

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
DAVID WILIAN OLIVEIRA DE SOUSA

ESTUDO DA NATUREZA DA LIGAÇÃO QUÍMICA NA MOLÉCULA
DE C_2 :
O ENIGMA DA 4ª LIGAÇÃO

RIO DE JANEIRO
2014

David Wilian Oliveira de Sousa

TÍTULO: Estudo da Natureza da Ligação Química na Molécula de C₂: o Enigma da 4ª Ligação.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Marco Antonio Chaer do Nascimento

Rio de Janeiro
2014

Agradecimentos

A Deus, a quem dedico o meu estudo da natureza e seus fenômenos.

Ao meu orientador, o professor Marco Antonio Chaer Nascimento, por quem cultivo uma grande admiração e sempre foi muito bom comigo, desde as aulas de Introdução à Química Quântica da graduação, e por ter me proporcionado a oportunidade de participar deste estudo sobre a teoria da ligação química, assunto este que me fascina bastante.

Ao Felipe Fantuzzi, do Laboratório de Química Teórica e Modelagem Molecular, por ter praticamente me co-orientado neste trabalho, mesmo com as suas ocupações de doutorando, e por compartilhar o interesse no assunto.

A André Gustavo Horta Barbosa, Thiago Messias Cardozo, Gabriel do Nascimento Freitas e Felipe Fantuzzi (mais uma vez), que indiretamente me co-orientaram também, através da leitura de seus trabalhos de mestrado e doutorado dentro da teoria da ligação química.

De forma geral a todos os professores que contribuíram e me incentivaram a buscar a área científica, desde o ensino técnico à graduação. Em especial, aos professores Oswaldo Esteves Barcia e Márcio Estillac de Melo Cardoso, que apesar de não terem participação neste trabalho contribuíram para a minha formação acadêmica através de um projeto de Iniciação Científica com eles.

À minha família, por sempre me apoiarem em meus anseios e objetivos, e principalmente por terem me suportado durante a época de escrita desta monografia. Em especial à Diana por seu amor e paciência comigo.

Aos desenvolvedores dos *softwares* livres que usei pra compor esse trabalho: GAMESS, VB2000, Ubuntu Linux, LibreOffice, GIMP, Inkscape, Imagemagick, Python, Bash e Qtplot.

“To know the mighty works of God, to comprehend His wisdom and majesty and power; to appreciate, in degree, the wonderful workings of His laws, surely all this must be a pleasing and acceptable mode of worship to the Most High, to whom ignorance cannot be more grateful than knowledge.”

Nicolaus Copernicus (1473 – 1543)

“The more I study nature, the more I stand amazed at the work of the Creator. Science brings men nearer to God.”

Louis Pasteur (1822 – 1895)

“Those who say that the study of science makes a man an atheist must be rather silly.”

Max Born (1882 – 1970)

“The significance and joy in my science comes in those occasional moments of discovering something new and saying to myself, ‘So that’s how God did it.’ My goal is to understand a little corner of God’s plan.”

Henry F. Schaefer III (1944 -)

Resumo

Uma breve revisão bibliográfica sobre a natureza da ligação química na molécula de C_2 é apresentada. Esta molécula possui algumas particularidades que a tornam única. Uma delas seria a possibilidade de escrever uma estrutura de Lewis com uma ligação quádrupla. Alguns trabalhos recentes propuseram tal esquema de ligações para o C_2 com base em argumentos teóricos e na interpretação de alguns dados experimentais. É realizada uma investigação da natureza da ligação química na molécula de C_2 utilizando o modelo GVB, a partir do qual pode-se definir estrutura química. A energia molecular é particionada pelo modelo GPF-EP mostrando as contribuições de interferência responsáveis pela formação da ligação química. Foi mostrado neste trabalho que, para o estado fundamental, a função *full*-GVB descreve melhor o sistema em termos quantitativos, embora a descrição GVB-PP seja praticamente equivalente em nível qualitativo. A análise pelo modelo GPF-EP mostrou que, neste estado, apenas três pares de elétrons contribuem para a ligação química. O par restante, que consiste em um acoplamento em singleto, possui um comportamento diferente dos demais em relação às parcelas de energia de interferência. O modelo GVB-PP foi usado também para descrever alguns estados excitados de baixa energia do C_2 . Mostrou-se que os estados $^3\Pi_u$ e $^3\Sigma_g^-$ do C_2 possuem respectivamente 2 e 1 par de elétrons contribuindo para a ligação química, e que há a formação de acoplamentos intra-atômicos nestes estados.

Palavras-chave: C_2 , teoria da ligação química, GVB, GPF-EP.

Lista de Figuras

Figura 1.1.	Superfície de potencial da molécula de hidrogênio (H ₂)	21
Figura 1.2.	Comparação das superfícies de potencial calculadas para a molécula de hidrogênio (H ₂) com os valores experimentais	23
Figura 1.3.	Esquema do experimento da dupla fenda com elétrons e padrões de resultados observados no caso de uma das fendas abertas ou as duas ao mesmo tempo	24
Figura 2.1.	Alguns estados excitados de baixa energia do C ₂	29
Figura 2.2.	Curvas de potencial ilustrativas de alguns estados de baixa energia do C ₂	30
Figura 2.3.	Diagrama de orbitais moleculares para as espécies B ₂ , C ₂ e N ₂ no estado fundamental	31
Figura 2.4.	Resultados de um cálculo HF para o C ₂ variando a distância interatômica e especificando diferentes multiplicidades de spin	34
Figura 2.5.	Estruturas de Lewis possíveis para um arranjo de dois átomos de carbono	35
Figura 2.6.	Proposta de estrutura da molécula de C ₂ utilizando <i>bent bonds</i>	35
Figura 2.7.	Estruturas VB utilizadas no trabalho de Shaik e Hiberty	38
Figura 2.8.	Definições de energia de ligação <i>in situ</i> e energia de ressonância iônica-covalente	40
Figura 2.9.	Metodologia de Shaik <i>et al.</i> para calcular a energia de ligação <i>in situ</i> total e da 4 ^a ligação do carbono	41
Figura 2.10.	Orbitais não-ortogonais ϕ_1 e ϕ_2 envolvidos na 4 ^a ligação da molécula de C ₂ segundo Shaik e colaboradores	43
Figura 2.11.	Esquema para a obtenção de C ₂ a partir de acetileno, mostrando a variação de energia em cada etapa e as mudanças na distância C-C de equilíbrio	44
Figura 2.12.	Diagramas MO mostrando as configurações mais importantes para a descrição CASSCF(8,8) do C ₂	45
Figura 2.13.	Resultados NOFT para a molécula de C ₂ , mostrando os orbitais naturais, com as suas respectivas ocupações e os orbitais canônicos com suas respectivas energias em eV	46
Figura 2.14.	Diagramas GVB para o C ₂ no caso de emparelhamento perfeito ou antiferromagnético	48
Figura 4.1.	Diagrama GVB para o átomo de carbono (³ P)	51

