tipo de base.



(a)



(b)

Figura 5.13: Valores de ρ_{OCP} (a) e $\nabla^2\rho_{OCP}$ (b) para as ligações simples em brometo de lítio (Li-Br), cloreto de lítio (Li-Cl) e fluoreto de lítio (Li-F) utilizando o funcional DFT ω B97X-D e diversos conjuntos de bases. Os conjuntos de bases foram divididos da seguinte forma: Pople, Ahlrichs e Dunning. As geometrias foram obtidas no nível ω B97X-D/Def2TZVP.

Como era esperado, a decomposição da densidade eletrônica em uma porção de recobrimento tornou os descritores menos sensíveis ao tipo de função de base. No caso dos descritores QTAIM, foram identificadas diversas inversões de tendência e alta instabilidade em relação ao tipo de função de base, o que não impediu do QTAIM continuar sendo um dos métodos mais utilizados para analisar ligações químicas da atualidade com uma quantidade esmagadora de artigos sendo publicados ao longo dos últimos anos (como o que foi visto no Referencial Teórico, Tabela ??). O modelo de recobrimento apresentou dependência ao tipo de base, porém não tão forte quanto os descritores da densidade total. Para ligações iônicas, os descritores TOP apresentaram resultados mais consistentes do que os descritores integrados, que apresentaram uma dependência maior ao tipo de base.

Uma outra questão agora surge, que é como definir um valor de referência já que o valor dos descritores é sempre dependente ao tipo de função de base. Normalmente, os valores de referência devem ser alcançados com métodos de pós-Hartree Fock como CC (do inglês Couple Cluster) ou CI (do inglês Configuration Interaction). Uma vez que o modelo de recobrimento baseado em orbitais moleculares localizados^[90] está restrito ao método HF e DFT, é necessário uma expansão da teoria a fim de permitir o uso de métodos com uma descrição mais completa da correlação eletrônica. Não somente isso, mas é necessário que o método permita que o nível de descrição seja melhorado de forma causal, não de forma arbitrária, como é feita pela seleção de funcionais DFT. Como o modelo foi construído para fazer um pós-tratamento de uma função de onda eletrônica, é necessário reformular a teoria para que ela seja capaz de comportar funções de onda o mais completa possível, isso inicia com o uso de funções de onda CASSCF que é a referência utilizada para efetuar cálculos MRCI, cálculos que estão entre os de mais alto grau de descrição de correlação eletrônica disponível atualmente.

5.2 Reformulação das equações para o cálculo dos descritores de recobrimento utilizando função de onda multiconfiguracional

O ponto central do modelo de recobrimento é o cálculo da densidade eletrônica pertencente a dois átomos simultaneamente, o que é feito através de um particionamento de carga. Antes de pensar em utilizar uma função de onda CASSCF, foi necessário buscar um meio de obter essa fração de recobrimento a partir de orbitais canônicos e mostrar que esta forma é equivalente a abordagem que aplica LMO. Isto foi feito com o intuito de garantir que o procedimento de localização não interfira no valor numérico dos descritores de recobrimento. Na sequência, foi possível deduzir a Equação 4.16, toda a definição teórica está disponível na Metodologia. A solução desta equação envolve um cálculo integral numérico complexo e de difícil implementação em linguagem C, portanto o primeiro passo para efetuar a prova de conceito desta teoria foi pensar em como efetuar sua implementação computacional, que será abordada no segundo subtópico. Após isto, são apresentados os subtópicos que abordam os testes de prova de conceito da metodologia onde foram avaliados dependência com função de base, descrição de tipos usuais de ligação química, descrição da inclusão do efeito de correlação dinâmica na dissociação da ligação Li-F e demonstração da aplicabilidade do modelo em complexos metálicos de Ln e Ac.

Para iniciar, serão abordados os resultados da extração de recobrimento partindo de orbitais moleculares canônicos.

5.2.1 Extração de recobrimento a partir de orbitais canônicos e sua equivalência com a obtenção baseada em orbitais localizados

A primeira forma de calcular os descritores de recobrimento em moléculas poli-atômicas sem aproximação foi construída através do uso dos LMOs, onde um LMO de ligação era escolhido para ser decomposto em porções de um e de dois centros. No entanto, tendo em vista que o procedimento de localização dos LMOs depende de métodos baseados em carga atômica e podem envolver várias tipos partições de carga, isto impacta diretamente em cada LMO e, conseqüentemente, os descritores OP. Este

é um dos motivos da dependência que o modelo apresentou ao tipo de função de base utilizada.

Por outro lado, a aplicação da Eq. 4.17 requer um procedimento MCSCF no qual tanto os coeficientes dos MOs c_{li} quanto os coeficientes dos determinantes C_k são otimizados. Isso evidencia a necessidade de utilizar MOs canônicos em vez de MOs localizados, devido à possível perda do caráter local dos LMOs após um cálculo MCSCF. Sendo assim, demonstrar que a densidade de recobrimento pode ser obtida a partir de uma base de MOs canônicos é crucial para estender o modelo ao pós-tratamento de uma função de onda MCSCF.

Para abordar a questão, a Figura 5.14 ilustra a equivalência entre a densidade de recobrimento derivada de uma função de onda monodeterminantal (Eq. 4.12) ao utilizar um único MO localizado (Figura 5.14a), abrangendo todos os LMOs (Figura 5.14b) e incluindo todos os MOs canônicos (Figura 5.14c). A ligação H_3C-OH foi escolhida, e o LMO associado ao par de átomos C e O foi especificamente selecionado para construir os descritores de recobrimento representados na Figura 5.14a. As Figuras 5.14b e 5.14c, que abrangem todos os LMOs ou CMOs, respectivamente, foram geradas com foco na decomposição da densidade de recobrimento entre os átomos selecionados C e O.

Ao comparar os descritores de recobrimento usando um único MO localizado (Figura 5.14a) com aqueles obtidos abrangendo todos os LMOs (Figura 5.14b), é evidente que tanto ρ_{OP} quanto J_{OP}^{intra} são maiores quando para o caso de um único MO localizado. Além disso, ρ_{OCP} exibe um comportamento semelhante. Por outro lado, $\nabla^2\rho_{OCP}(\vec{r})$ assume valores mais negativos. Isso sugere uma concentração de carga ligeiramente maior na densidade de recobrimento quando um único MO localizado é utilizado, possivelmente devido ao fato de os LMOs serem projetados para maximizar a concentração densidade eletrônica em uma região associada ao tipo de LMO. Além disso, considerar apenas um LMO para construir a densidade de recobrimento significa que as regiões nodais de outros LMOs não são levadas em conta. Essas regiões nodais contribuem negativamente para a densidade eletrônica total (que é positivamente definida). Consequentemente, decompor recobrimento utilizando apenas o LMO de ligação pode resultar em valores mais elevados de ρ_{OP} .

As Figuras 5.14b e 5.14c demonstram claramente que a densidade OP permanece

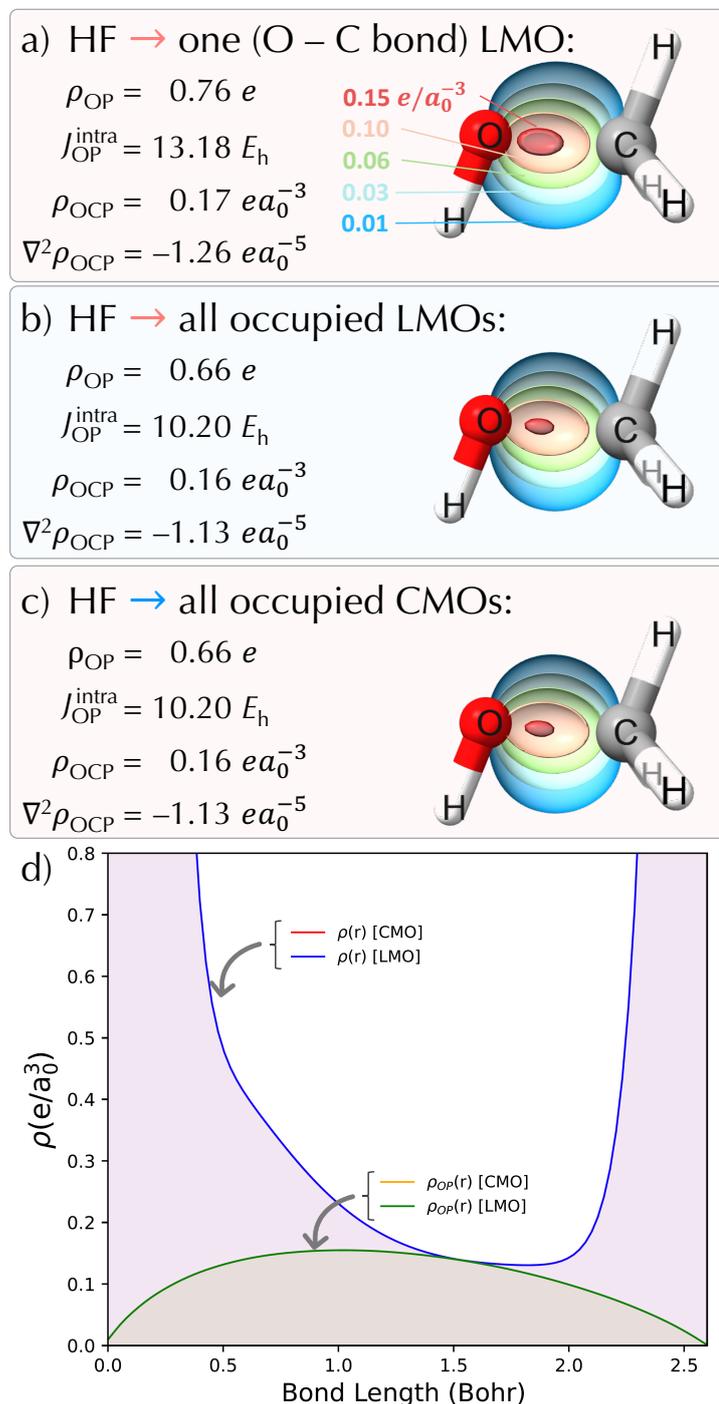


Figura 5.14: Descritores OP/TOP para a ligação O–C em H_3C-OH obtidos usando um único MO localizado (a), abrangendo todos os LMOs (b) e incluindo todos os MOs canônicos (c). A Figura (d) exibe as densidades eletrônicas total ($\rho(\vec{r})$) e de recobrimento ($\rho_{OP}(\vec{r})$) ao longo do eixo da ligação O–C, considerando todos os LMOs/CMOs. Os mapas de $\rho_{OP}(\vec{r})$ em (a), (b) e (c) apresentam isossuperfícies com valores de contorno de 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 e 0,15 e/a_0^3 , utilizando um esquema de cores vermelho-verde-azul, conforme indicado em (a). Cálculos realizados no nível HF/def2-TZVP. As figuras foram geradas utilizando o software ChimeraX, onde um plano de corte foi aplicado nos planos da ligação O–C.

invariante sob transformações unitárias dos orbitais. Os procedimentos de localização de MOs, sendo transformações unitárias, mantêm a densidade eletrônica total inalterada e, da mesma forma, a densidade OP também se mantém invariante a essas transformações. Na Figura 5.14d, os perfis das densidades eletrônicas (total $\rho(\vec{r})$) e de recobrimento $\rho_{OP}(\vec{r})$) ao longo do eixo da ligação O–C são ilustrados. É evidente que tanto a densidade eletrônica total quanto a sua porção de recobrimento é completamente equivalente quando se considera todos os LMOs ou CMOs, resultando em perfis sobrepostos ao longo da ligação O–C.

Curiosamente, observa-se que a natureza localizada da densidade de recobrimento é mantida mesmo quando os MOs canônicos são utilizados. Essa preservação da equivalência resulta em descritores totalmente similares, permitindo o uso de MOs canônicos como uma base apropriada para derivar a densidade de recobrimento e seus respectivos descritores. Embora LMOs de qualquer tipo possam ser empregados para obter os descritores, os CMOs são escolhidos aqui como a opção primária e direta, amplamente adotada por vários pacotes de química quântica. No procedimento MCSCF, o conjunto de referência de LMOs passa por reotimização, levando à perda de seu caráter local. No entanto, se os MOs resultantes da reotimização de um conjunto inicial de LMOs mantiverem a ortogonalidade, eles podem ser utilizados para construir a densidade eletrônica total e obter a densidade OP e seus descritores.

Uma vez definido que é possível obter densidade de recobrimento utilizando orbitais canônicos que sejam equivalentes as densidades de recobrimento obtidas com LMOs, é possível iniciar a expansão do modelo para o tratamento de funções multideterminantis. O tópico a seguir aborda questões associadas a implementação deste cálculo incluindo teste de desempenho de programação paralela o algoritmo ASII para o caso de uma função de onda MCSCF.

5.2.2 Implementação computacional de algoritmo para o cálculo dos descritores OP utilizando função de onda multiconfiguracional no programa ChemBOS

O programa ChemBOS foi escrito em linguagem C, portanto toda a implementação foi feita na mesma linguagem como descrito na Metodologia. A questão mais

importante associada a implementação foi em relação ao tempo de cálculo da Equação 4.16. Como demonstrado no pseudocódigo apresentado também na Metodologia, o cálculo da densidade de recobrimento envolve uma sequência de sete loops aninhados correndo nas dimensões dos subespaços de integração, número de bases atômicas de A, número de bases atômicas de B, número de configurações (que depende do tamanho do espaço ativo) e número de orbitais moleculares, para uma ligação A–B. Sendo assim, é de se esperar que o tempo de computação de uma ligação química seja extremamente dependente da base utilizada e do tamanho do espaço ativo selecionado. Como os testes que foram feitos para avaliar a dependência dos descritores com espaço ativo e função de base é necessário que o algoritmo construído seja paralelizado em CPUs.

Os resultados de teste de desempenho computacionais de cálculos CASSCF no contexto dos descritores de recobrimento são relatados aqui. Os cálculos CASSCF são conhecidos por seu alto custo computacional e que aumenta significativamente com o tamanho do conjunto de bases e o espaço ativo^[145] selecionados. Para efeitos de comparação, um cálculo CAS(6,6) gera um total de 141 CSFs, enquanto um cálculo CAS(6,30) gera um impressionante número de aproximadamente $1,4 \times 10^6$ CSFs. Esse aumento significativo no número de CSFs destaca o desafio computacional ao usar espaços ativos maiores. Geralmente, são necessárias menos de 50 CSFs para uma descrição precisa da função de onda.

A implementação feita no ChemBOS utilizando o algoritmo ASII, lida eficientemente com os determinantes CSFs, como será visto a seguir. Para fornecer uma referência, ao executar um cálculo CASSCF (6,6)/def2-QZVPPD para uma ligação O-H no sistema de teste H₂O, o ChemBOS alcança um impressionante aceleração de aproximadamente 105 ao ser executado com 128 threads em um AMD EPYC 7763 com 512 GB de RAM, como pode ser verificado na Figura 5.15.

O método de implementação demonstrou um desempenho computacional satisfatório para lidar com funções de onda MCSCF. Após esta análise foi possível iniciar os testes de dependência com função de base e tamanho do espaço ativo.

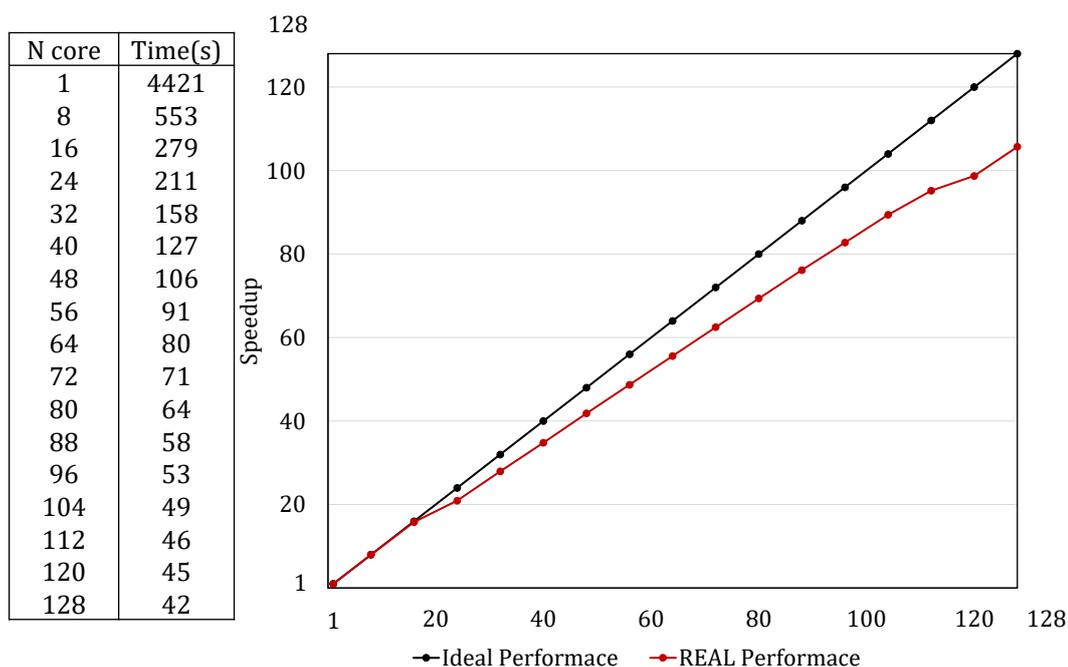


Figura 5.15: Avaliação do desempenho do algoritmo ASII no cálculo de uma integral de Coulomb 6D para a ligação O–H dentro de uma molécula de água, no nível de teoria CAS-SCF(6,6)/def2QZVPPD. O número de núcleos variou de 1 a 128.

5.2.3 Avaliação da dependência dos descritores de recobrimento com o tipo de função de base e tamanho do espaço ativo

A convergência das funções de onda CASSCF tem sido objeto de estudo há algum tempo, e é bem conhecido que propriedades distintas da energia convergem com o tamanho do espaço ativo de maneira diferente da energia.^[56] Além disso, foi estabelecido^[146] que certas propriedades, como o dipolo molecular e a polarizabilidade, exibem fraca dependência em relação ao tamanho do espaço ativo. É importante ressaltar que, mesmo com o uso de um espaço ativo grande, o CASSCF não recupera parte da correlação eletrônica dinâmica. Mesmo em casos onde a correlação dinâmica não é dominante, é crucial testar, para cada sistema investigado, a convergência do CASSCF com relação ao aumento do tamanho do espaço ativo e ao tipo de conjunto de bases. A Figura 5.16 mostra o momento de dipolo molecular (Figura 5.16a) e a integral da densidade de recobrimento ρ_{OP} (Figura 5.16b) para diferentes tamanhos de espaços ativos e diferentes conjuntos de bases.

A inclusão de funções de polarização e difusas adicionais nos conjuntos de bases def2-TZVPPD e def2-QZVPPD leva a valores equivalentes tanto do dipolo (CAS(6,22) e superiores) quanto de ρ_{OP} (CAS(6,16) e superiores), com um valor convergente (1.846

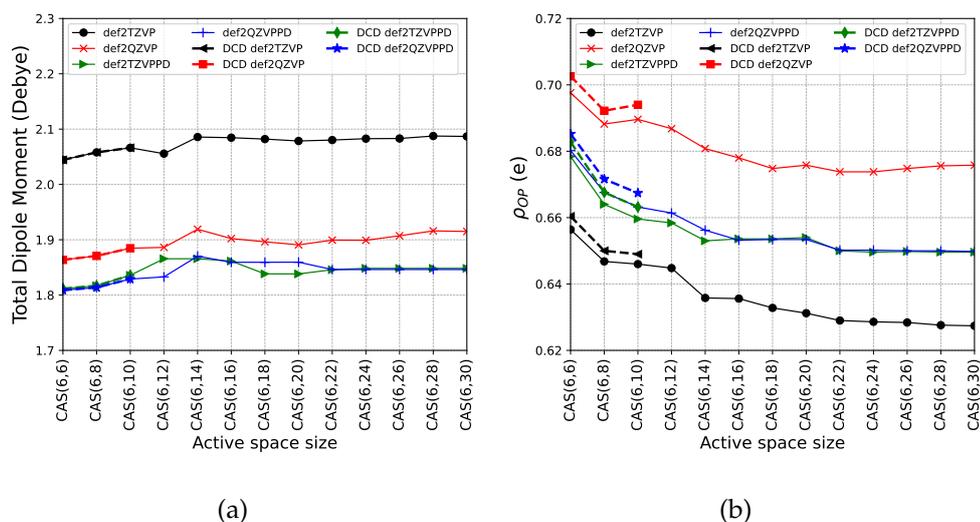


Figura 5.16: Variações no momento de dipolo molecular (a) e na densidade de recobrimento O–H ρ_{OP} (b) com o tamanho do espaço ativo em H₂O para diferentes conjuntos de bases. Os cálculos foram realizados utilizando tamanhos de espaço ativo CASSCF variando de 6 a 30 e tamanhos de espaço ativo DCD-CAS de 6 a 10.

Debye) para a referência da literatura (1.864 Debye^[147]). Curiosamente, de CAS(6,16) a CAS(6,22), mesmo com diferentes momentos de dipolo molecular, a integral da densidade de recobrimento para as ligações O–H assume os mesmos valores para os conjuntos de bases def2-TZVPPD e def2-QZVPPD. A correção da correlação dinâmica pelo método DCD-CAS resulta em valores de momento de dipolo essencialmente iguais aos obtidos por CASSCF até CAS(6,10). Uma pequena diferença é observada nos valores de ρ_{OP} , mas as tendências permanecem semelhantes. É importante notar que o DCD-CAS foi realizado para um espaço ativo consistindo de 6 elétrons e até 10 orbitais, devido ao custo computacional que escolona exponencialmente com o número de determinantes envolvidos no DCD-CAS.^[148] Além disso, os efeitos de correlação eletrônica dinâmica são mais expressivos em situações de dissociação de ligação, como será abordado posteriormente.

Apesar da convergência observada para a série de conjuntos de bases def2, é necessário fazer algumas observações. A convergência da função de onda alcançada pode não ser replicada ao utilizar outras famílias de conjuntos de bases, como as bases de Dunning ou Pople. A Figura 5.17 ilustra os perfis de densidade eletrônica (no nível CAS(6,30)) ao longo da ligação O–C em H₃C–OH para os conjuntos de bases aug-cc-pVnZ de Dunning (com n = D, T, Q), 6-311++G(2df,2p) de Pople e def2QZVPPT. Além disso, são apresentados os mapas de mudança de densidade eletrônica entre os

conjuntos de bases de Dunning.

Primeiramente, na Figura 5.17a, são mostrados os perfis de densidade eletrônica total e de recobrimento construídos com orbitais canônicos e localizados, destacando mais uma vez a invariância do recobrimento sob transformações dos MOs. Além disso, tanto nas Figuras 5.14d quanto 5.17a, observa-se a eliminação de contribuições de um centro para a densidade eletrônica total. Naturalmente, átomos mais pesados exibem contribuições atômicas maiores. Como não é garantido realizar CASSCF com LMOs mantendo o caráter local ao longo do procedimento MCSCF, a Figura 5.17a foi construída para uma função de onda HF apenas para comparar o uso de LMOs e CMOs em um sistema diferente de CH₃OH, especificamente H₂O neste caso.

A Figura 5.17b ilustra os perfis da densidade eletrônica total ao longo do eixo da ligação H–OH no nível CAS(6,30) utilizando diferentes conjuntos de bases. Observa-se que, à medida que se avança de n=D para Q nos conjuntos de bases aug-cc-pVnZ, a densidade eletrônica total sofre alterações significativas em sua distribuição na região da ligação, impactando principalmente a posição atômica do hidrogênio. Além disso, na região da ligação, os conjuntos de bases aug-cc-pVQZ, 6-311++G(2df,2p) e def2QZVPPD resultam em perfis de densidade mais semelhantes. A Figura 5.17d fornece uma visualização tridimensional das mudanças na densidade correspondentes às alterações no conjunto de bases de n=D para Q nos conjuntos aug-cc-pVnZ, destacando uma redução notável da densidade eletrônica na região de ligação, evidenciada pelas isossuperfícies vermelhas ($-0.006e/a_0^3$).

Rappoport e Furche^[129] enfatizaram que o ditado "maior nem sempre é melhor" é válido para a adição de funções difusas em conjuntos de bases. Esses autores argumentaram que encontrar o equilíbrio entre tamanho da base e descrição eficaz da função de onda não é uma tarefa trivial. Esta afirmação foi feita devido ao fato de que uma adição excessiva de funções difusas pode introduzir erros na função de onda. Um princípio fundamental dos conjuntos de bases def2 é a adoção do menor número possível de funções difusas para evitar estas questões. A Figura 5.17e fornece um resumo de como a densidade de recobrimento da ligação O-H na água responde a diferentes tipos de conjuntos de bases no nível CAS(6,30). Fica claro observar que os descritores do modelo de recobrimento refletem sensivelmente pequenas variações na densidade eletrônica na região da ligação, conforme medido pela densidade OP. Além

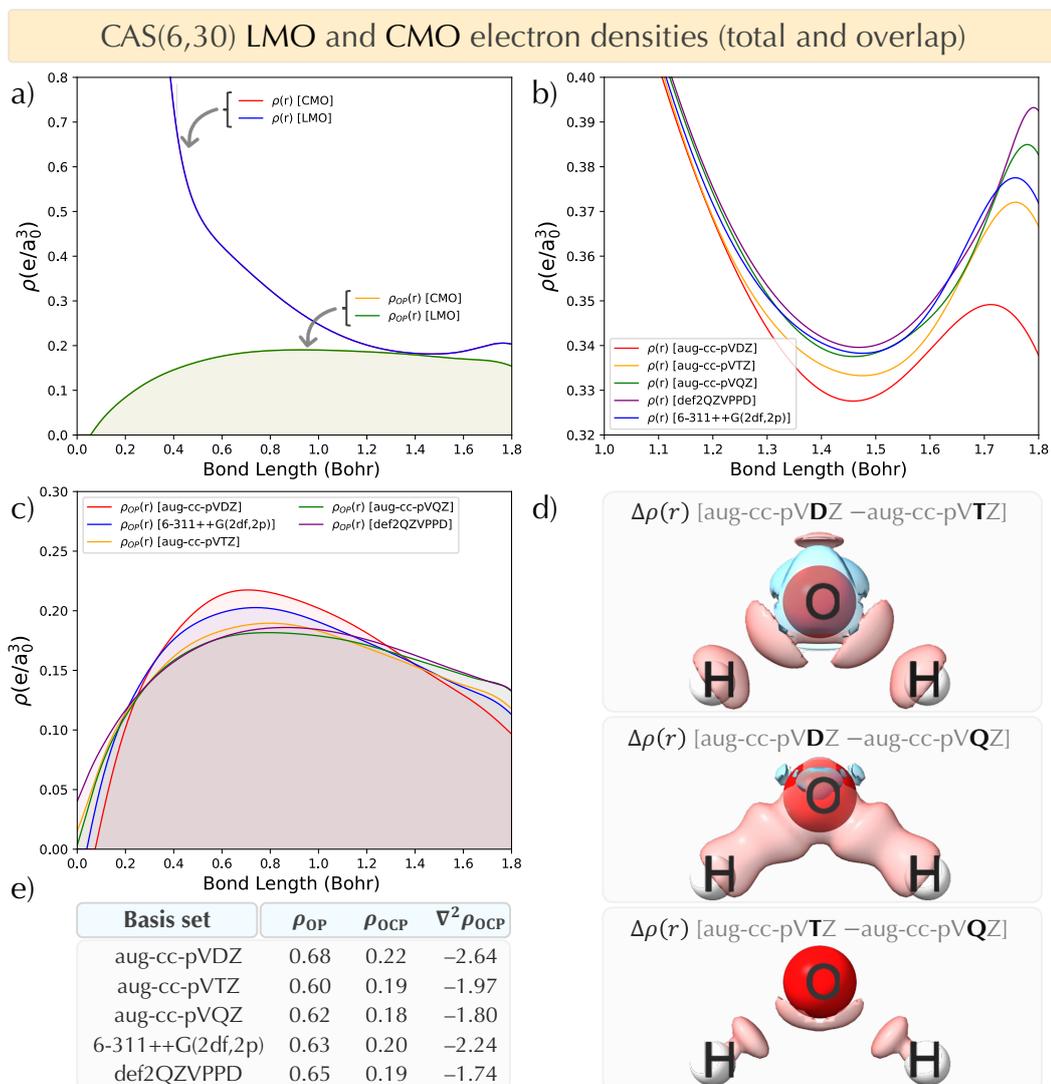


Figura 5.17: (a) Perfis das densidades eletrônicas total e de recobrimento ao longo do eixo da ligação HO–H calculados em HF/def2QZVPPD. (b) e (c) mostram, respectivamente, os perfis das densidades total e de recobrimento ao longo do eixo da ligação HO–H no nível CAS(6,30) utilizando vários conjuntos de bases. (d) ilustra isossuperfícies da diferença de densidade eletrônica ($\pm 0.006 e/a_0^3$ em azul/vermelho) obtidas com diferentes conjuntos de bases de Dunning no contexto CAS(6,30). (e) apresenta descritores OP/TOP para diversos conjuntos de bases no nível CAS(6,30). Nos perfis das figuras (a), (b) e (c), o átomo de oxigênio está à esquerda e o átomo de hidrogênio à direita.

disso, a densidade OP, sendo decomposta em contribuições atômicas (de um único centro), se revela menos sensível a mudanças no conjunto de bases. É importante destacar que a sensibilidade não está no fato dela depender do conjunto de bases, mas sim no fato de seus descritores mudarem devido a alterações na densidade eletrônica total causadas pela troca do conjunto de bases.

A densidade OP é obtida utilizando orbitais expandidos em bases centradas nos átomos e é particionada de maneira semelhante ao esquema de Mulliken. Conseqüentemente, os problemas intrínsecos de qualquer partição do tipo Mulliken são herdados pela densidade de recobrimento. No entanto, a principal armadilha da partição Mulliken está relacionada à extensão excessiva das funções difusas quando estão centradas em um átomo, mas alcançam um átomo vizinho, atribuindo artificialmente densidade eletrônica no vizinho. No caso da densidade OP, postulamos que a adoção de recobrimento entre átomos resolve esse problema. Isso ocorre principalmente porque não estamos atribuindo qualquer expoente centrado em um átomo (mas que contém informações do átomo vizinho) a esse átomo individual, mas sim considerando exatamente as contribuições compartilhadas. Isto é suportado pelo fato de que diferentes conjuntos de bases, com uma variedade de expoentes de difusão, levam a formas semelhantes de densidade OP.

Um aspecto importante é que a integração da Eq. 4.16 resulta na bem conhecida população de recobrimento de Mulliken entre os átomos A e B. No entanto, uma distinção significativa entre os termos de recobrimento integrados de Mulliken e o modelo de recobrimento descrito aqui é que $\rho_{OP}(\vec{r})$ (como escrito na Eq. 4.17) é utilizado em regiões com valores positivos, enquanto as porções negativas são consideradas parte das contribuições atômicas para a densidade eletrônica total. Essa abordagem garante a igualdade $\rho_{mol} = \rho_A + \rho_B + \rho_{OP} + \rho_{rest}$, onde o último termo refere-se às contribuições de R e R' ao considerar uma ligação A–B em um sistema R–A–B–R'. Além disso, vale ressaltar que todos os descritores fornecidos pelo modelo OP não são acessíveis por meio da análise tradicional de Mulliken, conforme demonstrado na literatura recente que emprega o modelo OP.^[36,38,42,46,124,149,150]

Sendo assim, uma vez que a função de onda convergida não é influenciada por nenhuma outra extensão do conjunto de bases e/ou do espaço ativo, podemos concluir que, nessa situação, as dependências da densidade de recobrimento com o tipo de

conjunto de bases e tamanho do espaço ativo são mínimas. Neste ponto, torna-se necessário avançar e efetuar uma análise padrão com tipos representativos de ligações químicas a fim de efetuar uma prova de conceito desta metodologia, o que é abordado no subtópico a seguir.

5.2.4 Análise de ligações químicas predominantemente covalentes, predominantemente iônicas, covalente polar e charge-shift

Antes de iniciar a discussão associada ao modelo de recobrimento para funções de onda MCSCF os resultados obtidos com os métodos QTAIM e LVM serão detalhados a fim de estabelecer uma referência para fins de comparação.

5.2.4.1 Tendências Gerais

Os sistemas de teste escolhidos abrangem exemplos representativos dos tipos de ligações mais comuns reportados na literatura. As moléculas numeradas de **1** a **8** na Figura 4.3 (disponível na Metodologia) abrangem ligações X–OH classificadas como ligações predominantemente covalentes, ligações predominantemente iônicas, ligações covalentes polares e ligações de charge-shift. Fugel e colaboradores^[125] realizaram uma análise abrangente desses sistemas, utilizando principalmente metodologias DFT. Sua análise de ligação abrange uma ampla gama de descritores de ligação, embora não inclua os descritores de recobrimento, nem a teoria de modos locais. Além disso, é importante destacar que nossos sistemas de teste **1**, e **9-12** não foram considerados no estudo de Fugel. O sistema F₂O₂, apresenta um alto grau multiconfiguracional e também foi abordado em nosso conjunto de moléculas teste.

A Tabela 5.1 fornece um resumo abrangente dos resultados obtidos para cada descritor químico de ligação em todos os sistemas de teste. É possível constatar que todos os resultados do QTAIM são consistentes com os relatados anteriormente por Fugel e colaboradores.^[125] Em geral, para os sistemas de teste **1–3**, observa-se que a ligação H–O é a única ligação covalente, apresentando tanto H_{BCP} quanto $\nabla^2\rho_{OCP}$ com valores negativos. Esses valores negativos indicam uma interação covalente ($H_{BCP} < 0$) e concentração de carga na ligação ($\nabla^2\rho_{OCP} < 0$). Nos sistemas de teste **2** e **3**, a distância de ligação aumenta gradualmente, seguida por uma leve diminuição nos

já baixos valores de $\rho_{r_{BCP}}$. Para as ligações Li–OH e Na–OH, observa-se que H_{BCP} apresenta valores ligeiramente positivos e $\nabla^2\rho_{OCP}$ apresenta valores relativamente altos e positivos, diminuindo de Li para Na. Isso sugere que essas ligações são predominantemente determinadas por interações eletrostáticas e são caracterizadas como de natureza iônica. As constantes de força locais das ligações X–OH nos sistemas de teste 1-3 estão qualitativamente de acordo com as distâncias de ligação, com valores de k^a diminuindo conforme a distância da ligação aumenta, seguindo a ordem $k^a(\text{H–OH}) > k^a(\text{Li–OH}) > k^a(\text{Na–OH})$.

Tabela 5.1: Resultados para os exemplos de teste 1-12: distância de ligação r (em Å), densidade de recobrimento ρ_{OP} (em e), repulsão intra-recobrimento J_{OP}^{intra} (em E_h), densidade no ponto crítico de recobrimento ρ_{OCP} (em e/a_0^3), Laplaciano de ρ_{OCP} no OCP $\nabla^2\rho_{OCP}$ (em e/a_0^5), densidade eletrônica no BCP $\rho_{r_{BCP}}$ (em e/a_0^3), densidade de energia local H_{BCP} (em E_h/a_0^3), Laplaciano de $\rho_{r_{BCP}}$ (em e/a_0^5) e constante de força de alongamento local da ligação k^a (em mDyn/Å). Os cálculos foram realizados no nível de teoria CASSCF/def2-QZVPPD.

#	Ligação	r	ρ_{OP}	J_{OP}^{intra}	ρ_{OCP}	$\nabla^2\rho_{OCP}$	$\rho_{r_{BCP}}$	H_{BCP}	$\nabla^2\rho_{r_{BCP}}$	k^a
1	H–OH	0.96	0.685	9.926	0.188	-1.796	0.370	-0.810	-2.860	8.400
2	Li–OH	1.59	0.905	11.526	0.108	-1.262	0.072	0.014	0.667	2.604
3	Na–OH	1.94	0.230	0.649	0.017	-0.174	0.051	0.011	0.430	1.877
4	H ₂ B–OH	1.35	0.749	12.000	0.165	-1.531	0.215	-0.195	1.029	6.479
5	H ₃ C–OH	1.42	0.577	7.749	0.137	-1.064	0.265	-0.426	-0.692	4.689
6	H ₂ N–OH	1.44	0.369	3.837	0.116	-0.865	0.294	-0.268	-0.372	4.294
7	HO–OH	1.45	0.280	2.369	0.101	-0.777	0.283	-0.204	0.020	5.595
8	F–OH	1.43	0.244	1.856	0.098	-0.899	0.280	-0.190	0.230	4.096
9	FO–OF	1.22	0.472	6.861	0.205	-1.929	0.557	-0.795	-1.048	4.320
10	Li–F	1.57	0.582	6.391	0.166	-3.440	0.077	0.014	0.718	3.891
11	Li–Cl	2.03	0.655	5.934	0.045	-0.216	0.044	0.005	0.276	1.401
12	Li–Br	2.18	0.665	5.641	0.033	-0.125	0.038	0.003	0.208	2.103

Os sistemas de teste 4–8 incluem mudança no ambiente químico da ligação para X–OH, com X variando de B a F. Os resultados são consistentes com aqueles relatados por Fugel e colaboradores,^[125] com algumas pequenas diferenças, devido aos diferentes métodos computacionais utilizados (monodeterminantes vs. multideterminantes). Como esperado, a ligação B–O exibe um $\nabla^2\rho_{BCP}$ positivo e um H_{BCP} negativo, caracterizando-a como uma ligação covalente polarizada. As ligações C–O

e N–O são classificadas como ligações covalentes, pois tanto $\nabla^2\rho_{BCP}$ quanto H_{BCP} são negativos. A ligação O–O apresenta um H_{BCP} negativo e um $\nabla^2\rho_{BCP}$ positivo, porém próximo de zero, aumentando no caso da ligação F–O.