Figura 4.2.	Exemplos de colisões entre átomos de carbono em diferentes orientações	52
Figura 4.3.	Formação da molécula de C_2 em diferentes configurações (estados) ..	52
Figura 4.4.	Ordenação estimada dos estados de baixa energia do C_2 a partir de diagramas GVB	54
Figura 4.5.	Diagramas GVB para alguns pares de estados onde o conjunto de ligações é mantido, mostrando a variação a variação nos comprimentos de ligação experimentais	55
Figura 4.6.	Indexação dos 8 orbitais de valência nos estados $^1\Sigma_g^+$ e $^3\Sigma_u^+$ do C_2	57
Figura 4.7.	Estruturas na base de Rumer para um grupo de 4 elétrons em 4 orbitais	57
Figura 4.8.	Geração de orbitais GVB não-ortogonais a partir de orbitais moleculares	62
Figura 5.1.	Mapas de contorno dos orbitais atômicos GVB do carbono	64
Figura 5.2.	Curvas de energia potencial calculadas para a molécula de C_2 utilizando funções de onda GPF(5), GPF(3), GPF(2) e HF	65
Figura 5.3.	Diagramas de contorno dos orbitais GVB-PP do estado fundamental ($^1\Sigma_g^+$) do C_2 em função da distância interatômica	67
Figura 5.4.	Diagramas de contorno dos orbitais GPF(3) do estado fundamental ($^1\Sigma_g^+$) do C_2 em função da distância interatômica	68
Figura 5.5.	Diagramas de contorno dos orbitais GPF(2) do estado fundamental ($^1\Sigma_g^+$) do C_2 em função da distância interatômica	69
Figura 5.6.	Pesos de Mulliken para cada estrutura na função de onda GPF(3) em função da distância	73
Figura 5.7.	Pesos de Löwdin para cada estrutura na função de onda GPF(3) em função da distância	73
Figura 5.8.	Pesos de Hiberty para cada estrutura na função de onda GPF(3) em função da distância	73
Figura 5.9.	Representação das 14 estruturas de Rumer do grupo SCVB com os orbitais de valência do C_2	74
Figura 5.10.	Pesos de Mulliken para cada estrutura na função de onda GPF(2) em função da distância	74
Figura 5.11.	Pesos de Löwdin para cada estrutura na função de onda GPF(2) em função da distância	75

Figura 5.12.	Pesos de Hiberty para cada estrutura na função de onda GPF(2) em função da distância	75
Figura 5.13.	Curvas de energia potencial calculadas para a molécula de C_2 no estado $^3\Sigma_u^+$ utilizando funções de onda GPF(5), GPF(3), GPF(2) e HF	77
Figura 5.14.	Orbitais GVB-PP do estado excitado $^3\Sigma_u^+$ do C_2	79
Figura 5.15.	Curva de energia potencial calculada para a molécula de C_2 no estado $^3\Pi_u$ utilizando funções de onda GPF(5)	80
Figura 5.16.	Orbitais GVB-PP do Estado excitado $^3\Pi_u$ do C_2	81
Figura 5.17.	Curva de energia potencial calculada para a molécula de C_2 no estado $^3\Sigma_g^-$ utilizando funções de onda GPF(5)	83
Figura 5.18.	Orbitais GVB-PP do Estado excitado $^3\Sigma_g^-$ do C_2	84
Figura 5.19.	Comparação entre as curvas de energia potencial dos estados do C_2 calculados em nível GVB-PP na região próxima das geometrias de equilíbrio dos estados	85
Figura 5.20.	Partição da energia total para o estado $^1\Sigma_g^+$ do C_2 em nível GVB-PP ...	86
Figura 5.21.	Partição da energia de interferência entre os grupos para o estado $^1\Sigma_g^+$ do C_2 em nível GVB-PP	87
Figura 5.22.	Partição da energia de interferência em cada grupo em termos $T[I]$, $Ven[I]$ e $Vee[I]$, para o estado $^1\Sigma_g^+$ do C_2 em nível GVB-PP	88
Figura 5.23.	Partição da energia total para o estado $^1\Sigma_g^+$ do C_2 em nível SCVB	90
Figura 5.24.	Energias totais de interferência por pares de elétrons no grupo dos elétrons de valência do estado fundamental do C_2	90
Figura 5.25.	Partição da energia de interferência por pares de elétrons no grupo dos elétrons de valência do estado fundamental do C_2	91
Figura 5.26.	Partição da energia de interferência no par (1,2) em termos cinético e potencial	92
Figura 5.27.	Partição da energia total para o estado $^3\Sigma_u^+$ do C_2 em nível GVB-PP ...	93
Figura 5.28.	Energias totais de interferência por grupo para o estado $^3\Sigma_u^+$ do C_2 em GVB-PP	94
Figura 5.29.	Partição da energia de interferência em cada grupo no estado $^3\Sigma_u^+$ do C_2	95
Figura 5.30.	Partição da energia total para o estado $^3\Pi_u$ do C_2 em nível GVB-PP ...	96
Figura 5.31.	Energias totais de interferência por grupo para o estado $^3\Pi_u$ do C_2 em GVB-PP	96

Figura 5.32.	Partição da energia de interferência em cada grupo para o estado $^3\Pi_u$ do C_2	97
Figura 5.33.	Partição da energia total para o estado $^3\Sigma_g^-$ do C_2 em nível GVB-PP ...	98
Figura 5.34.	Energias totais de interferência por grupo para o estado $^3\Sigma_g^-$ do C_2 em GVB-PP	99
Figura 5.35.	Partição da energia de interferência em cada grupo para o estado $^3\Sigma_g^-$ do C_2	99

Lista de Tabelas

Tabela 2.1.	Energias de dissociação de ligação e distâncias internucleares de equilíbrio de algumas moléculas diatômicas homonucleares	32
Tabela 2.2.	Configurações eletrônicas HF, ordens de ligação previstas e distâncias de equilíbrio experimentais para vários estados do C_2	33
Tabela 2.3.	Comparação de parâmetros relacionados à ligação C-C para hidrocarbonetos de 2 carbonos e o C_2	36
Tabela 5.1.	Resultados numéricos do cálculo atômico para o carbono	64
Tabela 5.2.	Propriedades moleculares calculadas a partir das curvas de energia potencial para o estado fundamental do C_2	65
Tabela 5.3.	Matriz de densidade dos orbitais do C_2 em nível GPF(5)	70
Tabela 5.4.	Matriz de densidade dos orbitais do C_2 em nível GPF(3)	70
Tabela 5.5.	Matriz de densidade dos orbitais do C_2 em nível GPF(2)	71
Tabela 5.6.	Propriedades moleculares calculadas a partir das curvas de energia potencial para o estado $^3\Sigma_u^+$ do C_2	77
Tabela 5.7.	Propriedades moleculares calculadas a partir das curvas de energia potencial para o estado $^3\Pi_u$ do C_2	80
Tabela 5.8.	Propriedades moleculares calculadas a partir das curvas de energia potencial para o estado $^3\Sigma_g^-$ do C_2	83
Tabela 6.1.	parâmetros moleculares calculados para o C_2 em algumas metodologias computacionais de alto nível	107