O sistema de teste **9** (FOOF) é conhecido por apresentar caráter multiconfiguracional e por possuir propriedades químicas incomuns. Foi relatado^[151] que essa molécula apresenta uma geometria distância de ligação O–O muito curta, de aproximadamente 1.22 Å, devido a deslocalização de um par de elétrons π -tipo em oxigênio para um orbital $\sigma^*(O-F)$ de baixa energia. Como consequência, a ligação O–O em FOOF apresenta um alto valor negativo de $\nabla^2\rho_{BCP}$, indicando uma concentração de carga na região da ligação e um forte caráter covalente, com H_{BCP} negativo.

Vale destacar que tanto as ligações O–O (em HOOH) quanto F–O (em FOH) são caracterizadas como estabilizadas pela ressonância de formas iônicas ao invés do compartilhamento covalente de elétrons, conhecidas como ligações CSBs (do inglês Charge-Shift Bonds).^[152] Uma característica das CSBs é que a densidade eletrônica entre os átomos ligados é baixa, o que não é refletido nos altos valores de $\rho_{r_{BCP}}$ para as ligações O–O e F–O obtidas a partir da QTAIM. Como CSBs apresentam um certo caráter multideterminantal, uma análise mais aprofundada desse comportamento pode ser alcançada através de uma comparação entre o método Hartree-Fock (monodeterminantal) e CASSCF (multideterminantal). A Figura 5.18a-b apresenta descritores de recobrimento para a ligação O–O em HO–OH obtidos utilizando as funções de onda Hartree-Fock (5.18a) e CAS(10,16) (5.18b), enquanto a Figura 5.18c exibe as densidades eletrônicas total ($\rho(\vec{r})$) e de recobrimento ($\rho_{OP}(\vec{r})$) ao longo do eixo da ligação O–O. Observa-se que o cálculo HF, quando comparado ao CASSCF, resulta em uma densidade OP com maior recobrimento (maior ρ_{OP}), com também maior J_{OP}^{intra} . A função de onda HF também apresenta um $\nabla^2\rho_{OCP}$ mais negativo e um ρ_{OCP} mais elevado.

O esperado era que para ligações CSBs a densidade eletrônica entre átomos ligados deveria ser baixa, porém a densidade eletrônica total do CASSCF ao longo do eixo da ligação O–O é maior que a do HF. Isso provavelmente é consequência da contribuição de configurações mais iônicas presentes no procedimento CASSCF, mas ausentes no cálculo HF. Por outro lado, ao considerar a densidade OP, observa-se uma diminuição de ρ_{OP} quando os efeitos multideterminantais são incluídos, o que está associado à ideia de ressonância de formas iônicas em vez do compartilhamento covalente de

elétrons, característica das CSBs. A comparação apresentada na Figura 5.18 evidência a necessidade de aplicar todo este esforço na transição do uso de funções de onda monodeterminantais para multideterminantais no estudo das ligações químicas, mesmo para sistemas pequenos.

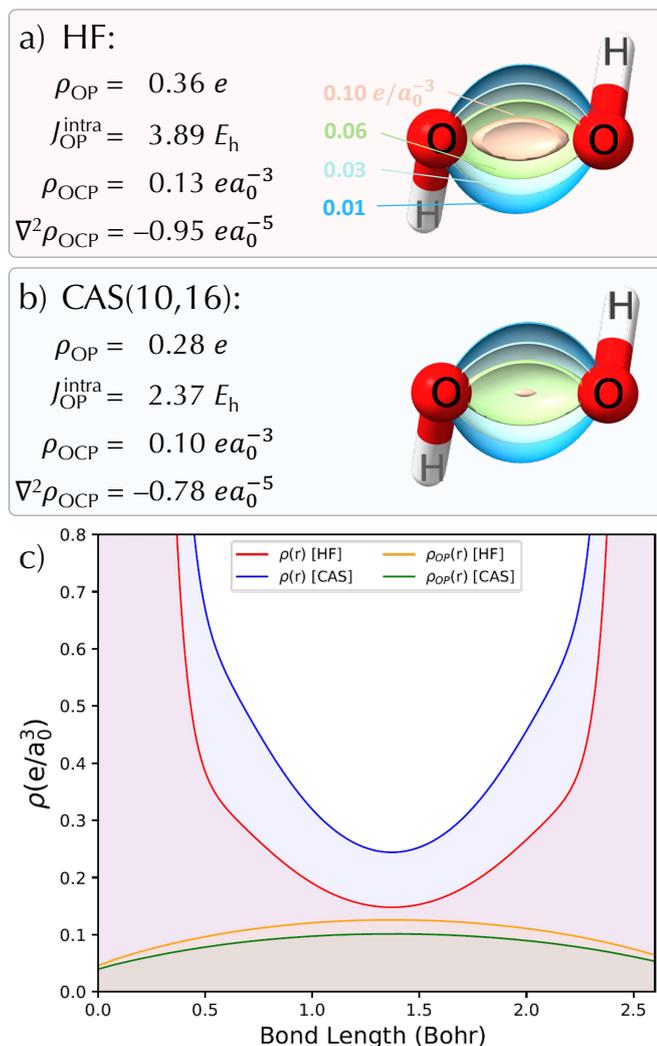


Figura 5.18: Descritores OP/TOP para a ligação O–O em HO–OH obtidos utilizando as funções de onda Hartree-Fock (a) e CAS(10,16) (b). O painel (c) exibe as densidades eletrônicas total ($\rho(\vec{r})$) e de recobrimento ($\rho_{OP}(\vec{r})$) ao longo do eixo da ligação O–O. Os mapas de $\rho_{OP}(\vec{r})$ em (a) e (b) variam de 0 a $0.16 e/a_0^3$ em um esquema de cores vermelho-verde-azul. Cálculos realizados com o conjunto de bases def2QZVPPD. As figuras foram geradas utilizando o software ChimeraX, onde um plano de corte foi aplicado no plano da ligação O–O.

Do ponto de vista da teoria LVM, as constantes de força locais diminuem na série de B a F, com exceção do caso HO–OH, que apresenta um valor aumentado de k^a . Nesse sentido, a ligação O–O é mais forte que as ligações C–O e N–O nos sistemas de teste 5 e 6, e também que a ligação O–O no sistema de teste 9.

Os sistemas de teste 10–12 (Li–F, Li–Cl e Li–Br) exibem ρ_{BCP} e H_{BCP} pequenas e

positivas, ambas diminuindo ao longo da série. Além disso, o alto e positivo valor de $\nabla^2\rho_{BCP}$ também diminui ao longo dessa série. Esses valores indicam espalhamento de carga nessas ligações ($\nabla^2\rho_{BCP} > 0$) e interações predominantemente eletrostáticas ($H_{BCP} > 0$). As constantes de força locais para os sistemas de teste **10–12** estão de acordo com as constantes de força do modo normal, mas seu comportamento não segue nem as distâncias de ligação nem os descritores QTAIM.

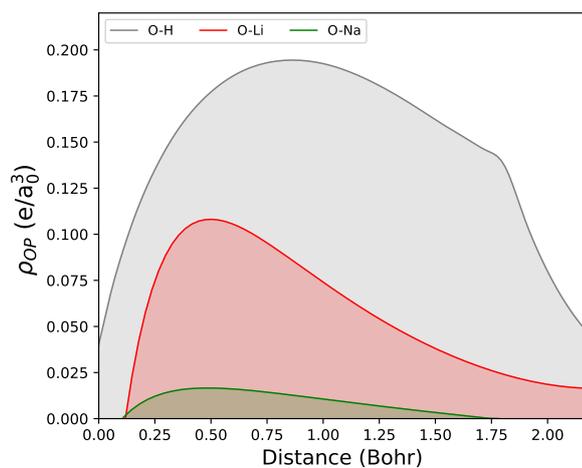
Toda discussão a seguir, envolvendo principalmente os descritores de recobrimento, será baseada nas observações feitas pelos dois modelos de referência utilizados (QTAIM e LVM) conforme foi detalhado neste subtópico.

5.2.4.2 Análise do modelo de recobrimento

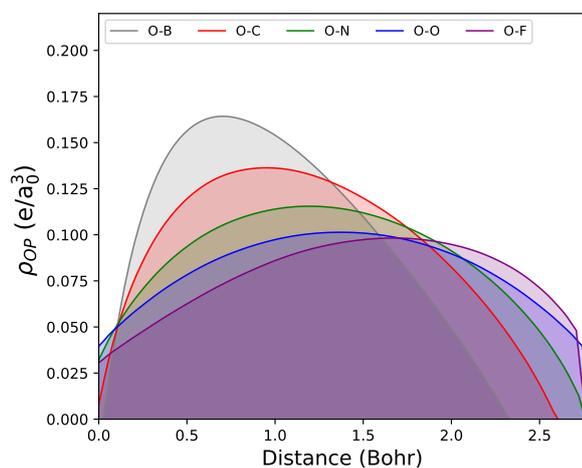
O aumento na polarização da ligação, conforme revelado pela QTAIM por meio dos descritores $\nabla^2\rho_{BCP}$ e H_{BCP} , é interpretado como uma diminuição do caráter covalente. Esta afirmação está alinhada com a bem estabelecida regra de Bent,^[153] que postula que ligações entre elementos de diferentes eletronegatividades tendem a ser polares, causando um deslocamento da densidade eletrônica dessas ligações em direção ao elemento mais eletronegativo. Recentemente, Alabugin e coautores^[154] utilizaram uma porcentagem de polarização (Pol%) calculada como o quadrado dos coeficientes dos orbitais híbridos naturais (NHO) nas ligações NBOs no nível de teoria MP2/6-311++G(d,p), relatando resultados consistentes com a regra de Bent, mostrando que a polarização em direção ao átomo X (em H_nX-OH) aumenta de B–O para F–O.

De maneira semelhante, outros descritores de ligação química devem fornecer valores quimicamente significativos que estejam alinhados com essas tendências. De acordo com o modelo de recobrimento, ligações químicas formadas entre átomos com diferentes eletronegatividades provavelmente apresentarão densidade OP ($\rho_{OP}(\vec{r})$) deslocada em direção ao átomo mais eletronegativo. Perfis de $\rho_{OP}(\vec{r})$ ao longo do eixo da ligação para os sistemas de teste **1-12** são apresentados na Figura 5.19.

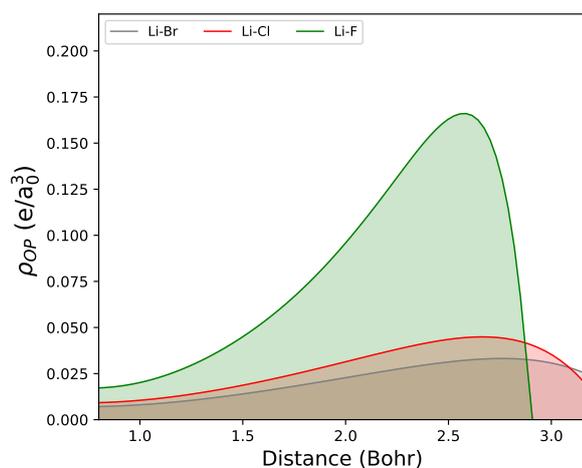
É evidente que $\rho_{OP}(\vec{r})$ tende a ser mais concentrada próximo ao átomo mais eletronegativo e menos dispersa na região da ligação, de acordo com o comportamento esperado para uma densidade de ligação. Isto é extremamente importante, pois o modelo de recobrimento apresenta como grande diferencial em relação aos outros modelos, uma representação visual e intuitiva da densidade de ligação, ou a famosa



(a)



(b)



(c)

Figura 5.19: Perfis de $\rho_{OP}(\vec{r})$ ao longo do eixo da ligação para os sistemas de teste 1-11. Nos gráficos (a) e (b), os átomos de oxigênio estão representados no lado esquerdo, enquanto no gráfico (c), trata-se do átomo de lítio. Os cálculos foram realizados no nível de teoria CASSCF/def2-QZVPPD.

“nuvem eletrônica” que se desloca em direção ao átomo mais eletronegativo, como ensinado nos níveis mais básicos de cursos de química. Essas representações se originam de cálculos de alto nível de teoria, não são simples ilustrações. Isto faz com que o modelo possa contribuir com a construção de ilustrações para auxiliar no ensino de química, além de ser uma ferramenta poderosa para o estudo das ligações químicas.

O ρ_{OP} representa a contribuição de dois centros de uma ligação específica para a densidade total de um elétron e , geralmente, possui valores mais altos para ligações químicas ricas em elétrons. Essa tendência é evidente na Tabela 5.1 e na Figura 5.19. Em todos os subgrupos (sistemas de teste **1–3**, **4–8** e **10–12**), a densidade no ponto crítico de recobrimento (ρ_{OCP}) diminui à medida que se transita de H para Na nas ligações O–X nos sistemas de teste **1–3**, de B para F nos sistemas de teste **4–8** e de F para Br nas ligações Li–X nos sistemas de teste **10–12**.

Na série dos hidróxidos de metais alcalinos (e hidrogênio) (sistemas de teste **1–3**), a ligação H–O se destaca com os maiores valores de ρ_{OCP} , mesmo não apresentando os maiores valores de ρ_{OP} e J_{OP}^{intra} em comparação com a ligação Li–OH. Isto está associado a natureza intrinsecamente covalente polar da ligação H–O, conforme revelado pela análise QTAIM. Além disso, o hidrogênio (H) não possui camadas eletrônicas internas, o que contribui ainda mais para essas diferenças. Consequentemente, a densidade de recobrimento na ligação H–O está distribuída por toda a região da ligação, mas se concentra predominantemente próximo ao átomo de O (como ilustrado no gráfico cinza na Figura 5.19a). Transitando de Li para Na, reduzindo os períodos, uma diminuição significativa na densidade de recobrimento torna-se evidente, principalmente devido ao caráter iônico acentuado dessas ligações.

Nos sistemas de teste **4–8**, a ligação B–O, que apresenta a maior ρ_{OCP} da série e é menos espalhada (exibindo o valor mais negativo de $\nabla^2\rho_{OCP}$), também apresenta o maior J_{OP}^{intra} . O cenário qualitativo de dispersão do recobrimento ao longo da ligação química é quantificado pelos descritores ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$, indicando ligações menos espalhadas (ou seja, menos negativas em $\nabla^2\rho_{OCP}$) da ligação C–O para F–O, como ilustrado na Figura 5.19b e na Figura 5.20.

A Figura 5.20 apresenta linhas que passam pelo meio das ligações, auxiliando na visualização do deslocamento da densidade de recobrimento da ligação em direção ao átomo mais eletronegativo. Uma tendência direta de se observar é a diminuição

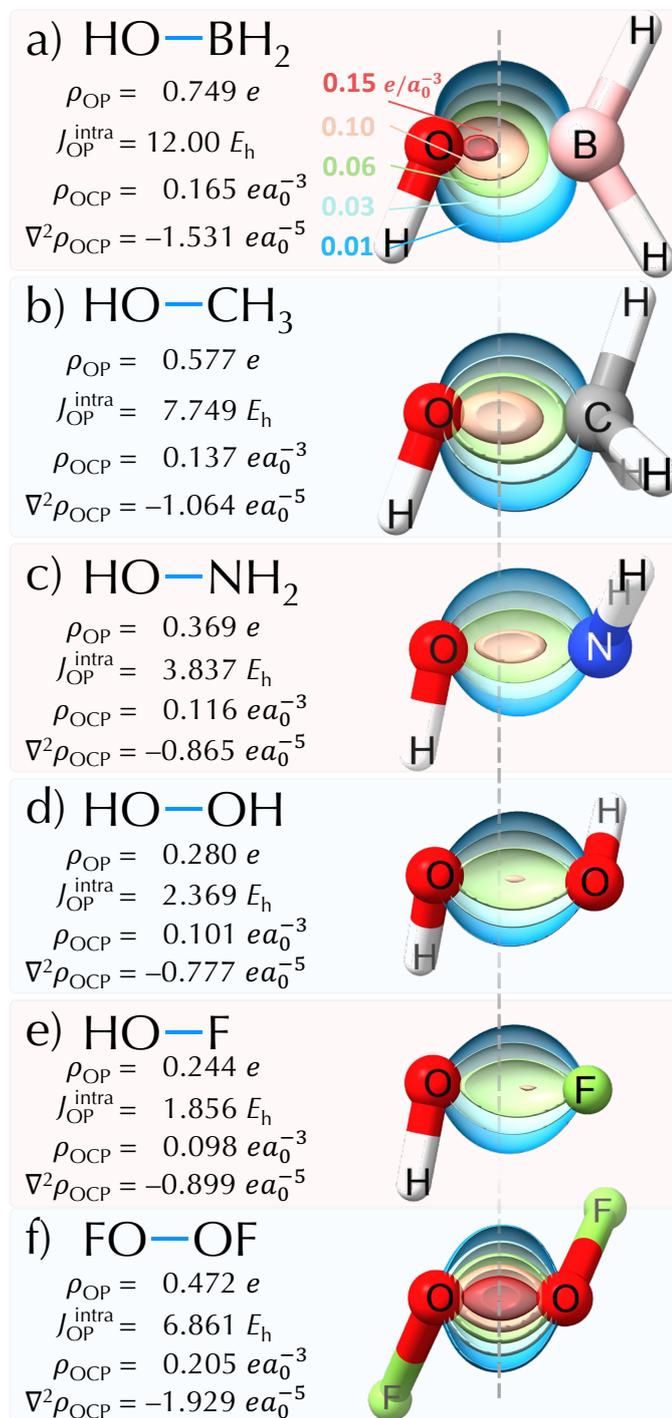


Figura 5.20: Descritores OP/TOP e mapas de $\rho_{OP}(\vec{r})$ para as ligações O—X, onde X = BH₂, CH₃, NH₂, OH e F. Isossuperfícies com valores de contorno de 0.01, 0.03, 0.06, 0.10 e 0.15 e/a_0^3 foram utilizadas em um esquema de cores vermelho-verde-azul, conforme indicado em (a). Os cálculos foram realizados no nível de teoria CASSCF/def2-QZVPPD. As figuras foram geradas utilizando o software ChimeraX, aplicando um plano de corte nos planos das ligações C—X.

gradual dos valores de ρ_{OP} , ρ_{OCP} e J_{OP}^{intra} à medida que avançamos de B–O para F–O. Além disso, o $\nabla^2\rho_{OCP}$ torna-se menos negativo até O–O, mas depois aumenta para a ligação F–O. A força do estiramento local da ligação (k^a) segue inversamente a tendência de $\nabla^2\rho_{OCP}$, diminuindo ao longo da série, mas invertendo o comportamento para HO–OH.

Curiosamente, o QTAIM indica que a ligação B–O está associada a um valor relativamente alto e negativo de H_{BCP} , o que Fugel^[125] atribuiu à sobreposição orbital adicional decorrente da ligação π em B–O. Os valores de ρ_{OP} na Tabela 5.1 levam em conta o recobrimento entre todos os orbitais moleculares de diferentes formas de maneira multiconfiguracional, e, de fato, a ligação B–O exibe um alto valor de ρ_{OP} , o que pode ser atribuído à estabilização extra dessa ligação. Essa estabilização extra também é sustentada pela análise LVM, que identifica a ligação B–O como a mais forte na série de sistemas de teste de B–O a F–O.

O sistema de teste **9** exibe um ângulo diedro de 88.2°, próximo a 90°. Kraka e colaboradores^[151] relataram que essa conformação reduz a repulsão entre pares isolados na molécula FOOF. Esse arranjo diedro facilita a deslocalização dos pares isolados do tipo π no oxigênio para um orbital $\sigma^*(OF)$ de baixa energia. Bridgeman e Rothery^[155] também observaram que o equilíbrio entre a repulsão orbital F–O e a ligação O–O explica as distâncias anormalmente longas de F–O e curtas de O–O. Em geral, as ligações simples F–O são desestabilizadas e alongadas devido à repulsão entre os pares isolados nos átomos de flúor e os orbitais π da ligação O–O, um fenômeno não observado no HOOH. Do ponto de vista do modelo de recobrimento, o equilíbrio entre diferentes interações repulsivas, a deslocalização dos pares isolados e a interação desses pares com outros orbitais aumenta a densidade de OP na ligação O–O (Figura 5.20f), o que se reflete claramente nos descritores OP.

Nos sistemas de teste **10–12**, que incluem as ligações Li–F, Li–Cl e Li–Br, observa-se a mesma tendência dos outros grupos de sistemas de teste, onde ρ_{OP} aumenta com o aumento da covalência. No entanto, há uma diferença interessante entre esses dois grupos de sistemas. Nos sistemas de teste **1–8**, valores mais altos de ρ_{OP} geralmente são seguidos por altos valores de J_{OP}^{intra} . Nos sistemas de teste **10–12**, por outro lado, nota-se que à medida que ρ_{OP} aumenta, J_{OP}^{intra} diminui.

Uma análise mais detalhada dos descritores TOP revela que, na série Li–X, onde X

varia de F a Br, a variação em $\nabla^2\rho_{OCP}$ é muito mais pronunciada. Por exemplo, é $-3.440 e/a_0^5$ para Li–F e $-0.125 e/a_0^5$ para Li–Br. Essencialmente, à medida que avançamos de Li–F para Li–Br, a densidade de recobrimento torna-se significativamente mais espalhada ao longo da região da ligação, conforme medido por $\nabla^2\rho_{OCP}$ (como visto na Figura 5.19c). Isso leva a uma redução no valor de J_{OP}^{intra} mesmo com o aumento da integral da densidade de recobrimento.

De uma forma geral, os descritores de recobrimento foram capazes de explicar exemplos representativos de ligações covalentes, iônicas, covalente polar e CBSs. Os descritores OP concordam e complementam a análise de ligações químicas através de resultados equiparáveis aos de métodos bem consolidados como QTAIM e LVM. Além disso, a densidade de recobrimento apresentou excelente concordância com a regra de Bent, ilustrado através dos mapas de densidade de ligação. O próximo passo agora é elevar o grau de dificuldade dos sistemas de aplicação a fim de avaliar como o modelo descreve o efeito de inclusão de correlação dinâmica na descrição da dissociação da ligação Li-F.

5.3 Análise do efeito da inclusão de correlação dinâmica no perfil de dissociação da ligação Li-F

O padrão de dissociação da ligação Li–F foi escolhido para avaliar as diferenças nos descritores de recobrimento obtidos a partir de uma função de onda CASSCF e de uma função de onda DCD-CAS(2), implementada no programa Orca.^[148] O objetivo principal é demonstrar que mesmo uma correção parcial que leva em conta a correlação dinâmica na função de onda conduz a diferenças na densidade OP e em seus descritores. Neste exemplo de Li–F, um tratamento adequado do acoplamento dinâmico é conhecido por ser essencial, especialmente à medida que se aproxima do ponto de dissociação em Li–F. Foi utilizada uma função de onda CAS(2,6) com SA (do inglês State Average), atribuindo pesos iguais aos estados fundamental e primeiro excitado. Esse espaço ativo inclui o orbital molecular composto principalmente por um orbital p_z localizado no átomo de F, com pequenas contribuições de orbitais atômicos do tipo s do Li (ilustrado na Figura 5.21a e referido como MO-A), e um orbital do tipo σ composto predominantemente por orbitais do tipo s do Li, com pequenas contribuições dos orbitais atômicos do tipo s e p_z do F (representado na Figura 5.21b e denominado MO-B), entre outros.

Na geometria de equilíbrio, próxima a 1.5 Å, o estado fundamental é caracterizado principalmente pelo determinante de Slater envolvendo o MO-A, com ocupação dupla. O determinante de Slater composto por MO-B a uma distância Li–F de 1.5 Å tem peso desprezível. No entanto, à medida que ocorre a dissociação da molécula de Li–F, tanto os pesos (coeficientes CASSCF) quanto as formas dos MOs sofrem mudanças significativas. O MO-A gradualmente perde seu caráter do tipo s do Li, enquanto o peso do determinante de Slater envolvendo MO-A e MO-B como orbitais ocupados individualmente aumenta. Como ilustrado na Figura 5.21, por volta de 4.1 Å, ocorre uma inversão nos pesos, com o determinante de Slater onde tanto MO-A quanto MO-B estão ocupados individualmente passando a ter o maior coeficiente. Em distâncias maiores (6.5 Å na Figura 5.21), o MO-A é caracterizado por um orbital puro $2p_z$ no átomo de F, enquanto o MO-B exibe um orbital puro $2s$ no átomo de Li. Neste ponto, pode-se considerar que duas espécies neutras são formadas, com cada MO possuindo um elétron.

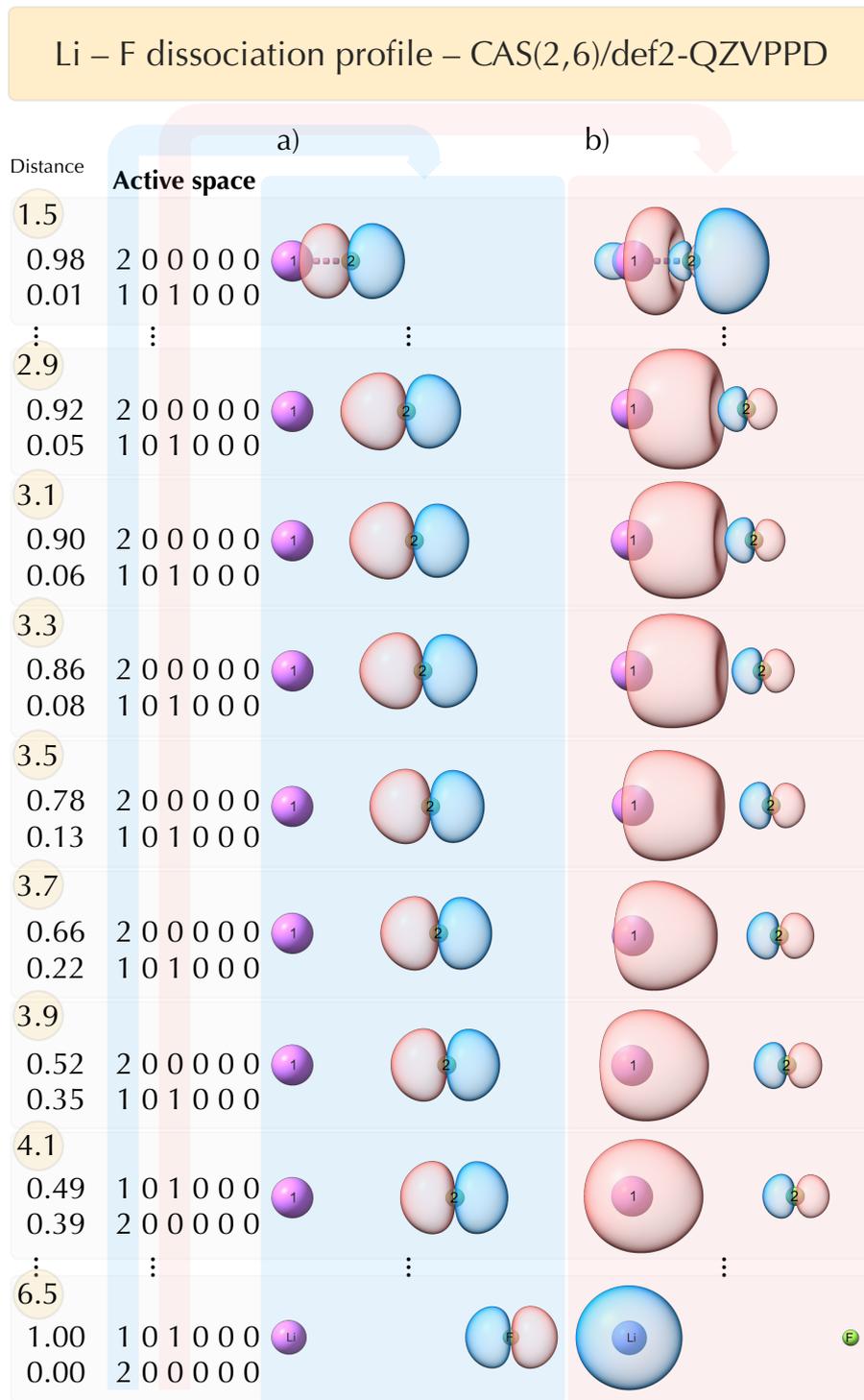


Figura 5.21: Visualização dos dois principais orbitais moleculares (MOs) que constituem a função de onda CAS(2,6) com *State Average* durante o processo de dissociação da ligação Li–F. O número 1 refere-se ao Li e 2 ao átomo de F. O MO (a) é predominantemente composto por orbitais atômicos do tipo p_z do F, enquanto o MO (b) é derivado principalmente de orbitais atômicos do tipo s do Li. Cada caixa corresponde a uma distância específica ao longo da dissociação de Li–F, exibindo os coeficientes CASSCF e informações sobre a composição dos determinantes de Slater. Os números dentro de cada determinante de Slater indicam a ocupação do respectivo MO, com azul representando (a) e vermelho representando (b). Os MOs são representados com isossuperfícies definidas em $0.05 e/a_0^3$

É importante mencionar que os cálculos CASSCF geralmente preveem um ponto de cruzamento evitado (entre as energias dos estados fundamental e primeiro estado excitado) a uma distância de aproximadamente 4.1 Å, conforme relatado em estudos anteriores.^[148,156] Em contraste, uma referência *Full CI* indica um cruzamento evitado ocorrendo em cerca de 6.6 Å,^[157] e os cálculos DCD-CAS(2) com um espaço ativo CAS(2,2) resultam em um ponto de cruzamento em 5.65 Å.^[148]

Enquanto os coeficientes da função de onda CASSCF (ou de outras metodologias mais precisas) fornecem informações valiosas sobre a natureza iônica/neutra das espécies químicas, é igualmente importante avaliar como os descritores de ligação química capturam as mudanças na função de onda à medida que uma ligação é quebrada. Nesse contexto, a Figura 5.22 apresenta os descritores de recobrimento ao longo do perfil de dissociação do estado fundamental de Li–F utilizando a função de onda CAS(2,6), bem como sua correção no nível de teoria DCD-CAS(2). Essas curvas focam na faixa de 3.0 a 6.5 Å, cobrindo os pontos de cruzamento para ambas as funções de onda CASSCF e DCD-CAS(2). De maneira geral, para uma dada distância, a função de onda DCD-CAS(2) fornece valores mais elevados de ρ_{OP} , ρ_{OCP} e J_{OP}^{intra} em comparação à função de onda CASSCF. Além disso, $\nabla^2\rho_{OCP}$ apresenta valores mais negativos com a função de onda DCD-CAS(2).

Vale ressaltar que os descritores de recobrimento refletem sensivelmente a inversão iônica/neutra em cada tipo de função de onda ao longo do perfil de dissociação de Li–F. A Figura 5.22c mostra que ρ_{OCP} cai para quase zero exatamente na distância de 4.1 Å, ponto no qual ocorre a inversão. J_{OP}^{intra} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ aproximam-se de zero para distâncias superiores a 4.1 Å. O integral da densidade de recobrimento exibe um comportamento interessante. Ele sofre uma queda significativa próximo de 4.1 Å, mas então ρ_{OP} diminui gradualmente, tornando-se semelhante ao correspondente DCD-CAS(2) a uma distância Li–F de 5.5 Å. Isso indica que, mesmo quando o determinante neutro domina (com o Li neutro possuindo um elétron no orbital 2s e o F neutro apresentando uma lacuna no orbital 2pz), ainda existe alguma sobreposição dos orbitais ocorrendo.

Tanto CASSCF quanto DCD-CAS(2) fornecem valores de ρ_{OP} que tendem a zero em aproximadamente 6.5 Å. Especificamente, para a função de onda CAS(2,6), ρ_{OP} desaparece próximo de 4.1 Å, enquanto para a correspondente DCD-CAS(2), isso

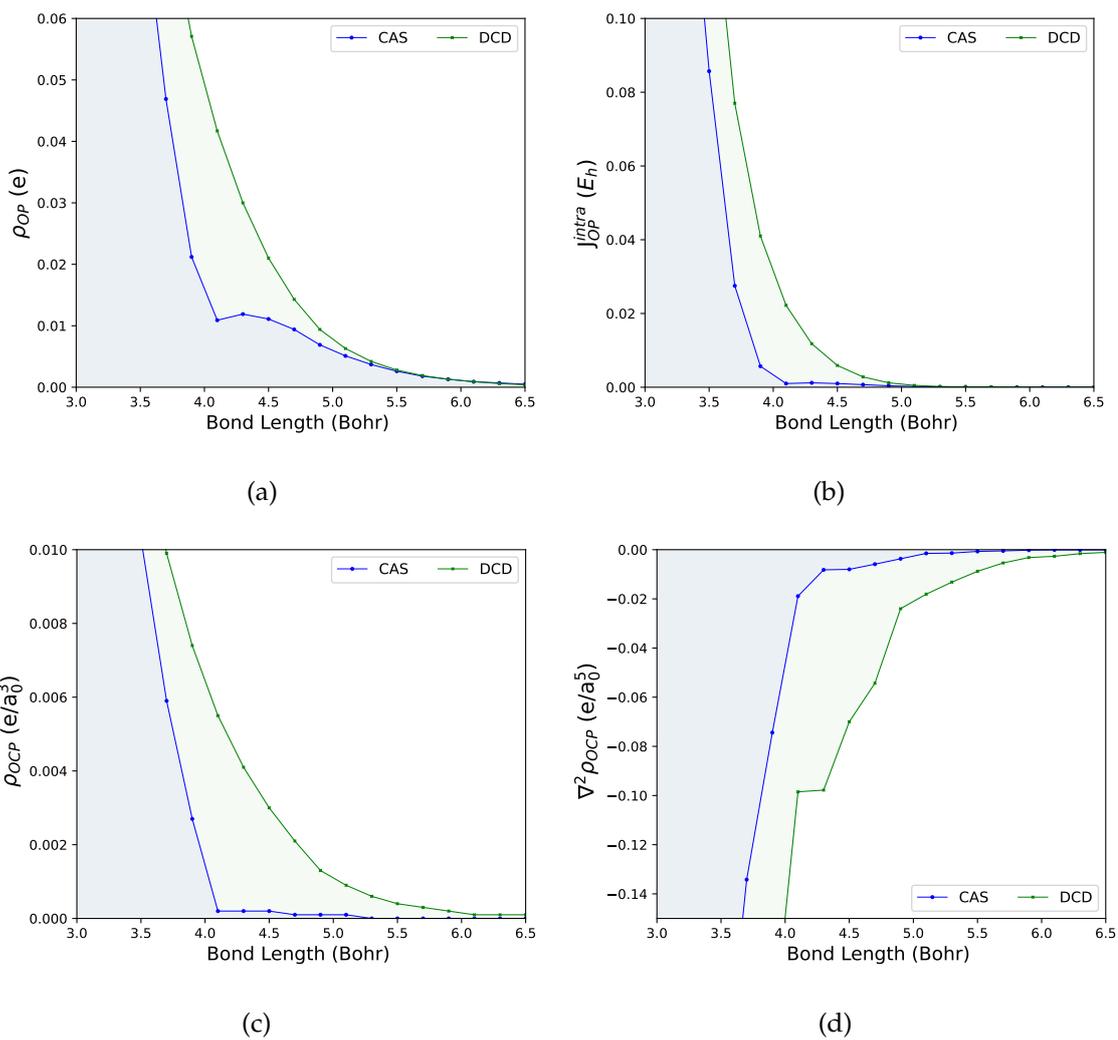


Figura 5.22: Descritores OP/TOP: (a) ρ_{OP} , (b) J_{OP}^{intra} , (c) ρ_{OCP} e (d) $\nabla^2 \rho_{OCP}$ para o perfil de dissociação da ligação Li-F usando as funções de onda CASSCF(2,6) e DCD-CASSCF(2,6).

ocorre próximo de 6.1 Å. A disparidade nos pontos de anulação do ρ_{OP} e ρ_{OCP} sugere uma densidade de recobrimento amplamente distribuída, com seu ponto crítico máximo próximo de zero, mas ainda mantendo a densidade OP integrada. Esses detalhes informativos sobre a função de onda MCSCF, conforme fornecidos pelo modelo de recobrimento, podem abrir caminho para novas aplicações na compreensão da dinâmica das ligações químicas em várias classes de funções de onda multiconfiguracionais e multirreferência. Certamente, metodologias como *Full CI*, MRCI ou outras abordagens mais robustas que levam em conta o acoplamento dinâmico resultariam em uma função de onda mais precisa e, conseqüentemente, em descritores OP mais exatos. É crucial reconhecer que, com os descritores de densidade OP, a exatidão está intrinsecamente ligada à qualidade da função de onda.