Lista de abreviaturas e siglas

CASSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>
CASVB	<i>Complete Active Space Valence Bond</i>
CCDS(T)	<i>Coupled Cluster Singles, Doubles and Partial Triples</i>
cc-PVTZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence Triple Zeta</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
FCI	<i>Full Configuration Interaction</i>
GAMESS	<i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i>
GMS	<i>Generalized Multistructural</i>
GPF	<i>Generalized Product Function</i>
GPF-EP	<i>Generalized Product Function Energy Partitioning</i>
GVB	<i>Generalized Valence Bond</i>
GVB-PP	<i>Generalized Valence Bond Perfect Pairing</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HL	<i>Heitler-London</i>
ICMRCI	<i>Internal Contraction Multi-reference Configuration Interaction</i>
ICMRCI+Q	<i>Internal Contraction MRCI with Davidson Correction</i>
MDR-1	<i>Matriz de Densidade Reduzida de 1ª ordem</i>
MO	<i>Molecular Orbitals</i>
MPI	<i>Modelo de Partícula Independente</i>
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
NOFT	<i>Natural Orbital Functional Theory</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i>
SCF	<i>Self-consistent Field</i>
SC-PP	<i>Spin Coupled Perfect Pairing</i>
SCVB	<i>Spin coupled valence Bond</i>
SEP	<i>Hipersuperfície de energia potencial</i>
SOGI	<i>Spin Optimized GI</i>
TCSCF	<i>Two Configuration Self-Consistent Field</i>
VB	<i>Valence Bond</i>
VBCI	<i>Valence Bond Configuration Interaction</i>
VBSCF	<i>Valence Bond Self-Consistent Field</i>

SUMÁRIO

1 Introdução.....	13
1.1 Um Breve Histórico do Desenvolvimento dos Conceitos de Estrutura Molecular e Estrutura Química	13
1.2 A Mecânica Quântica e a Descrição da Estrutura Molecular	15
1.3 O Conceito de Ligação Química e a sua Relação com Modelos de Partícula Independente (MPIs)	20
1.4 A Ligação Química como um Fenômeno de Interferência	23
2 Revisão Bibliográfica	28
2.1 A Molécula C_2	28
2.2 A Estrutura química da molécula de C_2	31
2.2.1 A descrição em termos de orbitais moleculares	31
2.2.2 A molécula de C_2 na perspectiva tradicional da química	34
2.2.3 Investigação da natureza da ligação química do C_2 na literatura	36
3 OBJETIVOS	50
4 METODOLOGIA	51
4.1 A descrição GVB da molécula de C_2	51
4.2 Escrevendo funções de onda mais gerais	56
4.3 Partição de energia	59
4.4 Detalhes Computacionais	60
5 RESULTADOS	64
5.1 Descrição GVB do Estado Fundamental do C_2	64
5.2 Descrição GVB dos estados excitados do C_2	77
2.2.1 O Estado ${}^3\Sigma_u^+$	77
2.2.2 O Estado ${}^3\Pi_u$	80
2.2.3 O Estado ${}^3\Sigma_g^-$	83
5.3 Partição da Energia	86
2.2.1 Estado Fundamental, ${}^1\Sigma_g^+$	86
2.2.2 Estado ${}^3\Sigma_u^+$	93

5.3.3 Estado $^3\Pi_u$	95
5.3.4 Estado $^3\Sigma_g^-$	98
6 DISCUSSÃO	101
6.1 Sobre os resultados da literatura	101
6.2 Sobre os resultados deste trabalho	105
6.3 Comparação dos resultados	107
6.4 Perspectivas	109
7 CONCLUSÃO	111
8 REFERÊNCIAS	112

1 Introdução

Antes de apresentar o tema central deste estudo, é útil entender o desenvolvimento dos conceitos que serão aqui discutidos, assim como apresentar algumas definições, a fim de contextualizar o problema que se propõe resolver. Os conceitos de átomo, molécula e ligação química são de certa forma os mais básicos da química como ciência, e por isso será apresentada uma breve descrição do desenvolvimento histórico destes conceitos até chegar à situação atual. Alguns pontos nesta história são cruciais para entender os problemas e dificuldades que serão introduzidos no próximo capítulo.

1.1 Um Breve Histórico do Desenvolvimento dos Conceitos de Estrutura Molecular e Estrutura Química

A química é a ciência das transformações da matéria. Desde a Antiguidade a humanidade mostrava interesse em usar os fenômenos químicos ao seu favor, mesmo que não houvesse ainda um entendimento sobre a natureza destes fenômenos. Assim, por exemplo, o homem obteve o domínio do uso do fogo, da manufatura de vidros e cerâmicas, da metalurgia, da extração de pigmentos, cosméticos e medicamentos, dentre outros (MAAR, 2008, pp. 55-79).

Os conceitos modernos de estrutura molecular e de estrutura química se desenvolveram gradualmente com o avanço da ciência. Curiosamente, um conceito primitivo de átomo pode ser encontrado nos trabalhos de filósofos da era pré-cristã, na Grécia e na Índia (MAAR, 2008, pp.25-47). Para Demócrito (ca. 460 a.C. - 370 a.C.) os átomos são as menores partículas possíveis a partir da divisão sequencial de um corpo, e o Universo é formado de infinitos átomos em movimento, colidindo uns contra os outros no vácuo (CHAUÍ, 2002, pp. 119-128). Depois de Demócrito, o atomismo foi desenvolvido por alguns poucos filósofos, mas entrou em declínio na filosofia ocidental com o prevalecimento da explicação de Aristóteles sobre a composição da matéria, e assim permaneceu por mais de um milênio.

No século XVII a teoria atômica ressurgiu nos trabalhos dos filósofos franceses René Descartes (1596 – 1650) e Pierre Gassendi (1592 – 1655), e do físico inglês Isaac Newton (1642 – 1727). Descartes imaginou que os átomos eram mantidos unidos através de estruturas como ganchos e argolas microscópicas; Gassendi suportava a tese de que as propriedades da matéria eram influenciadas pelo tamanho e a forma dos átomos

(LEICESTER, 1956, p. 112). Newton, em seu livro *Opticks*, especulou sobre a força de atração das partículas, como pode ser lido no fragmento a seguir: “*in immediate contact is extremely strong, at small distances performs the chemical operations, and reaches not far from particles with any sensible effect.*” (NEWTON, 1730, p. 364).

Por sua vez, o conceito de unidades individuais de átomos ligados, isto é, moléculas, remonta a Robert Boyle (1627 – 1691) em seu revolucionário livro de 1661 *The Sceptical Chymist* (o químico cético), talvez o primeiro livro de química propriamente dita da História. Neste livro Boyle levanta a hipótese de que a matéria é composta de aglomerados (*corpuscles*) de partículas e que as mudanças químicas resultam no rearranjo destes aglomerados (MAAR, 2008, p. 359; LEICESTER, 1956, p. 114).

O século XIX trouxe grandes avanços para o pensamento químico. O químico inglês John Dalton (1766 – 1844), através de seus estudos com misturas de gases e a determinação de pesos atômicos, sistematizou a teoria atômica e formulou uma definição mais precisa para elemento químico, como o conjunto de átomos do mesmo tipo. O primeiro a usar o termo “*molecula*” (do latim “pequena massa”) para se referir a aglomerados de átomos foi o advogado e físico autodidata italiano Amadeo Avogadro (1811). Em meados do mesmo século, o inglês Edward Frankland publicou o primeiro trabalho a se referir à união de átomos pelo termo “ligação”, com a devida cautela de evitar qualquer tipo de especulação sobre a natureza do que estaria “amarrando” os átomos entre si (SUTCLIFFE, 1998). Os trabalhos dos alemães Friedrich August Kekulé e August Wilhelm von Hofmann sobre a estrutura de moléculas orgânicas e a tetravalência do carbono foram também um marco para a sua época. É a Kekulé que se atribui o primeiro uso do nome “*valenz*”, de onde vem o termo atual “valência” (RUSSEL, 1971 *apud* FREITAS, 2010). Seguindo esta mesma linha, é digno de nota o trabalho do químico escocês Archibald Scott Couper, também sobre a valência do carbono e por ter sido o primeiro a representar ligações químicas como traços entre átomos e a descrever estruturas orgânicas em forma de anel (LEICESTER, 1956, p.184-185).

A primeira conceituação precisa de “molécula” veio no renomado artigo *Molecules* publicado pelo físico escocês James Clerk Maxwell em 1873 na *Nature*: “*An atom is a body which cannot be cut in two; a molecule is the smallest possible portion of a particular substance*” (MAXWELL, 1873).

Em 1898, o físico alemão Ludwig Boltzmann fez uma especulação impressionante acerca da natureza da ligação química. No artigo *Lectures on Gas Theory*, ao explicar o fato de o vapor de iodo se dissociar em átomos a altas temperaturas, ele diz que existe uma força que mantém os átomos unidos, e que esta força está associada a uma certa região na superfície

do átomo denominada por ele de “*região sensitiva*”. Ele diz: “*Nur wenn zwei Atome so liegen, dass sich ihre empfindlichen Bezirke berühren oder teilweise in einander fallen, soll die chemische Anziehung zwischen ihnen tätig sein. Wir sagen dann, sie sind chemisch mit einander verbunden*” (BOLTZMANN, 1896, p. 178). (“Somente quando dois átomos estão situados de tal forma que suas regiões sensitivas estão em contato ou se sobrepõem parcialmente, haverá atração química entre eles. Nós dizemos então que eles estão quimicamente ligados um ao outro”, tradução livre).

Chegando ao século XX, temos os trabalhos do químico estadunidense Gilbert N. Lewis, que criou a famosa representação de elétrons como pontos ao redor dos átomos, e foi quem popularizou a regra do octeto, que explicava a formação e estabilidade de muitos compostos químicos. O seu maior trabalho foi o célebre artigo de 1916, *The Atom and the Molecule* (LEWIS, 1916), onde ele propõe as hoje chamadas “estruturas de Lewis” e o conceito de ligação química como o compartilhamento de um par de elétrons, além das possibilidades de realizar ligações simples, duplas e triplas. É também digno de nota o trabalho do químico estadunidense Irwin Langmuir no desenvolvimento da teoria de Lewis (LANGMUIR, 1919), principalmente nos conceitos de eletroneutralidade, união polar (hoje conhecida como ligação iônica), ligação covalente e na definição de isoeletrônicos, isômeros e isóbaros (GUGLIOTTI, 2001).

1.2 A Mecânica Quântica e a Descrição da Estrutura Molecular

A mecânica quântica como ciência surgiu nas primeiras décadas do século XX como uma forma de explicar novos resultados experimentais que não se encaixavam nas teorias clássicas da mecânica, da termodinâmica e do eletromagnetismo. Tais resultados incluem a radiação de corpo negro, o efeito Compton, o efeito fotoelétrico, a discrepância das capacidades caloríficas de sólidos calculadas pela mecânica estatística, dentre outros (LEVINE, 2014, p. 2-5; EISBERG e REISNICK, 1994, p. 17-81).

A hipótese de que a estrutura da matéria poderia ser representada de uma forma ondulatória foi levantada primeiro por Louis de Broglie, a partir dos resultados de Planck e Einstein, além do modelo atômico de Bohr (LEVINE, 2014, p. 5). Erwin Schrödinger então em 1926 postulou a sua famosa equação que permitiria encontrar uma “função de onda” para um sistema físico, que mais tarde seria interpretada por Born como uma grandeza da qual poderia se extrair todas as propriedades do dado sistema (EISBERG e REISNICK, 1994, p. 171-184). Utilizando o formalismo hamiltoniano, a equação pode ser escrita como:

$$\hat{H} \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1)$$

No caso independente do tempo (estacionário) reduz-se à equação de autovalor:

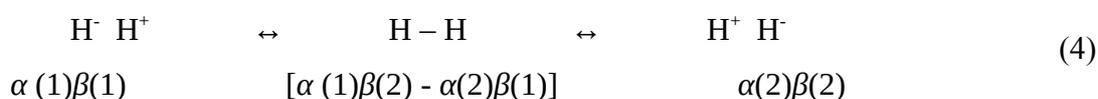
$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2)$$

A primeira tentativa de ligar a mecânica quântica à estrutura molecular foi proposta pelos físicos alemães Walter H. Heitler e Fritz London (1927), que foram orientados pelo próprio Schrödinger. A função Heitler-London (HL) para a molécula de H₂ no seu estado fundamental foi construída de forma análoga à solução da equação de Schrödinger proposta para o átomo de hélio pelo físico alemão Werner Heisenberg no ano anterior (HEISENBERG, 1926), que pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi_{HL}(H_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_b(1)\phi_a(2)] \quad (3)$$

onde os ϕ_i são as soluções da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, nos átomos H_a e H_b. Devido ao fato de os elétrons serem partículas indistinguíveis, a função de onda total deve ser uma combinação das duas possibilidades de associar os estados aos elétrons. Heitler e London mostraram que a ligação da molécula de hidrogênio é causada por um termo adicional que surge na expressão da energia, que eles denominaram “ressonância”, relacionado com a troca de posições entre o par de elétrons. Posteriormente a função HL foi reescrita considerando as coordenadas de spin, levando em conta o princípio da exclusão de Pauli.