Se ainda restavam dúvidas associadas a importância da teoria desenvolvida neste trabalho certamente foram sanadas com os resultados apresentados neste subtópico. Existem lacunas não exploradas na literatura como a avaliação da inclusão de correlação dinâmica em ligações químicas, não somente na energia da molécula, e a análise do comportamento da densidade eletrônica nas ligações químicas em estado excitado, e estas lacunas podem ser preenchidas por uma linha de pesquisa que nasce neste trabalho. O esforço para convergir uma função de onda para sistemas complexos pode servir também como base para estas análises, enriquecendo as discussões destas funções de onda com o pós-tratamento fornecido pelo modelo de recobrimento. Como teste final de aplicabilidade do método, serão apresentados os resultados obtidos para ligações M-L em alguns complexos metálicos de Ln e Ac, calculados utilizando uma função de onda CASSCF.

5.4 Aplicação do modelo OP ao estudo de ligações M-L em complexos contendo Ln e Ac

Neste breve tópico serão abordados os testes de aplicação do modelo de recobrimento em comparação com QTAIM na avaliação das ligações M-L nos sistemas complexos metálicos contendo EuX_3 para $X = \text{Br}, \text{Cl}$ e F , UO_2 , UO_2^2 , UN_2 e $\text{UO}_2(\text{CO})_4$. Antes de abordar os resultados dos descritores OP é importante destacar que, devido ao efeito de blindagem ser mais expressivo nos complexos com Ln, é esperado que as ligações Eu-L apresentem um menor compartilhamento de carga em comparação com as ligações U-L. Um processo de alto interesse no procedimento de extração e purificação de elementos terras raras é a seletividade ao tipo de ligante.^[158] Não é objetivo deste trabalho abordar uma análise completa sobre esta questão, que deveria envolver toda uma análise termodinâmica, no presente trabalho revelamos o potencial de aplicabilidade do modelo como ferramenta auxiliar para estudos desta natureza, como tem sido publicado utilizando a QTAIM.^[158]

A Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos com a análise do recobrimento das ligações M-L, assim como os descritores QTAIM, todos calculados com funções de onda multideterminantis.

A primeira observação que deve ser feita é que o modelo QTAIM claramente classifica as ligações $\text{Eu}-X$, onde $X = \text{Br}, \text{Cl}$ e F , como ligações menos covalentes do que as ligações envolvendo U. Esta afirmação é feita com base no critério de Cremer-Kraka,^[63] as ligações U-O apresentam sempre valores negativos de H_{BCP} . Embora as ligações $\text{Eu}-X$ apresentem valores de H_{BCP} negativos, estes são mais próximos de zero, o que pode ser interpretado como uma redução na covalência, e também reflete em uma redução no valor de $\rho_{r_{BCP}}$.

Para as ligações $\text{Eu}-X$ é necessário destacar que a covalência das ligações $\text{Eu}-\text{Br}$ e $\text{Eu}-\text{Cl}$ são muito próximas, com valores similares de H_{BCP} . Por outro lado, ao comparar estas duas ligações com a ligação $\text{Eu}-\text{F}$, foi observado que a ligação com o flúor apresentou menor caráter covalente e um menor valor da densidade no BCP. Ligações coordenadas são conhecidas por apresentarem um grau de covalência mínimo, que cresce com a polarizabilidade do átomo do ligante, portando os resultados obtidos pelo QTAIM estão de acordo com o esperado. Além disso, avaliando as ligações U-O é

Tabela 5.2: Resultados para ligações químicas M-L nos complexos metálicos contendo EuX_3 para $X = \text{Br, Cl e F, UO}_2, \text{UO}_2^2, \text{UN}_2$ e $\text{UO}_2(\text{CO})_4$: distância de ligação r (em Å), densidade de recobrimento ρ_{OP} (em e), repulsão intra-recobrimento J_{OP}^{intra} (em E_h), densidade no ponto crítico de recobrimento ρ_{OCP} (em e/a_0^3), Laplaciano de ρ_{OCP} no OCP $\nabla^2\rho_{OCP}$ (em e/a_0^5), densidade eletrônica no BCP ρ_{rBCP} (em e/a_0^3), densidade de energia local H_{BCP} (em E_h/a_0^3) e Laplaciano de ρ_{rBCP} (em e/a_0^5). Os cálculos foram realizados no nível de teoria CAS(6,7)/DKH-def2-TZVP/SARC2-DKH-QZVP para os Ln e CAS(8,10)/DKH-def2-TZVP/SARC-DKH-TZVP para os sistemas com Ac.

Sistema	Ligação	r	ρ_{OP}	J_{OP}^{intra}	ρ_{OCP}	$\nabla^2\rho_{OCP}$	ρ_{rBCP}	H_{BCP}	$\nabla^2\rho_{rBCP}$
EuBr ₃	Eu-Br	2.695	0.68	5.14	0.04	-0.07	0.06	-0.010	0.14
EuCl ₃	Eu-Cl	2.538	0.71	5.93	0.05	-0.57	0.06	-0.010	0.19
EuF ₃	Eu-F	2.077	0.42	2.60	0.03	-0.12	0.10	-0.005	0.55
UO ₂	U-O	1.71	0.31	1.44	0.07	-0.78	0.35	-0.377	0.28
UO ₂ ²⁺	U-O'	1.666	0.43	3.61	0.11	-0.98	0.38	-0.446	0.29
UN ₂	U-N	1.68	0.87	12.0	0.14	-1.16	0.40	-0.501	-0.32
UO ₂ (CO) ₄	U-C	2.652	0.21	0.69	0.02	-0.08	0.05	-0.005	0.14
	U-O	1.655	0.22	0.90	0.09	-1.02	0.53	-0.988	1.48

possível observar que ao compará-la no estado UO_2 com UO_2^{2+} ocorre um aumento na covalência da ligação descrito pelo H_{BCP} . Um aumento ainda mais expressivo acontece ao adicionar quatro ligantes CO, que apresentam um elevado efeito de retrodoação π para o metal, que por sua vez aloca a densidade adicional na ligação U-O.

A Figura 5.23 ilustra os resultados obtidos pelo modelo de recobrimento para as ligações M-L.

Ao observar os valores dos descritores OP (Tabela 5.2) e os mapas (Figura 5.23) fica claro que o modelo OP concorda com as tendências observadas pela QTAIM, apresentando sensibilidade alta na diferenciação das ligações Eu-X e U-O, indicando que, de uma forma geral as ligações U-O apresentam maior densidade de recobrimento ρ_{OP} em comparação com as ligações Eu-X. Além disso, é observado uma gradual concentração da densidade de recobrimento na região próxima ao átomo do ligante seguindo a ordem: $\text{Eu-Br} < \text{Eu-Cl} < \text{Eu-F}$. Isto ilustra muito bem que quando a polarizabilidade do átomo X aumenta a densidade de recobrimento vai se concentrando na região mais próxima ao átomo do ligante.

Outra observação interessante em relação as ligações U-O é que, as ligações classificadas pelo QTAIM como covalente apresentaram uma alta concentração de carga

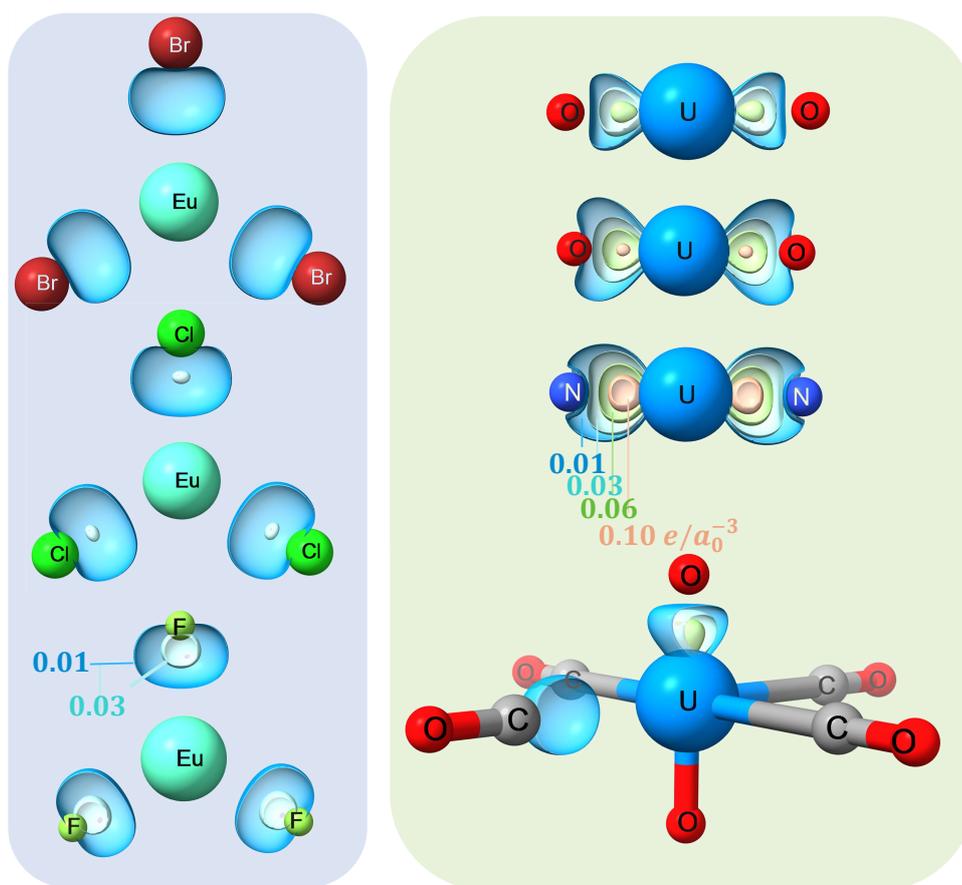


Figura 5.23: Mapas de densidade de recobrimento para as ligações M-L nos sistemas EuX_3 para $X = \text{Br}, \text{Cl}$ e F , UO_2 , UO_2^2 , UN_2 e $\text{UO}_2(\text{CO})_4$. Isossuperfícies com valores de contorno de 0.01, 0.03, 0.06 e 0.10 e/a_0^3 foram utilizadas em um esquema de cores vermelho-verde-azul. Os cálculos foram realizados no nível de teoria CAS(6,7)/DKH-def2-TZVP/SARC2-DKH-QZVP para os Ln e CAS(8,10)/DKH-def2-TZVP/SARC-DKH-TZVP para os sistemas com Ac. As figuras foram geradas utilizando o software ChimeraX, aplicando um plano de corte nos planos das ligações M-L.

de recobrimento que pode ser observada nos mapas da Figura 5.23. Os descritores de topologia da densidade de recobrimento corroboram com a afirmação, apresentando valores de ρ_{OCP} mais altos e de $\nabla^2\rho_{OCP}$ mais negativos, o que descreve um aumento da concentração de carga.

A abordagem inicialmente utilizada, foi baseada em orbitais moleculares localizados e na teoria do funcional da densidade, sendo possível computar descritores integrados ou descritores topológicos de recobrimento. Foram avaliados o desempenho numérico e a influência do tipo de função de base em cada descritor, revelando uma alta sensibilidade do α_{OP} ao tipo de base. Apesar disso, foi possível verificar menor dependência ao tipo de base do que o consolidado método QTAIM, e ambos os estudos *benchmark* apresentados aqui quanto os disponíveis na literatura recomendam o uso de funcionais DFT híbridos e funções de base do tipo triplo- ζ .

O ponto central deste trabalho foi a expansão do modelo de recobrimento das ligações químicas para a utilizações de funções de onda MCSCF. Através de uma análise comparativa das funções de onda CASSCF para diversos sistemas moleculares, incluindo os sistemas teste X–O e Li–X', foram apresentadas informações valiosas sobre o comportamento desses descritores. A invariância da densidade OP sob transformações unitárias de orbitais oferece uma nova abordagem mais prática para calcular com eficácia as densidades de recobrimento. Além disso, os resultados destacaram a que a qualidade e consistência dos descritores de recobrimento dependem da qualidade e consistência da função de onda utilizada, se for utilizada uma função de onda HF ou uma função de onda *Full-CI*, os descritores terão qualidade HF ou *Full-CI*.

A investigação abrange uma ampla quantidade de sistemas moleculares, incluindo ligações X–O em X–OH e interações Li–X', cada uma submetida a cálculos CAS(10,16) e CAS(6,20). Essas análises serviram de prova de conceito para os descritores OP baseados em MCSCF, proporcionando informações valiosas e permitindo comparações

com os descritores QTAIM e LVM. Os descritores de recobrimento demonstraram que as ligações químicas formadas entre átomos com eletronegatividades distintas tendem a deslocar a densidade de recobrimento em direção ao átomo mais eletronegativo. Esse efeito foi quantificado por meio dos descritores ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$, que indicaram uma redução na dispersão (ou seja, valores menos negativos de $\nabla^2\rho_{OCP}$) em ligações com diferenças crescentes de eletronegatividade.

Além disso, a análise do perfil de dissociação do Li–F revelou que os descritores OP/TOP apresentaram alta sensibilidade a inversão iônica/neutra no perfil de dissociação do Li–F. O ρ_{OP} exibiu um comportamento distinto, sofrendo uma queda significativa próximo de 4.1 Å, seguida por uma diminuição gradual, alinhando-se ao correspondente DCD-CAS(2) a uma distância Li–F de 5.5 Å. A análise de ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ ao longo do caminho de dissociação sugere uma densidade de recobrimento amplamente distribuída próxima à inversão iônica/neutra. Essa observação intrigante sugere que, mesmo quando o determinante neutro domina, com o Li neutro possuindo um elétron no orbital 2s e o F neutro apresentando uma lacuna no orbital 2pz, algum grau de sobreposição destes orbitais ainda persiste. Além disso, a aplicabilidade do modelo no estudo da estrutura eletrônica das ligações M-L em complexos metálicos contendo Ln e Ac foi demonstrada como teste final. Os valores dos descritores QTAIM e OP apresentaram alto grau de concordância.

É notável que, os descritores OP/TOP forneceram perspectivas únicas sobre a dinâmica das ligações químicas, particularmente no contexto de funções de onda multiconfiguracionais e multirreferência. A sensibilidade dos descritores OP/TOP à inversão iônica/neutra durante a dissociação do Li–F demonstra seu potencial para elucidar diferentes fenômenos de ligação. Nossos resultados abrem caminho para novas aplicações voltadas a uma compreensão mais profunda da dinâmica das ligações químicas em diferentes classes de funções de onda, avançando ainda mais no entendimento das propriedades moleculares e interações químicas.

Perspectivas deste trabalho

1. Fazer um novo estudo *benchmark* avaliando de forma sistemática a dependência dos descritores ao tipo de base e funcional DFT utilizado, obtendo valores de referência com cálculos CASSCF.
2. Reescrever as equações de cálculo da polarizabilidade de recobrimento utilizando o método de soma sob estados iniciando com métodos monodeterminantis e o uso da TDDFT e posteriormente expandir para o uso da função de onda CASSCF
3. Aplicar a metodologia de cálculo para a descrição da polarizabilidade efetiva do ligante dentro de teoria de Judd-Ofelt
4. Aplicar as densidades de recobrimento como ferramenta para a obtenção de parte das integrais de recobrimento descritas no modelo SOM
5. Elaborar perfis de caracterização da densidade de recobrimento em termos dos orbitais atômicos
6. Aplicar os descritores de recobrimento a partir de funções de onda CASSCF e MRCI ao estudo de dissociação de ligações químicas em reações orgânicas
7. Aplicar o modelo de recobrimento no estudo de ligações químicas em estado excitado
8. Aplicar o modelo de recobrimento no estudo de ligações químicas em complexos contendo Ln e Ac
9. Gerar um banco de dados utilizando os descritores de recobrimento para elaboração de algoritmos de inteligência artificial para prever propriedades químicas

Produções acadêmicas e computacionais

Durante o período do doutorado foi possível implementar vários algoritmos computacionais nos programas ChemBOS, JOYSeptra e LmodeA, todos direta e indiretamente associados a tese. Isto rendeu 8 publicações sendo 2 eleitas como capa nas revistas "Advanced Theory and Simulation" e a conhecida PCCP.

Na sequência estão anexados a primeira página de cada artigo e as capas:

1. Artigo principal da tese: Comunicação da expansão do modelo e prova de conceito DOI: 10.1002/jcc.27534

Journal of Computational Chemistry

WILEY
COMPUTATIONAL
CHEMISTRY

RESEARCH ARTICLE OPEN ACCESS

Chemical Bond Overlap Descriptors From Multiconfiguration Wavefunctions

Carlos V. Santos Jr¹ | Eifi Kraka² | Renaldo T. Moura Jr^{2,3}

¹Department of Chemistry, Federal University of Paraíba, João Pessoa, Brazil | ²Department of Chemistry, Computational and Theoretical Chemistry Group (CATCO), Southern Methodist University, Dallas, Texas, USA | ³Department of Chemistry and Physics, Center of Agrarian Sciences, Federal University of Paraíba, Areia, Brazil

Correspondence: Renaldo T. Moura Jr (renaldo.mourajr@cca.ufpb.br)

Received: 29 September 2024 | Revised: 4 November 2024 | Accepted: 7 November 2024

Funding: This work was supported by Brazilian National Council for Scientific and Technological Development—CNPq, Grant numbers 406483/2023-0, and 310988/2023-3; Public Call n. 03 Produtividade em Pesquisa PROPEQ/PRPG/UFPB project number PVN13305-2020 and CAPES Demanda Social 88887.639768/2021-00 and the National Science Foundation (NSF), Grant CHE 2102461.

Keywords: LVM | MCSCF | overlap model | QTAIM

ABSTRACT

The chemical bond is a fundamental concept in chemistry, and various models and descriptors have evolved since the advent of quantum mechanics. This study extends the overlap density and its topological descriptors (OP/TOP) to multiconfigurational wavefunctions. We discuss a comparative analysis of OP/TOP descriptors using CASSCF and DCD-CAS(2) wavefunctions for a diverse range of molecular systems, including X–O bonds in X–OH (X=H, Li, Na, H₂B, H₂C, H₂N, HO, F) and Li–X' (X'=F, Cl, and Br). Results show that OP/TOP aligns with bonding models like the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and local vibrational modes theory, revealing insights such as overlap densities shifting towards the more electronegative atom in polar bonds. The Li–F dissociation profile using OP/TOP descriptors demonstrated sensitivity to ionic/neutral inversion during Li–F dissociation, highlighting their potential for elucidating complex bond phenomena and offering new avenues for understanding multiconfigurational chemical bond dynamics.

2. Avaliação da dependência dos descritores OP ao tipo de função de base e funcional DFT
DOI: 10.1021/acs.jpca.3c04504

THE JOURNAL OF
PHYSICAL
CHEMISTRY
A

pubs.acs.org/JPCA Article

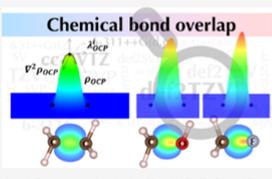
Decoding Chemical Bonds: Assessment of the Basis Set Effect on Overlap Electron Density Descriptors and Topological Properties in Comparison to QTAIM

Carlos V. Santos, Jr., Shirlene A. Monteiro, Amanda S. C. Soares, Isabeli C. A. Souto, and Renaldo T. Moura, Jr.*

Cite This: *J. Phys. Chem. A* 2023, 127, 7997–8014 [Read Online](#)

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: Quantum chemical bonding descriptors based on the total and overlap density can provide valuable information about chemical interactions in different systems. However, these descriptors can be sensitive to the basis set used. To address this, different numerical treatments of electron density have been proposed to reduce the basis set dependency. In this work, we introduce overlap properties (OPs) obtained through numerical treatment of the electron density and present the topology of overlap density (TOP) for the first time. We compare the basis set dependency of numerical OP and TOP descriptors with their quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) counterparts, considering the total electron density. Three single (C–C, C–O, and C–F) bonds in ethane, methanol, and fluoromethane and two double (C=C and C=O) bonds in ethene and formaldehyde were analyzed. Diatomic molecules Li–X with X = F, Cl, and Br were also analyzed. Eight parameters, including QTAIM descriptors and OP/TOP descriptors, are used to assess the basis dependency at the ω B97X-D level of theory using 28 basis sets from three classes: Pople, Ahlrichs, and Dunning. The study revealed that the topological overlap electron density properties exhibit comparatively lesser dependence on the basis set compared to their total electron density counterparts. Remarkably, these properties retain their chemical significance even with reduced basis set dependency. Similarly, numerical OP descriptors show less basis set dependency than their QTAIM counterparts. The excess of polarization functions increases charge concentration in the interatomic region and influences both QTAIM and OP descriptors. The basis sets Def2TZVP, 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ, and cc-pVQZ demonstrate reduced variability for the tested bond classes in this study, with particular emphasis on the triple- ζ quality Ahlrichs' basis set. We recommend against using basis sets with numerous polarization functions, such as augmented Dunning's and Ahlrichs' quadruple- ζ .



3. Aplicação do modelo de recobrimento ao estudo do efeito trans em complexos Pt(II).
Este artigo foi apa na ATS DOI: 10.1002/adts.202301148

RESEARCH ARTICLE

ADVANCED
THEORY AND
SIMULATIONS
www.advtheorysimul.com

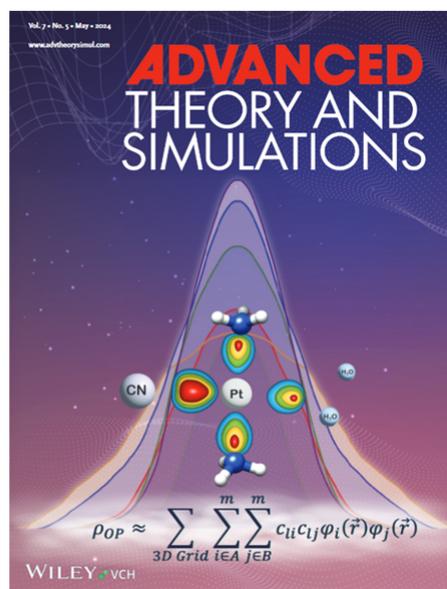
Exploring *Trans* Effect Concept in Pt(II) Complexes through the Quantum Theory of Atoms in Molecules and Chemical Bond Overlap Model Perspectives

Carlos V. Santos-Jr, Gabriela M. B. Da Silva, Roberta P. Dias,* Renaldo T. Moura Jr,* and Júlio C. S. Da Silva*

This study utilizes Density Functional Theory (DFT) alongside the Chemical Bond Overlap (OP) Model and Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) to reinterpret the well-established trans effect in square-planar Pt(II) complexes. Investigating ligand exchange mechanisms in *trans*-[Pt(NH₃)₂(H₂O)T] (T = F⁻, NH₃, Cl⁻, CH₃⁻, CO, CN⁻) via transition state localization and intrinsic reaction coordinate calculations, overlap descriptors (OP/TOP) such as density, repulsion, and polarizability are computed for Pt–T and Pt–L bonds for reactants and transition states. Through OP/TOP and QTAIM, key descriptors correlating are identified with the trans-directing effectiveness of ligands, revealing higher electron density donation and more electron-rich bonds in stronger trans-directing ligands. This combined methodology offers insights into ligand trans-directing character, enhancing understanding of their reactivity and bonding behavior.

1. Introduction

The ligand exchange reactions within square-planar Pt(II) compounds represent one of the most firmly established reaction mechanisms in inorganic chemistry. Aspects such as the stereochemistry of the resulting products and the reactivity of these complexes are commonly rationalized through the concepts of the *trans* influence and *trans* effect.^[1–3] The concept of *trans* influence, introduced by Pidcock and co-workers,^[1] refers to the ability of a type T ligand (often a spectator) to “weaken” the Metal-Ligand bond *trans* to it within a stable complex. The *trans* influence primarily pertains to thermodynamic properties and is typically evaluated by measuring the



4. Desenvolvimento de algoritmo de ajuste dos parâmetros α' e g_{fac} utilizados na descrição do ambiente químico de complexos contendo Ln DOI: 10.1016/j.omx.2023.100275



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Optical Materials: X

journal homepage: www.elsevier.com/locate/omx



Adaptive guided stochastic optimization: A novel approach for fitting the theoretical intensity parameters for lanthanide compounds

Carlos V. Santos-Jr.^a, Eduardo C. Aguiar^b, Albano N. Carneiro Neto^{c,*}, Renaldo T. Moura Jr.^{d,e,**}

^a Department of Chemistry Federal University of Paraíba, Joao Pessoa, PB 58051-970, Brazil
^b Academic Unity of Belo Jardim Federal Rural University of Pernambuco, Belo Jardim, PE 55156-580, Brazil
^c Phantom-g, Physics Department and CICECO - Aveiro Institute of Materials University of Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal
^d Computational and Theoretical Chemistry Group (CATCG) Department of Chemistry, Southern Methodist University, Dallas, TX 75275, USA
^e Department of Chemistry and Physics Center of Agrarian Sciences, Federal University of Paraíba, Areia, PB 58397-000, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
Lanthanide-based compounds
Judd-Ofelt theory
Charge factor
Ligand effective polarizability
Parameter fitting
Adaptive Guided Stochastic Optimization (AGSO)

ABSTRACT

In this study, we introduce a state-of-the-art approach to enhance the fitting accuracy of theoretical intensity parameters in lanthanide spectroscopy. Lanthanide-based compounds play a pivotal role in a wide range of applications due to their distinctive photophysical characteristics. Theoretical understanding and computational descriptions are essential for advancing these applications. The Judd-Ofelt theory stands as a fundamental stone, offering insights into the luminescence exhibited by lanthanide compounds. Our methodology addresses the procedure of fitting charge factors (σ in the Simple Overlap Model) and ligand effective polarizabilities (α' in the Bond Overlap Model), quantities used for the determination of the intensity parameters (Ω_λ). We propose Adaptive Guided Stochastic Optimization (AGSO), a method that employs randomized initial points within predefined bounds for each variable. By iteratively updating variable bounds based on population statistics, AGSO systematically minimizes the error function with respect to experimental data. Extensive tests were conducted comparing AGSO with the well-established simulated annealing (SA) method. Remarkably, AGSO consistently outperformed SA, demonstrating its efficacy in fitting intensity parameters for various lanthanide compounds. Through AGSO, we offer a robust and efficient tool for the accurate study of lanthanide-based compounds, with broad implications for diverse applications.

5. Aplicação do modelo de recobrimento ao estudo das ligações C-S e S-H em tiofenóis
DOI: 10.1007/s00894-024-05932-1

Journal of Molecular Modeling (2024) 30:139
<https://doi.org/10.1007/s00894-024-05932-1>

ORIGINAL PAPER



Bond analysis in *meta*- and *para*-substituted thiophenols: overlap descriptors, local mode analysis, and QTAIM

Willis G. Barbosa¹ · Carlos V. Santos-Jr.² · Rallton B. Andrade¹ · Juracy R. Lucena Jr¹ · Renaldo T. Moura Jr.^{3,4}

Received: 22 December 2023 / Accepted: 7 April 2024 / Published online: 19 April 2024
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2024

Abstract

Context This study delves into the chemical nuances of thiophenols and their derivatives through a comprehensive computational analysis, moving beyond traditional energetic perspectives such as bond dissociation enthalpy and S–H dissociation dynamics. By employing the overlap model along with its topological descriptors (OP/TOP), quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), and local vibrational mode (LVM) theories, the research provides a deeper understanding of S–H and C–S bonding scenarios in substituted thiophenols. The investigation follows the electron-donating capacity of S–H substituent variation with the nature and positioning of other ring substituents. Energy profile analyses indicate distinct stability differences in the *cis* and *trans* conformations of *meta*- and *para*-PhSH systems, influenced by the electron-donating strength of these substituents. The study also uncovers significant variations in S–H bond distances and descriptor values, particularly in *para*-substituted PhSH, reflecting the influence of electron-donating or withdrawing substituents. In contrast, alterations at the *meta*-position show minimal effects on C–S bond descriptors, while *para*-substitutions markedly influence C–S bond characteristics, demonstrating a clear correlation with the electron-donating or withdrawing capabilities of the substituents. This research sheds light on the intricate bond dynamics in aromatic systems with diverse substituents, highlighting the complex interaction between electronic effects and molecular conformation.

Methods The study employs the ω B97X-D/Def2TZVP level of theory for molecular geometries, ensuring accurate characterization of structures as true minima via analytical harmonic frequency determination. The electronic properties of S–H and C–S bonds in variously substituted thiophenols were analyzed using OP/TOP, QTAIM, and LVM methodologies. Computational processes, including conformational scans, geometry optimizations, and vibrational frequency calculations, were conducted using Gaussian 09, with ultra-fine integration grids and tight convergence criteria for the SCF procedure. Bond descriptors were computed utilizing ChemBOS, Multiwfn, and LModeA software, providing a robust and detailed examination of bond properties.

Keywords Thiophenols · Electron-donation effect · QTAIM · Local vibrational modes · Chemical bond overlap

6. Aplicação do modelo de recobrimento ao estudo das ligações C-S em flavonóides sulfatados como suporte a elucidação de espéctro de RMN DOI: 10.1016/j.phytol.2024.12.010

Contents lists available at ScienceDirect

Phytochemistry Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/phytol



Spectroscopic effects on natural occurring O-sulfated flavones from *Wissadula periplocifolia*

Yanna C.F. Teles^{a,b,c}, Paulo G. Pereira-Júnior^c, Carlos V. Santos-Jr^d,
Renaldo T. Moura Jr.^{a,c,d,e}, Maria de Fátima V. de Souza^{b,f}

^a Department of Chemistry and Physics, Center of Agrarian Sciences, Federal University of Paraíba, Areia, PB 58397-000, Brazil
^b Graduate Program in Development and Technological Innovation in Medicines, Federal University of Paraíba, João Pessoa, PB, Brazil
^c Graduate Program in Chemistry, State University of Paraíba, Campina Grande, PB 58429-500, Brazil
^d Graduate Program in Chemistry, Federal University of Paraíba, João Pessoa, PB 58051-970, Brazil
^e Computational and Theoretical Chemistry Group (CATCO), Department of Chemistry, Southern Methodist University, Dallas, TX 75275, USA
^f Department of Pharmaceutical Sciences, Federal University of Paraíba, Center of Health Sciences, João Pessoa, PB 58059-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Sulfated flavonoid
Wissadula periplocifolia Presl.
Telescutellarein
DFT

ABSTRACT

Natural occurring O-sulfated flavonoids have been reported from the plant specie *Wissadula periplocifolia* Presl. (Malvaceae). Sulfated flavonoids are considered uncommon flavonoid derivatives and the biological relevance of sulfation on specialized metabolites are still poorly understood. In the recent years, the interest on O-sulfated flavonoids has aroused since they have shown anticoagulant, larvicidal and antiproliferative potential. Due the low occurrence of O-sulfated flavonoids the literature is scarce regarding specific isolation, identification and spectroscopic data. In this approach, the complete NMR data of a new bi-O-sulfated flavone isolated from *W. periplocifolia* are presented. Additionally, based on the obtained experimental and theoretical NMR data, the spectroscopic effects caused by the O-sulfate groups in natural occurring falvones were evaluated in order to better understand the additional effects on multiple O-sulfated compounds. The identified substance was purified from arial parts of *W. periplocifolia* using Sephadex chromatographic column. The compound was identified by 1D and 2D NMR and HRMS as the unreported compound 4'-O-methyl-7,8-di-O-sulfate isoscutellarein (telescutellarein). The experimental NMR data was complemented by DFT calculations at the @B97X-D3/6e2P-TZVP level of theory. The theoretical NMR spectra were simulated using the GIAO approach, and the observed chemical shifts due to the two O-sulfate groups were analyzed using chemical bond descriptors (QTAIM and OP/ TOP) to study the bonds between the aromatic ring and their substituent groups. The anticipated electron-withdrawing and electron-donating effects of the O-sulfate and OH substituents on the aromatic ring were explored through a synergic experimental and theoretical analysis.

7. Aplicação do programa ChemBOS na obtenção das polarizabilidades efetiva do ligantes em complexos Ln. Este trabalho foi capa na PCCP. DOI: 10.1039/D4CP03677H

PCCP

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Check for updates

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2025, 27, 1794

Received 24th September 2024.
Accepted 8th November 2024
DOI: 10.1039/d4cp03677h
rsc.li/pccp

Theoretical insights into the vibrational spectra and chemical bonding of Ln(III) complexes with a tripodal N₄O₃ ligand along the lanthanide series†

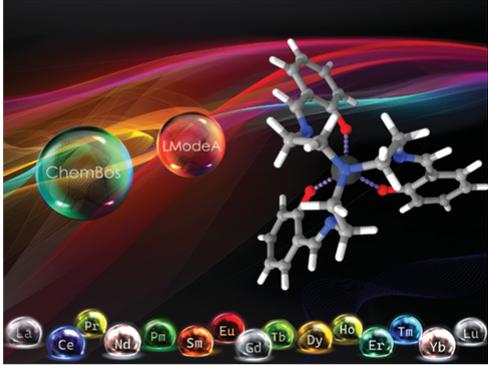
Francielle C. Machado,^a Mateus Quintano,^b Carlos V. Santos-Jr.,^c Albano N. Carneiro Neto,^d Elfi Kraka,^e Ricardo L. Longo^{*†} and Renaldo T. Moura Jr.^{*†}

This study provides new theoretical insights into the vibrational spectra of Ln(III) complexes, along the lanthanide series by utilizing the LModeAGen protocol and integrating cutting-edge topological ideas. It provides a quantitative interpretation of the vibrational spectra of [Ln(trensall)] complexes at the B3LYP/MWBn(Ln)/6-311++G** (n from 46 (La) to 60 (Lu)) level using the characterization of normal modes from the local vibrational mode theory. This involves decomposing normal vibrational modes related to the complex formation, distortions in the coordination sphere, and C–H vibrations into local mode contributions, offering particularly promising results aimed at the design of highly luminescent lanthanide complexes. This study also delivers key theoretical insights into the chemical bonding of the coordination sphere of [Ln(trensall)] by combining the local vibrational mode theory and the bond overlap model to achieve relationships between bond properties, including those of the Badger-type. Altogether, we present the theoretical framework necessary to quantitatively interpret the vibrational spectra of [Ln(trensall)] complexes along the lanthanide series and gain a better understanding of the lanthanide–ligand chemical bonds, thereby enhancing our understanding of their chemistry and guiding future design efforts.

PCCP
Physical Chemistry Chemical Physics
rsc.li/pccp

Volume 27
Number 4
28 January 2025
Pages 1793–2276

25
ANNIVERSARY



8. Introdução da metodologia de cálculo do α' e g_{fac} através dos programas ChemBOS e LModeA em complexos contendo Ln DOI: 10.1016/j.omx.2022.100216

Optical Materials: X 16 (2022) 100216

Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials: X

journal homepage: www.elsevier.com/locate/omx

Invited article

Featuring a new computational protocol for the estimation of intensity and overall quantum yield in lanthanide chelates with applications to Eu(III) mercapto-triazole Schiff base ligands

Renaldo T. Moura Jr. ^{a,b}, Mateus Quintano ^a, Carlos V. Santos-Jr ^c, Vinícius A.C.A. Albuquerque ^d, Eduardo C. Aguiar ^d, Elfi Kraka ^a, Albano N. Carneiro Neto ^{e,*}

^a Computational and Theoretical Chemistry Group (CATCO), Department of Chemistry, Southern Methodist University Dallas, TX 75275, USA
^b Department of Chemistry and Physics Center of Agrarian Sciences, Federal University of Paraíba, Areia, PB 58397-000, Brazil
^c Department of Chemistry, Federal University of Paraíba, João Pessoa, PB 58051-970, Brazil
^d Academic Unit of Belo Jardim, Federal Rural University of Pernambuco, Belo Jardim, PE 55156-580, Brazil
^e Phantom-g, Physics Department and CICECO - Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal

ARTICLE INFO

Keywords:
f-f intensity parameters
Overall quantum yield
Localized polarizability
Local vibrational mode theory
Eu(III) complexes
Schiff base ligands

ABSTRACT

Computational studies on luminescent properties of lanthanides chelates are important for the pre-synthetic design of new luminescent materials. However, the development of suited computational methods and protocols is still in its infancy. Here we present a new computational protocol for a systematic description and analysis of luminescent properties of Ln(III) chelates. The new methodologies herein presented are divided in three major categories: (1) Utilization of local vibrational mode theory for obtaining local Ln-ligand force constants; (2) Calculation of ligand effective polarizabilities through complex localized molecular orbitals; and (3) Extended formulation of excited state donor-acceptor R_d distances accounting for excited molecular orbitals weights. The protocol was applied to understand the underlying photophysical processes in two Eu(III) complexes with mercapto-triazole Schiff bases as main ligands, utilizing time-dependent density functional theory (ωB97X-D/MWBS2(Eu)/Def2-TZVP). The introduction of local force constants into lanthanide spectroscopy led to a unique explanation of the inverse relationship between the Ln-ligand strength and ligand effective polarizability. This new protocol will contribute to a better understanding of Ln-ligand bond properties, to more accurate results in terms of Judd-Olfelt intensity parameters and overall quantum yield, and will bridge the current gap between available theoretical results and experimental data.