Em essência, pode-se dizer que a teoria de Heitler-London é o equivalente quantomecânico da ideia original de Lewis de acoplar pares de elétrons para formar ligações químicas. O físico-químico estadunidense Linus Pauling percebeu isto e desenvolveu o modelo HL em uma série de artigos denominada *The Nature of Chemical Bond* (PAULING, 1931a; 1931b; 1932a; 1932b; 1933). Pauling considerou que as ligações químicas podem ser geralmente representadas como pares de elétrons acoplados em singleto, e desenvolveu os conceitos de hibridização e ressonância. Sua tese de que toda ligação química possui uma parcela iônica e uma parcela covalente levou a um tratamento mais completo da molécula de H₂, como uma combinação linear de três estruturas na descrição da molécula (com as respectivas funções de spin mostradas abaixo):



Este modelo ficou conhecido como *Valence Bond Theory* (VB), teoria da ligação de

valência. Muitos aspectos da estrutura eletrônica e reatividade de moléculas podiam ser entendidos usando o modelo VB mesmo que de forma qualitativa. Para obter uma descrição quantitativa em termos de energia, verificou-se que era necessário o uso de um número muito grande de estruturas de ressonância, o que certamente tornava o cálculo impraticável naquela época.

Em desenvolvimento paralelo ao modelo VB, surgiu o modelo de orbitais moleculares (MO), através dos trabalhos independentes do físico estadunidense Robert S. Mulliken (MULLIKEN, 1928a; 1928b; 1929; 1931; 1933; 1935) e do físico alemão Friedrich Hund (HUND, 1928; 1932). Na verdade o primeiro diagrama de orbitais moleculares foi publicado em 1929 pelo matemático e físico britânico Sir John Edward Lennard-Jones (1929). Hund e Mulliken estavam preocupados em descrever os estados eletrônicos das moléculas a partir dos estados dos átomos, para possibilitar a interpretação de espectros moleculares. Mulliken cria a classificação dos elétrons em uma molécula como ligantes e antiligantes (MULLIKEN, 1928a). Desde o início ele era um crítico da teoria VB de Pauling: a chamou de “arbitrária” (MULLIKEN, 1931) e foi contra o conceito de uma unidade de ligação química como um par de elétrons. Usando o conceito de ordem de ligação proposto por Herzberg (1929), definindo-a como a diferença entre pares de elétrons ligantes e antiligantes numa molécula, ele chegou a valores semi-inteiros de ordem de ligação para algumas moléculas, levando-o a propor a ligação de 1 elétron como unidade natural de ligação, em vez de um par de elétrons. No mesmo artigo, ele verifica que a razão da energia de dissociação pela ordem de ligação (ou seja, a energia de ligação por elétron) é aproximadamente constante, da ordem de 50-70 kcal/mol (MULLIKEN, 1931). Deve-se notar entretanto que muitos dos valores que ele usou eram aproximados, não sendo conhecidos com precisão. Em 1932, Mulliken usa o termo “orbital molecular” pela primeira vez (MULLIKEN, 1932), e a partir daí desenvolve o modelo a partir do conceito de determinantes de Slater (MULLIKEN, 1933) e de combinação linear de orbitais atômicos (MULLIKEN, 1935).

É importante notar que a “filosofia” por trás do modelo MO é essencialmente diferente da proposta por Pauling no modelo VB. Mulliken (1931) preferia usar o termo “estabilidade molecular” a “estabilidade química” para se referir a estabilização de uma molécula. Uma famosa citação de sua autoria reflete a ideia do modelo MO:

“The fact that valence electrons almost always occur in pairs in saturated molecules appears to have after all no fundamental connection with the existence of chemical binding... A clearer understanding of molecular

structure... can often be obtained by dropping altogether the idea of atoms or ions held together by valence forces, and adopting the molecular point of view, which regards each molecule as a distinct individual built up of nuclei and electrons” (SUTCLIFFE, 1995)

O formalismo usado por Mulliken para a descrição quantitativa da estrutura molecular é o hoje chamado modelo Hartree-Fock (HF), baseado no conceito de campo auto-consistente (*self-consistent field*, SCF) proposto pelo físico inglês Douglas A. Hartree (HARTREE, 1928a; 1928b; 1928c) e desenvolvido de forma independente pelo físico estadunidense John C. Slater (SLATER, 1928; 1929) e o russo Vladmimir A. Fock (FOCK, 1930). A função de onda HF (ou RHF, como é denominada no caso de sistemas de camada fechada) é construída pela expansão de spin-orbitais na forma de um determinante, para que se respeite o princípio da antissimetria. Em um sistema quantomecânico de partículas idênticas (por exemplo, elétrons), sabe-se que o operador de permutação de duas partículas quaisquer comuta com o hamiltoniano, de forma que seus autovalores só podem ser 1 ou -1. Para sistemas com partículas de spin semi-inteiro (férmions) a função de onda é antissimétrica com respeito à permutação, isto é, o autovalor do operador permutação é -1. Este fato foi primeiro percebido por Heisenberg (1926) e é um resultado importante da mecânica quântica, que na verdade coloca restrições fundamentais para a construção de uma função de onda que descreva corretamente um sistema de partículas idênticas.

A teoria MO sempre esteve em conflito com a teoria VB e há uma história rica e interessante envolvendo esta rivalidade (BRUSH, 1999; SHAIK e HIBERTY, 2007). O modelo MO se popularizou entre os químicos por várias razões, entre elas a maior facilidade de ser utilizado e implementado computacionalmente, principalmente depois do desenvolvimento de um método algébrico para resolver as equações de Hartree-Fock, a partir da expansão da função de onda em uma base de funções (ROOTHAAN, 1951) e do uso de gaussianas como funções de base (BOYS, 1950), o facilitava o cálculo das integrais necessárias. Apesar de a MO ter prevalecido no campo formal da química teórica, muitos conceitos da teoria VB continuaram a persistir no uso cotidiano do químico, mesmo que as ideias sejam antagônicas à visão MO (FREITAS, 2010).

O tratamento MO de moléculas possui vários problemas intrínsecos, associados à forma da função de onda HF, mesmo quando usado para os sistemas mais simples possíveis, as moléculas diatômicas (NASCIMENTO, 2007). Apesar de a representação por um determinante a princípio garantir que a função seja antissimétrica, o uso de spin-orbitais

mistura as coordenadas de spin e espaciais, que deveriam ser independentes. A dupla ocupação orbital é introduzida para resolver este problema, mas acaba trazendo outros em muitos casos. De fato, foi constatado por William A. Goddard III já no final da década de 1960 que tais problemas advêm de a função de onda HF não respeitar todas as simetrias do hamiltoniano (GODDARD III, 1967a). Em uma série de artigos, Goddard introduziu os modelos GI (o nome vem do operador de permutação que ele chama de G_i) e SOGI (*Spin-Coupling Optimized GI*) (GODDARD III 1967a; 1967b; 1968a; 1968b; 1969), que levavam em conta todas as considerações segundo a teoria simétrica de grupos (GODDARD III, 1970). O modelo geral foi rebatizado mais tarde para *Generalized Valence Bond* (GVB), como será nomeado daqui em diante. A forma mais geral da função GVB (SOGI) é um produto antissimetrizado das funções espaciais (orbitais) não-ortogonais com as funções de spin, que para um sistema de N elétrons pode ser escrito como:

$$\Psi_{GVB} = A[\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_N \chi(1, 2, \dots, N)] \quad (5)$$