Referências Bibliográficas

- [1] LEWIS, G. N. THE ATOM AND THE MOLECULE. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 38, n. 4, p. 762–785, 1916.
- [2] FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, v. 56, p. 340–343, 1939.
- [3] COULSON, C. A. The contributions of wave mechanics to chemistry. *J. Chem. Soc.*, p. 2069–2084, 1955.
- [4] PAULING, L. The nature of the chemical bond—1992. *J. Chem. Educ.*, v. 69, n. 7, p. 519, 1992.
- [5] MORSE, M. D. Thom H. Dunning, Jr. and Mark S. Gordon and Sotiris S. Xantheas. *J. Chem. Phys.*, v. 158, p. 130401–1–130401–6, 2023.
- [6] ZHAO, L.; PAN, S.; HOLZMANN, N.; SCHWERDTFEGGER, P.; FRENKING, G. Chemical Bonding and Bonding Models of Main-Group Compounds. *Chem. Rev.*, v. 119, p. 8781–8845, 2019.
- [7] LUO, Y.-R. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. Boca Raton, FL: Taylor and Francis, 2007.
- [8] KITAURA, K.; MOROKUMA, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 10, n. 2, p. 325–340, 1976.
- [9] MO, Y.; GAO, J.; PEYERIMHOFF, S. D. Energy decomposition analysis of intermolecular interactions using a block-localized wave function approach. *J. Chem. Phys.*, v. 112, n. 13, p. 5530–5538, 2000.

- [10] LEVINE, D. S.; HEAD-GORDON, M. Energy decomposition analysis of single bonds within Kohn-Sham density functional theory. *PNAS*, v. 114, n. 48, p. 12649–12656, 2017.
- [11] LEVINE, D. S.; HEAD-GORDON, M. Energy decomposition analysis of single bonds within Kohn-Sham density functional theory. *PNAS*, v. 114, n. 48, p. 12649–12656, 2017.
- [12] ZHAO, L.; HERMANN, M.; SCHWARZ, W. H. E.; FRENKING, G. The Lewis electron-pair bonding model: modern energy decomposition analysis. *Nat. Rev. Chem.*, v. 3, p. 49–62, 2019.
- [13] ANDRÉS, J.; AYERS, P. W.; BOTO, R. A.; CARBÓ-DORCA, R.; CHERMETTE, H.; CI-OSLOWSKI, J.; CONTRERAS-GARCÍA, J.; COOPER, D. L.; FRENKING, G.; GATTI, C.; HEIDAR-ZADEH, F.; JOUBERT, L.; MARTÍN PENDÁS, Á.; MATITO, E.; MAYER, I.; MISQUITTA, A. J.; MO, Y.; PILMÉ, J.; POPELIER, P. L. A.; RAHM, M.; RAMOS-CORDOBA, E.; SALVADOR, P.; SCHWARZ, W. H. E.; SHAHBAZIAN, S.; SILVI, B.; SOLÀ, M.; SZALEWICZ, K.; TOGNETTI, V.; WEINHOLD, F.; ZINS, É.-L. Nine questions on energy decomposition analysis. *J. Comput. Chem.*, v. 40, p. 2248–2283, 2019.
- [14] BICKELHAUPT, F. M.; HOUK, K. N. Analyzing Reaction Rates with the Distortion/Interaction-Activation Strain Model. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 56, n. 34, p. 10070–10086, July 2017.
- [15] CREMER, D.; KRAKA, E. From Molecular Vibrations to Bonding, Chemical Reactions, and Reaction Mechanism. *Curr. Org. Chem.*, v. 14, p. 1524–1560, 2010.
- [16] KALESCKY, R.; KRAKA, E.; CREMER, D. Are Carbon-Halogen Double and Triple Bonds Possible? *Int. J. Quantum Chem.*, v. 114, p. 1060–1072, 2014.
- [17] KALESCKY, R.; ZOU, W.; KRAKA, E.; CREMER, D. Quantitative Assessment of the Multiplicity of Carbon-Halogen Bonds: Carbenium and Halonium Ions with F, Cl, Br, and I. *J. Phys. Chem. A*, v. 118, p. 1948–1963, 2014.
- [18] OLIVEIRA, V.; KRAKA, E.; CREMER, D. Quantitative Assessment of Halogen Bonding Utilizing Vibrational Spectroscopy. *Inorg. Chem.*, v. 56, p. 488–502, 2016.
- [19] SETIAWAN, D.; SETHIO, D.; CREMER, D.; KRAKA, E. From Strong to Weak NF Bonds: On the Design of a New Class of Fluorinating Agents. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 20, p. 23913–23927, 2018.

- [20] SETHIO, D.; OLIVEIRA, V.; KRAKA, E. Quantitative Assessment of Tetrel Bonding Utilizing Vibrational Spectroscopy. *Molecules*, v. 23, p. 2763–1–2763–21, 2018.
- [21] BADER, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.*, v. 91, n. 5, p. 893–928, 1991.
- [22] BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry)*. Clarendon Press, 1994.
- [23] POPELIER, P. L. *Atoms in Molecules: An Introduction*. Prentice Hall, 2000.
- [24] BADER, R. F. W. A bond path: A universal indicator of bonded interactions. *J. Phys. Chem. A*, v. 102, n. 37, p. 7314–7323, 1998.
- [25] SAVIN, A.; NESPER, R.; WENGERT, S.; FÄSSLER, T. F. ELF: The Electron Localization Function. *Angew. Chem.*, v. 36, n. 17, p. 1808–1832, 1997.
- [26] ROBINSON, P. J.; ALEXANDROVA, A. N. Assessing the Bonding Properties of Individual Molecular Orbitals. *J. Phys. Chem. A*, v. 119, p. 12862–12867, 2015.
- [27] WEINHOLD, F.; LANDIS, C.; GLENDENING, E. What is NBO analysis and how is it useful? *Int. Rev. Phys. Chem.*, v. 35, n. 3, p. 399–440, 2016.
- [28] STEWART, J. J. P. An examination of the nature of localized molecular orbitals and their value in understanding various phenomena that occur in organic chemistry. *J. Mol. Model.*, v. 25, n. 1, Dec. 2018.
- [29] KRAKA, E.; QUINTANO, M.; La Force, H. W.; ANTONIO, J. J.; FREINDORF, M. The Local Vibrational Mode Theory and Its Place in the Vibrational Spectroscopy Arena. *J. Phys. Chem. A*, v. 126, p. 8781–8798, 2022.
- [30] KRAKA, E.; ZOU, W.; TAO, Y. Decoding chemical information from vibrational spectroscopy data: Local vibrational mode theory. *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, v. 10, p. 1480, 2020.
- [31] Moura Jr., R. T.; QUINTANO, M.; SANTOS-JR, C. V.; ALBUQUERQUE, V. A.; AGUIAR, E. C.; KRAKA, E.; Carneiro Neto, A. N. Featuring a new computational protocol for the estimation of intensity and overall quantum yield in lanthanide chelates with applications to Eu(III) mercapto-triazole Schiff base ligands. *Optical Materials: X*, v. 16, p. 100216–1–100216–15, 2022.

- [32] Moura, Jr., R. T.; QUINTANO, M.; ANTONIO, J. J.; FREINDORF, M.; KRAKA, E. Automatic Generation of Local Vibrational Mode Parameters: From Small to Large Molecules and QM/MM Systems. *J. Phys. Chem. A*, v. 126, p. 9313–9331, 2022.
- [33] QUINTANO, M.; Moura Jr., R. T.; KRAKA, E. The pK_a rule in light of local mode force constants. *Chem. Phys. Lett.*, v. 826, p. 140654–1–140654–7, 2023.
- [34] BODO, F.; ERBA, A.; KRAKA, E.; Moura Jr., R. T. Chemical bonding in uranium-based materials: A local vibrational mode case study of cs_2 and ucl_4 crystals. *Journal of Computational Chemistry*, v. n/a, n. n/a, 2024.
- [35] QUINTANO, M.; Moura Jr., R. T.; KRAKA, E. Exploring jahn-teller distortions: a local vibrational mode perspective. *Journal of Molecular Modeling*, v. 30, n. 4, p. 102, 2024.
- [36] Moura Jr., R. T.; NETO, A. N. C.; MALTA, O. L.; LONGO, R. L. Overlap properties of chemical bonds in generic systems including unusual bonding situations. *J. Mol. Model.*, v. 26, n. 11, 2020.
- [37] MALTA, O.; BATISTA, H.; CARLOS, L. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. *Chem. Phys.*, v. 282, n. 1, p. 21–30, 2002.
- [38] SANTOS, C. V.; MONTEIRO, S. A.; SOARES, A. S. C.; SOUTO, I. C. A.; Moura Jr., R. T. Decoding Chemical Bonds: Assessment of the Basis Set Effect on Overlap Electron Density Descriptors and Topological Properties in Comparison to QTAIM. *J. Phys. Chem. A*, v. 127, n. 38, p. 7997–8014, Sept. 2023.
- [39] CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. *Chem. Phys. Lett.*, v. 415, p. 238–242, 2005.
- [40] 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.*, v. 21, n. 3, p. 476–480, 2010.
- [41] 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.*, v. 17, p. 7731–7742, 2015.

- [42] SANTOS-JR, C. V.; DE SOUZA, M. A. F.; KRAKA, E.; Moura Jr., R. T. Analysis of spectator chemical bonds in SN2@C and @Si reaction mechanisms in the gas phase. *Chem. Phys. Lett.*, v. 787, p. 139282, Jan. 2022.
- [43] 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 Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *J. Lumin.*, v. 170, p. 420–430, 2016.
- [44] NETO, A. N. C.; Moura Jr., R. T.; AGUIAR, E. C.; SANTOS, C. V.; DE MEDEIROS, M. A. Theoretical study of geometric and spectroscopic properties of Eu(III) complexes with Ruhemann's Purple ligands. *J. Lumin.*, v. 201, p. 451–459, 2018.
- [45] CARNEIRO NETO, A. N.; Moura Jr., R. 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). *Chem. Phys. Lett.*, v. 757, p. 137884, 2020.
- [46] SANTOS-JR, C. V.; DA SILVA, G. M. B.; DIAS, R. P.; Moura Jr., R. T.; DA SILVA, J. C. S. 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. n/a, n. n/a, p. 2301148, 2024.
- [47] 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.*, v. 111, n. 7-8, p. 1626–1638, 2011.
- [48] Moura Jr., R. T.; OLIVEIRA, J. A.; SANTOS, I. A.; DE LIMA, E. M.; CARLOS, L. D.; AGUIAR, E. C.; NETO, A. N. C. Theoretical Evidence of the Singlet Predominance in the Intramolecular Energy Transfer in Ruhemann's Purple Tb(III) Complexes. *Adv. Theory Simul.*, v. 4, n. 3, p. 2000304, 2021.
- [49] Moura Jr., R. T.; NETO, A. N. C.; AGUIAR, E. C.; SANTOS-JR., C. V.; DE LIMA, E. M.; FAUSTINO, W. M.; TEOTONIO, E. E.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C.; FERREIRA, R. A.; CARLOS, L. D.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. (INVITED) JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. *Opt. Mater.: X*, v. 11, p. 100080, 2021.
- [50] Moura Jr., R. T.; QUINTANO, M.; SANTOS-JR, C. V.; ALBUQUERQUE, V. A.; AGUIAR, E. C.; KRAKA, E.; CARNEIRO NETO, A. N. Featuring a new computational protocol for the estimation of intensity and overall quantum yield in lanthanide chelates with

- applications to Eu(III) mercapto-triazole Schiff base ligands. *Opt. Mater.: X*, v. 16, p. 100216, 2022.
- [51] BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *J. Chem. Phys.*, v. 140, n. 18, p. 18A301, 04 2014.
- [52] ROOS, B. O. *The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations*. John Wiley & Sons, Ltd, 1987. p. 399–445.
- [53] ANDERSSON, K.; MALMQVIST, P. A.; ROOS, B. O.; SADLEJ, A. J.; WOLINSKI, K. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *J. Chem. Phys.*, v. 94, n. 14, p. 5483–5488, 1990.
- [54] ANDERSSON, K.; MALMQVIST, P.-Å.; ROOS, B. O. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *J. Chem. Phys.*, v. 96, n. 2, p. 1218–1226, 1992.
- [55] ANGELI, C.; CIMIRAGLIA, R.; EVANGELISTI, S.; LEININGER, T.; MALRIEU, J.-P. Introduction of n -electron valence states for multireference perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, v. 114, n. 23, p. 10252–10264, 2001.
- [56] MCWEENY, R.; SUTCLIFFE, B. *Methods of molecular quantum mechanics*. Pure and Applied Mathematics. Academic Press, 1969.
- [57] LISCHKA, H.; MÜLLER, T.; SZALAY, P. G.; SHAVITT, I.; PITZER, R. M.; SHEPARD, R. Columbus—a program system for advanced multireference theory calculations. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci*, v. 1, n. 2, p. 191–199, Jan. 2011.
- [58] LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. 7. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson, Feb. 2013.
- [59] JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. Wiley, 2007.
- [60] CRAMER, C. J. *Essentials of computational chemistry*. 2. ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, Sept. 2004.
- [61] SZABO, A.; SZABÓ, A.; OSTLUND, N. *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Macmillan, 1982.
- [62] SLATER, J. C. A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review*, New York, v. 81, n. 3, p. 385–390, Feb. 1951.

- [63] CREMER, D.; KRAKA, E. Chemical Bonds without Bonding Electron Density? Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? *Angew. Chem.*, v. 23, n. 8, p. 627–628, 1984.
- [64] DOMAGAŁA, M.; JABŁOŃSKI, M.; DUBIS, A. T.; ZABEL, M.; PFITZNER, A.; PALUSIAK, M. Testing of Exchange-Correlation Functionals of DFT for a Reliable Description of the Electron Density Distribution in Organic Molecules. *Int. J. Mol. Sci.*, v. 23, n. 23, p. 14719, 2022.
- [65] BÜYÜKMUMCU, Z.; SELAMPINAR, F. Revisiting UF_6 , NpF_6 , and PuF_6 for bonding and molecular surface analysis within density functional theory: Comparative study at the different theory levels with the same basis set. *Polyhedron*, v. 209, p. 115452, 2021.
- [66] BRÉMOND, É.; TOGNETTI, V.; CHERMETTE, H.; SANCHO-GARCÍA, J. C.; JOUBERT, L.; ADAMO, C. Electronic Energy and Local Property Errors at QTAIM Critical Points while Climbing Perdew's Ladder of Density-Functional Approximations. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 18, n. 1, p. 293–308, 2021.
- [67] LEFRANCOIS-GAGNON, K. M.; MAWHINNEY, R. C. Toward universal substituent constants: Model chemistry sensitivity of descriptors from the quantum theory of atoms in molecules. *J. Comput. Chem.*, v. 41, n. 29, p. 2485–2503, 2020.
- [68] HAYASHI, S.; NISHIDE, T.; UEDA, K.; HAYAMA, K.; NAKANISHI, W. Effects from Basis Sets and Levels of Calculations on the Nature of Interactions Predicted by QTAIM Dual Functional Analysis with QTAIM Functions. *ChemistrySelect*, v. 4, n. 20, p. 6198—6208, 2019.
- [69] MEDVEDEV, M. G.; BUSHMARINOV, I. S.; SUN, J.; PERDEW, J. P.; LYSSENKO, K. A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science*, Washington, v. 355, n. 6320, p. 49–52, 2017.
- [70] BANKIEWICZ, B.; PALUSIAK, M. The shape of the halogen atom-anisotropy of electron distribution and its dependence on basis set and method used. *Struct. Chem.*, v. 24, n. 4, p. 1297–1306, 2012.
- [71] TOGNETTI, V.; JOUBERT, L. On the Influence of Density Functional Approximations on Some Local Bader's Atoms-in-Molecules Properties. *J. Phys. Chem. A.*, v. 115, n. 21, p. 5505—5515, 2011.

- [72] JABŁOŃSKI, M.; PALUSIAK, M. Basis Set and Method Dependence in Quantum Theory of Atoms in Molecules Calculations for Covalent Bonds. *J. Phys. Chem. A.*, v. 114, n. 47, p. 12498–12505, 2010.
- [73] JABŁOŃSKI, M.; PALUSIAK, M. Basis Set and Method Dependence in Atoms in Molecules Calculations. *J. Phys. Chem. A.*, v. 114, n. 5, p. 2240–2244, 2010.
- [74] MATTA, C. F. How dependent are molecular and atomic properties on the electronic structure method? Comparison of Hartree-Fock, DFT, and MP2 on a biologically relevant set of molecules. *J. Comput. Chem.*, v. 31, p. 1297–1311, 2009.
- [75] DEVEREUX, M.; POPELIER, P. L. A.; MCLAY, I. M. Toward an ab initio fragment database for bioisosterism: Dependence of QCT properties on level of theory, conformation, and chemical environment. *J. Comput. Chem.*, v. 30, n. 8, p. 1300–1318, 2009.
- [76] SHEPHARD, J. J.; BERRYMAN, V. E. J.; OCHIALI, T.; WALTER, O.; PRICE, A. N.; WARREN, M. R.; ARNOLD, P. L.; KALTSOYANNIS, N.; PARSONS, S. Covalent bond shortening and distortion induced by pressurization of thorium, uranium, and neptunium tetrakis aryloxides. *Nat. Commun.*, v. 13, n. 1, p. 1–7, 2022.
- [77] GHAFFARI, F.; KHORSANDI, M.; SHEKAARI, H. Liquid–liquid equilibrium measurements and computational study of salt–polymer aqueous two phase system for extraction of analgesic drugs. *Sci. Rep.*, v. 12, p. 1–11, 2022.
- [78] FERCHICHI, A.; MAKHLOUF, J.; BAKRI, Y. E.; SARAVANAN, K. Self-assembly of new cobalt complexes based on $[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, synthesis, empirical, antioxidant activity, and quantum theory investigations. *Sci. Rep.*, v. 12, p. 1–18, 2022.
- [79] KALITA, A. J.; SARMAH, K.; YASHMIN, F.; BORAH, R. R.; BARUAH, I.; DEKA, R. P.; GUHA, A. K. σ -Aromaticity in planar pentacoordinate aluminium and gallium clusters. *Sci. Rep.*, v. 12, p. 1–8, 2022.
- [80] LOVEDAY, O.; ECHEVERRÍA, J. Methyl groups as widespread Lewis bases in noncovalent interactions. *Nat. Commun.*, v. 12, n. 1, p. 1–9, 2021.
- [81] LAIOLO, J.; LANZA, P. A.; PARRAVICINI, O.; BARBIERI, C.; INSUASTY, D.; COBO, J.; VERA, D. M. A.; ENRIZ, R. D.; CARPINELLA, M. C. Structure activity relationships and the binding mode of quinolinone-pyrimidine hybrids as reversal agents of multidrug resistance mediated by P-gp. *Sci. Rep.*, v. 11, p. 1–18, 2021.

- [82] MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu^{3+} system. A simple overlap model. *Chem. Phys. Lett.*, v. 88, p. 353–356, 1982.
- [83] MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chem. Phys. Lett.*, v. 87, p. 27–29, 1982.
- [84] RODRIGO Q. ALBUQUERQUE, GERD B. ROCHA, O. L. M.; PORCHER, P. On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds. *Chem. Phys. Lett.*, v. 331, p. 519–525, 2000.
- [85] MALTA, O. Theory of absorption and Raman scattering by the overlap region in a chemical bond. *Chem. Phys. Lett.*, v. 408, n. 4-6, p. 192–196, 2005.
- [86] 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.*, v. 21, n. 3, p. 476–480, 2010.
- [87] 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.*, v. 111, n. 7-8, p. 1626–1638, 2011.
- [88] 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.*, v. 17, p. 7731–7742, 2015.
- [89] Moura Jr., R. T.; Carneiro Neto, A. N.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *J. Lumin.*, v. 170, p. 420–430, 2016.
- [90] MOURA JR., R. T.; NETO, A. N. C.; MALTA, O. L.; LONGO, R. L. Overlap properties of chemical bonds in generic systems including unusual bonding situations. *J. Mol. Model.*, v. 26, n. 11, p. 1–18, 2020.
- [91] CARNEIRO NETO, A. N.; MOURA JR., R. 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). *Chem. Phys. Lett.*, v. 757, p. 137884, 2020.

- [92] CHO, U.; CHEN, J. K. Lanthanide-Based Optical Probes of Biological Systems. *Cell Chem. Biol.*, v. 27, p. 921–936, 2020.
- [93] PIPEK, J.; MEZEY, P. G. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. *J. Chem. Phys.*, v. 90, p. 4916–4926, 1989.
- [94] LEHTOLA, S.; JÓNSSON, H. Pipek-Mezey Orbital Localization Using Various Partial Charge Estimates. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 10, n. 2, p. 642–649, 2014.
- [95] SANTOS-JR, C. V.; DE SOUZA, M. A. F.; KRAKA, E.; MOURA JR., R. T. Analysis of spectator chemical bonds in SN2@C and @Si reaction mechanisms in the gas phase. *Chem. Phys. Lett.*, v. 787, p. 139282, 2022.
- [96] ELKING, D. M.; PERERA, L.; PEDERSEN, L. G. HPAM: Hirshfeld partitioned atomic multipoles. *Comput Phys Commun*, v. 183, n. 2, p. 390–397, 2012.
- [97] SILVA, R. A. L.; MACHADO, D. F. S.; OLIVEIRA, H. C. B. D.; RIBEIRO, L.; DEMÉTRIO, A.; FILHO, S. Theoretical study of the interaction of fullerenes with the emerging contaminant carbamazepine for detection in aqueous environments. *Sci. Rep.*, v. 12, p. 1–11, 2022.
- [98] BERISHA, A. Unraveling the electronic influence and nature of covalent bonding of aryl and alkyl radicals on the B₁₂N₁₂ nanocage cluster. *Sci. Rep.*, v. 13, p. 1–11, 2023.
- [99] BASRI, R.; AHMED, N.; KHALID, M.; KHAN, M. U.; ABDULLAH, M.; SYED, A.; ELGORBAN, A. M.; REJAIE, S. S. A.; ALBERT, A.; BRAGA, C.; SHAFIQ, Z. Quinoline based thiosemicarbazones as colorimetric chemosensors for fluoride and cyanide ions and DFT studies. *Sci. Rep.*, v. 12, p. 1–19, 2022.
- [100] MOURA JR., R. T.; OLIVEIRA, J. A.; SANTOS, I. A.; DE LIMA, E. M.; CARLOS, L. D.; AGUIAR, E. C.; NETO, A. N. C. Theoretical Evidence of the Singlet Predominance in the Intramolecular Energy Transfer in Ruhemann’s Purple Tb(III) Complexes. *Adv. Theory Simul.*, v. 4, n. 3, p. 2000304, 2021.
- [101] MOURA JR., R. T.; NETO, A. N. C.; AGUIAR, E. C.; SANTOS-JR., C. V.; DE LIMA, E. M.; FAUSTINO, W. M.; TEOTONIO, E. E.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C.; FERREIRA, R. A.; CARLOS, L. D.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. (INVITED) JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. *Opt. Mater.: X*, v. 11, p. 100080, 2021.

- [102] MOURA JR., R. T.; QUINTANO, M.; SANTOS-JR, C. V.; ALBUQUERQUE, V. A.; AGUIAR, E. C.; KRAKA, E.; CARNEIRO NETO, A. N. Featuring a new computational protocol for the estimation of intensity and overall quantum yield in lanthanide chelates with applications to Eu(III) mercapto-triazole Schiff base ligands. *Opt. Mater.:* X, v. 16, p. 100216, 2022.
- [103] TEODORO, T. Q.; LUIZ, R.; HAIDUKE, A. Atomic charge and atomic dipole fluxes during stretching displacements in small molecules. *Comput Theor Chem*, v. 1005, p. 58–67, 2013.
- [104] LOUIS, H.; IKENYIRIMBA, O. J.; UNIMUKE, T. O.; MATHIAS, G. E.; GBER, T. E.; ADEYINKA, A. S. Electrocatalytic activity of metal encapsulated, doped, and engineered fullerene-based nanostructured materials towards hydrogen evolution reaction. *Sci. Rep.*, v. 12, p. 1–21, 2022.
- [105] SANTOS-JR., C. V.; LIMA, E. M.; MOURA JR., R. T. Numerical integration of overlap electron densities: Parallelization strategies for a good load balancing using OpenMP. *Comput Theor Chem*, v. 1206, p. 113457, 2021.
- [106] BREHM, M.; THOMAS, M. Optimized Atomic Partial Charges and Radii Defined by Radical Voronoi Tessellation of Bulk Phase Simulations. *Molecules*, v. 26, n. 7, p. 1875, 2021.
- [107] WILSON, E. B.; DECIUS, J. C.; CROSS, P. C. M. *Molecular vibrations. the theory of infrared and raman vibrational spectra*. New York: McGraw-Hill, 1955.
- [108] WILSON, E. B. Some Mathematical Methods for the Study of Molecular Vibrations. *J. Chem. Phys.*, v. 9, p. 76–84, 1941.
- [109] KONKOLI, Z.; CREMER, D. A New Way of Analyzing Vibrational Spectra. I. Derivation of Adiabatic Internal Modes. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 67, p. 1–9, 1998.
- [110] KONKOLI, Z.; LARSSON, J. A.; CREMER, D. A New Way of Analyzing Vibrational Spectra. II. Comparison of Internal Mode Frequencies. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 67, p. 11–27, 1998.
- [111] MARTIN, F.; ZIPSE, H. Charge distribution in the water molecule? a comparison of methods. *J. Comput. Chem.*, v. 26, n. 1, p. 97–105, 2004.
- [112] WIBERG, K. B.; RABLEN, P. R. Atomic charges. *LOC*, v. 83, n. 24, p. 15463–15469, 2018.

- [113] JABŁOŃSKI, M.; KRYGOWSKI, T. M. Study of the influence of intermolecular interaction on classical and reverse substituent effects in para-substituted phenylboranes. *NJC*, v. 44, n. 23, p. 9656–9670, 2020.
- [114] ZUBAREV, D. Y.; BOLDYREV, A. I. Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 10, n. 34, p. 5207, 2008.
- [115] ZHU, T.; DE SILVA, P.; VOORHIS, T. V. Self-attractive hartree decomposition: Partitioning electron density into smooth localized fragments. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 14, n. 1, p. 92–103, 2017.
- [116] ZHU, T.; DE SILVA, P.; VOORHIS, T. V. Implementation of the many-pair expansion for systematically improving density functional calculations of molecules. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 15, n. 2, p. 1089–1101, 2019.
- [117] STEPHENS, M. E.; KAPUY, E.; KOZMUTZA, C. The spatial distribution of localized molecular orbital densities. *Theor. Chem. Acc.*, v. 45, n. 2, p. 111–120, 1977.
- [118] LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.*, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2011.
- [119] BECKE, A. D. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 88, p. 2547–2553, 1988.
- [120] HELGAKER, T.; JØRGENSEN, P.; OLSEN, J. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons, Ltd, 2000. Cap. Spin in Second Quantization, p. 34–79.
- [121] FRADERA, X.; AUSTEN, M. A.; BADER, R. F. W. The lewis model and beyond. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, n. 2, p. 304–314, 1999.
- [122] SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, v. 34, p. 1293–1322, 1929.
- [123] CONDON, E. U. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, v. 36, p. 1121–1133, 1930.
- [124] SANTOS-JR., C. V.; LIMA, E. M.; Moura Jr., R. T. Numerical integration of overlap electron densities: Parallelization strategies for a good load balancing using OpenMP. *Comput Theor Chem*, v. 1206, p. 113457, 2021.

- [125] FUGEL, M.; BECKMANN, J.; JAYATILAKA, D.; GIBBS, G. V.; GRABOWSKY, S. A Variety of Bond Analysis Methods, One Answer? An Investigation of the Element-Oxygen Bond of Hydroxides H_nXOH . *Eur. J. Chem.*, v. 24, n. 23, p. 6248–6261, 2018.
- [126] RIPLINGER, C.; PINSKI, P.; BECKER, U.; VALEEV, E. F.; NEESE, F. Sparse maps—A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. II. Linear scaling domain based pair natural orbital coupled cluster theory. *J. Chem. Phys.*, v. 144, n. 2, 2016.
- [127] RIPLINGER, C.; NEESE, F. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method. *J. Chem. Phys.*, v. 138, n. 3, 2013.
- [128] RIPLINGER, C.; SANDHOEFER, B.; HANSEN, A.; NEESE, F. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. *J. Chem. Phys.*, v. 139, n. 13, 2013.
- [129] RAPPOPORT, D.; FURCHE, F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. *J. Chem. Phys.*, v. 133, n. 13, 2010.
- [130] WEIGEND, F.; FURCHE, F.; AHLRICHS, R. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms h–kr. *J. Chem. Phys.*, v. 119, n. 24, p. 12753–12762, 2003.
- [131] WEIGEND, F.; KÖHN, A.; HÄTTIG, C. Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations. *J. Comput. Chem.*, v. 116, n. 8, p. 3175–3183, 2002.
- [132] GORDON, M. S.; SCHMIDT, M. W.; CHABAN, G. M.; GLAESEMANN, K. R.; STEVENS, W. J.; GONZALEZ, C. A natural orbital diagnostic for multiconfigurational character in correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, v. 110, n. 9, p. 4199–4207, 1999.
- [133] NEESE, F. The ORCA program system. *Comput. Mol. Sci.*, v. 2, n. 1, p. 73–78, June 2011.
- [134] ZOU, W.; NORI-SHARGH, D.; BOGGS, J. E. On the Covalent Character of Rare Gas Bonding Interactions: A New Kind of Weak Interaction. *J. Phys. Chem. A*, v. 117, n. 1, p. 207–212, 2012.
- [135] LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.*, v. 33, p. 580–592, 2012.

- [136] ZOU, W.; Moura Jr., R.; QUINTANO, M.; BODO, F.; Santos-Jr., C. V.; TAO, Y.; FREINDORF, M.; MAKOŚ, M. Z.; VERMA, N.; CREMER, D.; KRAKA, E. LModeA2024. Computational and Theoretical Chemistry Group (CATCO), Southern Methodist University: Dallas, TX, USA, 2024.
- [137] BLOKKER, E.; SUN, X.; POATER, J.; SCHUUR, J. M.; HAMLIN, T. A.; BICKELHAUPT, F. M. The Chemical Bond: When Atom Size Instead of Electronegativity Difference Determines Trend in Bond Strength. *Chem. Eur. J.*, v. 27, n. 63, p. 15616–15622, 2021.
- [138] VERMEEREN, P.; VAN DER LUBBE, S. C. C.; FONSECA GUERRA, C.; BICKELHAUPT, F. M.; HAMLIN, T. A. Understanding chemical reactivity using the activation strain model. *Nat. Protoc.*, v. 15, n. 2, p. 649–667, 2020.
- [139] BRORSEN, K. R.; YANG, Y.; PAK, M. V.; HAMMES-SCHIFFER, S. Is the Accuracy of Density Functional Theory for Atomization Energies and Densities in Bonding Regions Correlated? *J. Phys. Chem.*, v. 8, n. 9, p. 2076–2081, 2017.
- [140] PEDERSEN, J.; MIKKELSEN, K. V. A benchmark study of aromaticity indexes for benzene, pyridine and the diazines-I. Ground state aromaticity. *RSC Adv.*, v. 12, n. 5, p. 2830–2842, 2022.
- [141] OLIVEIRA, V. P.; KRAKA, E.; MACHADO, F. B. C. Pushing 3c–4e Bonds to the Limit: A Coupled Cluster Study of Stepwise Fluorination of First-Row Atoms. *Inorganic Chemistry*, v. 58, n. 21, p. 14777–14789, 2019.
- [142] PAKIARI, A.; ESKANDARI, K. Closed shell oxygen–oxygen bonding interaction based on electron density analysis. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 806, n. 1-3, p. 1–7, 2007.
- [143] LOVE, I. Polar Covalent Bonds: An AIM Analysis of S, O Bonds. *J. Phys. Chem*, v. 113, n. 11, p. 2640–2646, 2009.
- [144] FARFÁN, P.; GÓMEZ, S.; RESTREPO, A. Dissection of the Mechanism of the Wittig Reaction. *JOC*, v. 84, n. 22, p. 14644–14658, 2019.
- [145] NOTTOLI, T.; GAUSS, J.; LIPPARINI, F. Second-order CASSCF algorithm with the cholesky decomposition of the two-electron integrals. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 17, n. 11, p. 6819–6831, 2021.

- [146] KLEIN, S.; KOCHANOSKI, E.; STRICH, A.; SADLEJ, A. J. Electric properties of the water molecule in 1a1, 1b1, and 3b1 electronic states: Refined casscf and caspt2 calculations. *Theor. Chim. Acta*, v. 94, n. 2, p. 75–91, August 1, 1996 1996.
- [147] III, R. D. J. Nist computational chemistry comparison and benchmark database nist standard reference database number 101 release 22, may 2022, 2022.
- [148] PATHAK, S.; LANG, L.; NEESE, F. A dynamic correlation dressed complete active space method: Theory, implementation, and preliminary applications. *J. Chem. Phys.*, v. 147, n. 23, p. 234109, 2017.
- [149] SANTOS-JR., C. V.; AGUIAR, E. C.; Carneiro Neto, A. N.; Moura Jr., R. T. Adaptive guided stochastic optimization: A novel approach for fitting the theoretical intensity parameters for lanthanide compounds. *Optical Materials: X*, v. 20, p. 100275, 2023.
- [150] BARBOSA, W. G.; SANTOS-JR., C. V.; ANDRADE, R. B.; Lucena Jr, J. R.; Moura Jr., R. T. Bond analysis in meta- and para-substituted thiophenols: overlap descriptors, local mode analysis, and qtaim. *Journal of Molecular Modeling*, v. 30, n. 5, p. 139, 2024.
- [151] KRAKA, E.; HE, Y.; CREMER, D. Quantum Chemical Descriptions of FOOF: The Unsolved Problem of Predicting Its Equilibrium Geometry. *J. Phys. Chem. A*, v. 105, p. 3269–3276, 2001.
- [152] SHAIK, S.; DANOVICH, D.; SILVI, B.; LAUVERGNAT, D. L.; HIBERTY, P. C. Charge-shift bonding—a class of electron-pair bonds that emerges from valence bond theory and is supported by the electron localization function approach. *Chem. Eur. J.*, v. 11, n. 21, p. 6358–6371, 2005.
- [153] BENT, H. A. An appraisal of valence-bond structures and hybridization in compounds of the first-row elements. *Chem. Rev.*, v. 61, n. 3, p. 275–311, 1961.
- [154] ALABUGIN, I. V.; BRESCH, S.; MANOHARAN, M. Hybridization trends for main group elements and expanding the bent’s rule beyond carbon: More than electronegativity. *J. Phys. Chem. A*, v. 118, n. 20, p. 3663–3677, 2014.
- [155] J. BRIDGEMAN, A.; ROTHERY, J. Bonding in mixed halogen and hydrogen peroxides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 4077–4082, 1999.

- [156] SIVALINGAM, K.; KRUPICKA, M.; AUER, A. A.; NEESE, F. Comparison of fully internally and strongly contracted multireference configuration interaction procedures. *J. Chem. Phys.*, v. 145, n. 5, p. 054104, 2016.
- [157] BAUSCHLICHER, CHARLES W., J.; LANGHOFF, S. R. Full configuration-interaction study of the ionic–neutral curve crossing in LiF. *J. Chem. Phys.*, v. 89, n. 7, p. 4246–4254, 1988.
- [158] O’CONNELL-DANES, J. G.; NGWENYA, B. T.; MORRISON, C. A.; LOVE, J. B. Selective separation of light rare-earth elements by supramolecular encapsulation and precipitation. *Nat. Commun*, v. 13, n. 1, p. 1–7, 2022.