O conjunto de orbitais é otimizado variacionalmente, podendo adquirir as melhores formas sem a restrição de ortogonalidade nem de dupla ocupação orbital. Quanto à função de spin, pode-se considerar, por exemplo em um sistema de camada fechada, que cada par de elétrons está acoplado em singlete, sendo que a função de spin total seria um produto de fatores $(\alpha\beta - \beta\alpha)$. Isto é conhecido como aproximação *perfect-pairing* e a função de onda gerada é chamada de GVB-PP. Ao contrário do modelo MO, na função GVB-PP as ligações químicas são localizadas e determinadas pelos pares de elétrons que estão acoplados. Os orbitais de uma molécula mantêm o caráter atômico, daí o nome dado ao método, em contraponto à interpretação em termos de orbitais moleculares. Na abordagem mais completa, são considerados todos os acoplamentos de spin linearmente independentes entre os elétrons. Para um sistema de spin total S e N elétrons, o número de funções de spin que podem ser geradas é dado por (GERRATT, 1971):

$$f(N, S) = \frac{(2S+1)! N!}{\left(\frac{1}{2}N+S+1\right)! \left(\frac{1}{2}N-S\right)!} \quad (6)$$

Este número é em geral muito menor do que o número de estruturas de ressonância que precisam ser consideradas no método VB clássico para gerar resultados quantitativos.

Paralelamente ao desenvolvimento do modelo GVB veio o modelo Spin-Coupled Valence Bond (SCVB), desenvolvido por Gerratt e colaboradores (GERRATT e LIPSCOMB, 1968). Apesar do formalismo ligeiramente diferente, pode-se mostrar que a função de onda GVB completa é equivalente à função SCVB se esta for expandida numa base de spin

ortogonal (BARBOSA, 2002; *apud* COOPER, 1987).

É digno de nota que os modelos GVB e SCVB podem generalizar o conceito de ligação química para qualquer número de elétrons (BARBOSA, 2002). No modelo VB clássico a ligação química era restrita na maior parte dos casos ao caso 2 centros, 2 elétrons, exceto nas ocasiões em que Pauling falou sobre ligações de 1 e 3 elétrons (PAULING, 1932a). Mas quando não há restrição sobre a forma de os spins se acoplarem, podemos encontrar estruturas diferenciadas, como uma ligação de três elétrons entre orbitais equivalentes no radical alila (BARBOSA, 2002) ou uma ligação de seis elétrons na molécula de benzeno (BARBOSA, 2002; NASCIMENTO, 2007).

1.3 O Conceito de Ligação Química e a sua Relação com Modelos de Partícula Independente (MPIs)

A ideia de átomos unidos por ligações químicas se tornou um dos pilares da química, de forma que todos os fenômenos químicos podem ser racionalizados por meio desta visão. Por exemplo, em reações químicas certas regiões de uma molécula podem permanecer inalteradas, e daí vem a concepção da reação como um processo de quebra e a formação de ligações específicas entre certos átomos; no estudo de vibrações moleculares, fala-se em estiramentos de ligação; alguns padrões de reatividade química em grupos de compostos podem ser associados à força relativa de determinadas ligações químicas, e daí em diante.

Um grande progresso foi feito na direção de fundamentar esta visão com o advento da mecânica quântica. O tratamento quantomecânico de moléculas consiste de resolver a equação de Schrödinger para tais sistemas, cujo hamiltoniano não relativístico, no caso de uma molécula de N elétrons e M núcleos, é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (7)$$

Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, que trata o movimento dos núcleos como separável do movimento dos elétrons, podemos escrever um hamiltoniano puramente eletrônico e funções de onda eletrônicas, que dependem das coordenadas internas dos núcleos. Assim, podemos falar de *estrutura molecular*, que nada mais é do que o conjunto de coordenadas nucleares para o qual a energia do sistema é um mínimo, localizado numa hipersuperfície de potencial (SEP).

Já o conceito de *estrutura química* está associado à conectividade entre os átomos através de ligações químicas. É de certa forma evidente que a estrutura química de uma

molécula dependerá da estrutura molecular, que por sua vez depende da mecânica quântica e da aproximação de Born-Oppenheimer.

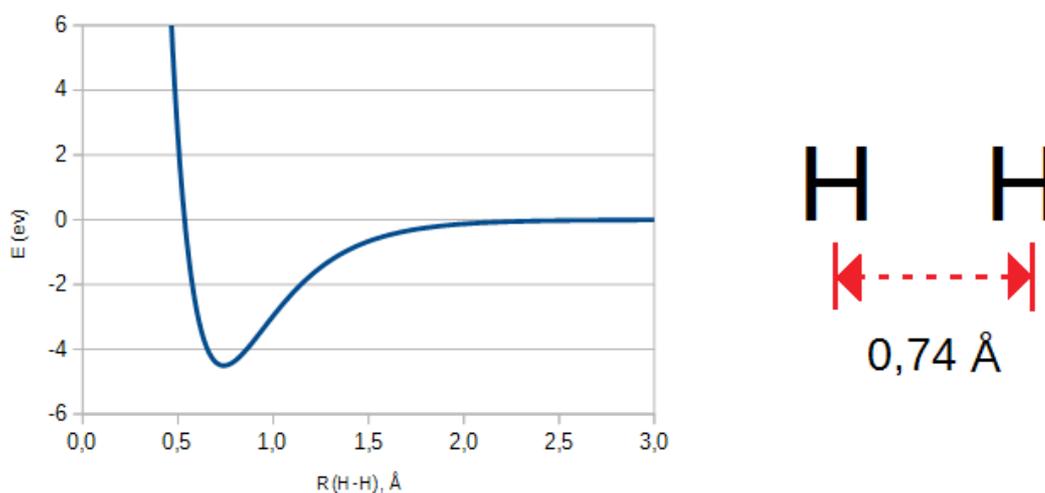


Figura 1.1. Superfície de potencial da molécula de hidrogênio (H₂). Neste caso, por ser uma molécula diatômica, a estrutura molecular é determinada por um único parâmetro, a distância internuclear.

Para falarmos de estrutura química, temos que especificar os estados de cada elétron, já que nem todos estarão envolvidos na formação das ligações e pode haver mais de uma ligação. Para que isso seja feito, levando em conta que a função de onda eletrônica depende das coordenadas de todos os elétrons ao mesmo tempo, temos que lançar mão de uma aproximação que torne os movimentos dos elétrons separáveis. Assim, cada elétron terá uma função de onda individual, denominada *orbital*. Esta abordagem é chamada Modelo de Partícula Independente (MPI). Em geral, os critérios a serem respeitados para a construção de um MPI são (BARBOSA, 2002):

- 1) Se no sistema considerado existem N elétrons, devem existir N orbitais, cada um associado a um e somente um elétron.
- 2) Cada orbital espacial deve ser uma autofunção de um operador equivalente ao hamiltoniano para um elétron movendo-se no campo dos núcleos, e em algum campo médio devido aos outros N-1 elétrons.
- 3) O campo médio definido em (2) pode ser não-local, mas deve ser obtido diretamente da aplicação do princípio variacional na expressão da energia.

A abordagem HF pode ser considerada como um MPI, pois o potencial de repulsão dos elétrons é tratado como um potencial médio que é otimizado iterativamente. Entretanto, a

energia da função HF é invariante sob uma transformação unitária na base dos orbitais, o que quer dizer que os orbitais não são univocamente determinados.

A função de onda GVB, assim como qualquer outra que leve em conta todas as simetrias permutacionais necessárias, sempre gera orbitais univocamente determinados e não necessariamente ortogonais (GODDARD III 1967b). Assim sendo, os modelos GVB e SCVB permitem uma interpretação de MPI, desde que seja usada somente uma função de spin descrevendo um conjunto possível de acoplamentos de spin. É possível também falar de casos em que existe ressonância devido a estados degenerados, o que está relacionado a uma falha na aproximação de Born-Oppenheimer devido à presença de interseções cônicas na hipersuperfície de potencial (BARBOSA, 2002).

No modelo VB clássico, os orbitais de um mesmo átomo são ortogonais e se mantém a visão “clássica” (HF) de configuração eletrônica nos átomos, o que inclui a dupla ocupação orbital. A isso soma-se o fato de os orbitais VB não serem univocamente determinados. Por isso o VB clássico não pode ser considerado um MPI, e portanto não pode ser usado como referência para descrever estruturas químicas. Com isto estão inclusas algumas variantes modernas da teoria VB, como o método VBSCF (VAN LENTHE e BALINT-KURTI, 1980; 1983), em que os orbitais VB são otimizados variacionalmente.

Deve-se ter em mente que o MPI é uma aproximação. É de se esperar que ocorram diferenças entre os valores de energia calculados por um MPI e observados experimentalmente (sem levar em conta os efeitos relativísticos). Essa diferença será devido ao fato de que o movimento dos elétrons é correlacionado: quando muda-se a posição de um elétron no sistema, todos os outros responderão a essa mudança. A diferença entre a energia exata (não relativística) e a energia calculada por um MPI é chamada de *energia de correlação*. Pelo menos desta forma ela foi primeiramente definida por Wigner (1934). Por pura conveniência, Löwdin redefiniu energia de correlação utilizando o modelo HF como referência (LÖWDIN, 1959). O problema de fazer isso é que, por exemplo, ao aproximar dois átomos de hidrogênio para formar uma molécula, os efeitos de correlação deveriam se manifestar somente em distâncias nucleares pequenas. Entretanto, sabe-se que cálculos HF descrevem incorretamente a dissociação de moléculas diatômicas, levando a valores mais altos de energia também em distâncias interatômicas grandes. Por isso, foi posteriormente diferenciada a *correlação dinâmica* da *correlação não-dinâmica*, sendo a primeira a que ocorre devido a distâncias internucleares pequenas e a segunda a que ocorre em distâncias maiores. O modelo GVB mesmo em aproximação PP, é um MPI e elimina totalmente a correlação não-dinâmica, fazendo a energia da molécula convergir para a soma das energias

dos átomos no limite da dissociação. De fato, pode-se mostrar que a energia de correlação não-dinâmica não é um efeito físico, mas uma consequência da forma inadequada da função HF, em termos de teoria de grupo simétrico (BARBOSA, 2002; NASCIMENTO, 2007).

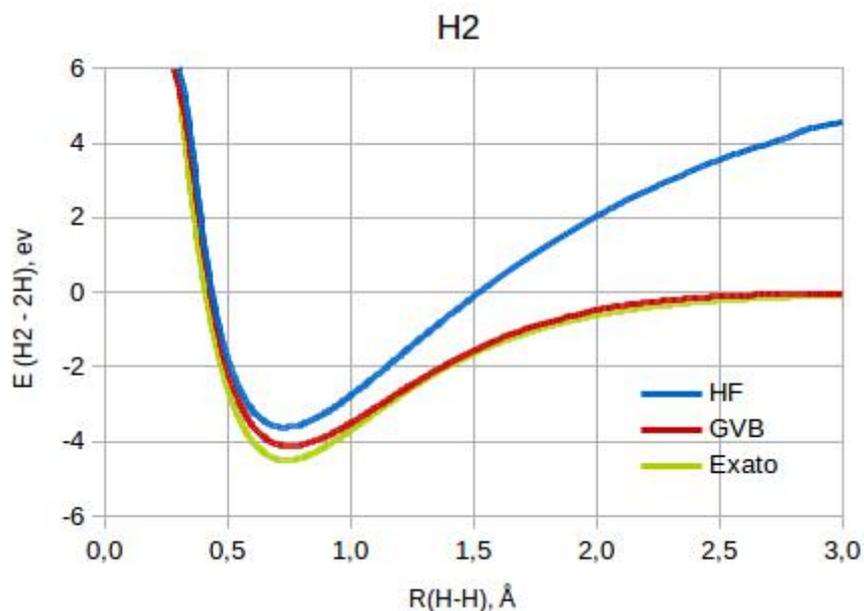


Figura 1.2. Comparação das curvas de potencial calculadas para a molécula de hidrogênio (H_2) com os valores experimentais.

Em suma, pode-se dizer que o MPI é uma tradução direta do conjunto conceitual clássico da química para a mecânica quântica, e se o MPI é construído respeitando as exigências de simetria para a função de onda, tal como no caso do modelo GVB, este modelo será adequado para descrever e representar uma estrutura química.

1.4 A Ligação Química como um Fenômeno de Interferência

Com o desenvolvimento da mecânica quântica e sua aplicabilidade para o tratamento de sistemas atômicos e moleculares, pouca atenção foi dada a investigar profundamente a natureza física da ligação química. Um trabalho muito importante nesta direção foi feito por Ruedenberg (1962), que propõe uma partição da energia molecular em vários termos, para que se possa identificar o termo responsável pela estabilização do sistema em relação aos átomos separados. O artigo é extenso e o procedimento da partição é complexo e geral, sendo aplicado à função de onda MO. Ruedenberg identifica o efeito estabilizador como sendo a superposição das densidades eletrônicas, criando um efeito de *interferência*, análogo ao das ondas clássicas. A densidade eletrônica e a energia são

particionadas em uma parcela chamada quase-clássica (ou parcela de “Coulomb”), ou seja, que depende apenas de interações eletrostáticas, e uma parcela de interferência. A parcela de interferência, por sua vez, pode ser dividida em uma parcela cinética e outra de potencial. Ruedenberg mostrou que a ligação covalente é determinada pela redução da energia cinética de interferência. A análise de Ruedenberg é válida inclusive para “ligações de 1 elétron”, como no caso do íon H_2^+ , já que uma onda pode sofrer interferência consigo mesma.

Goddard III e Wilson (1972a; 1972b) analisaram o problema utilizando funções de onda GVB e chegaram essencialmente à mesma conclusão que Ruedenberg, apesar de a abordagem ser mais simples nos detalhes. Nesse trabalho o termo da energia cinética de “troca” (interferência) aparece explicitamente como sendo o único termo proporcional à estabilização energética devido à formação de ligação ao longo de toda a curva de potencial, na análise da molécula H_2 .

Para auxiliar a compreensão da relação do fenômeno da interferência com a ligação química, é mostrada abaixo uma ilustração do famoso experimento da dupla fenda, realizado com elétrons (Nascimento, 2008).

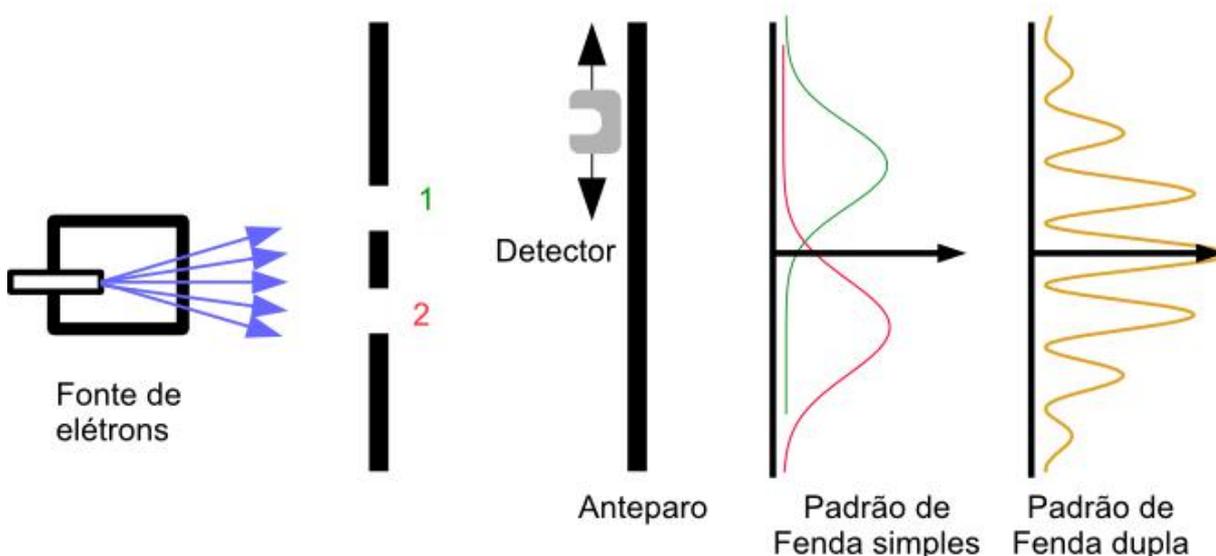


Figura 1.3. Esquema do experimento da dupla fenda com elétrons e padrões de resultados observados no caso de uma das fendas abertas ou as duas ao mesmo tempo.

Quando o canhão dispara elétrons contra ao anteparo e somente uma das fendas é aberta, a amplitude observada pelo detector, que é a densidade de probabilidade, é proporcional ao quadrado da função de onda do elétron ao passar pela fenda 1 ou pela fenda 2:

$$P_i = |\phi_i|^2 \quad (i=1,2) \quad (8)$$

Quando as duas fendas são abertas e o canhão de elétrons é acionado, o resultado observado é distinto do que se esperaria para partículas clássicas. O padrão de amplitude é característico do fenômeno de interferência e pode ser escrito como:

$$P_{12} = |\phi_1 + \phi_2|^2 = (\phi_1^2 + \phi_2^2) + 2\phi_1\phi_2 \quad (9)$$

A soma dos dois primeiros termos podem ser considerada como o resultado esperado pela física clássica, ou seja, simplesmente a soma das amplitudes. O terceiro termo é, portanto, devido ao efeito quântico da interferência. É importante ressaltar que a interferência é um fenômeno de uma partícula, isto é, se dá entre os possíveis autoestados de uma partícula. Sobre a interferência, Richard Feynmann enunciou: *“Quando um evento puder ocorrer de várias maneiras distintas, a amplitude para se observar este evento é a soma das amplitudes para cada uma das distintas maneiras consideradas separadamente”* (NASCIMENTO, 2007). O evento em questão é a passagem do elétron por uma das fendas. A interferência ocorre para cada elétron com ele mesmo, à medida que ele pode passar pela fenda 1 ou pela fenda 2.

No caso de uma molécula simples, por exemplo, o H_2^+ , onde há um elétron e dois núcleos, o elétron pode estar sofrendo atração pelo núcleo 1 ou pelo núcleo 2, de forma que a interferência neste caso resulta em um aumento da densidade eletrônica na região internuclear. Isto pode ser estendido para um sistema de muitos elétrons, desde que se escreva uma função de onda tal que se possam especificar os estados de cada elétron, ou seja, utilizando um modelo de partícula independente. O modelo GVB-PP pode ser utilizado para estudar as contribuições de interferência e a formação da ligação química, entretanto esse modelo é falho para descrever a estrutura de sistemas moleculares com caráter multiestrutural, ou seja, que não podem ser representados por uma estrutura química única. É preciso utilizar uma abordagem mais generalizada para abranger o maior número de compostos possíveis.

Recentemente, Cardozo e Nascimento (2009a) publicaram um novo método de partição da energia denominado GPF-EP (*Generalized Product Function – Energy Partitioning*), que é baseado na função de onda GPF (McWEENY, 1959), que separa a função de onda em grupos de elétrons cujos comportamentos possam ser descritos como independentes; os grupos são constituídos de funções de onda normalizadas, que respeitam o princípio da antissimetria e são fortemente ortogonais. A função GPF pode ser considerada como uma generalização dos métodos GVB e SCVB, embora estes modelos tenham surgido depois e de forma independente. Quando o sistema é dividido em grupos de dois elétrons, a função de onda GPF é equivalente à função GVB-PP. Utilizando uma função de onda GPF

pode-se estudar as contribuições de interferência para cada grupo de elétrons, consequentemente permitindo o estudo de cada ligação química em uma molécula.

O método GPF-EP tem sido aplicado no estudo de moléculas diatômicas homonucleares (CARDOZO e NASCIMENTO, 2009b), hidrocarbonetos conjugados (CARDOZO *et al.*, 2010; FANTUZZI *et al.*, 2012), na molécula de benzeno (CARDOZO *et al.*, 2014), em hidrocarbonetos saturados (VIEIRA *et al.*, 2013) e em moléculas diatômicas polares (FANTUZZI e NASCIMENTO, 2014), mostrando que em todos estes compostos a ligação química decorre do fenômeno de interferência quântica, fenômeno que pode ser, então, considerado como unificador do conceito de ligação química. Embora eventualmente a contribuição da densidade quase-clássica apresente um mínimo na região da geometria de equilíbrio (FREITAS, 2010), foi mostrado que a energia de interferência e, em particular, a redução da sua componente cinética, é a grande responsável pela formação do poço de potencial nas moléculas.

O método GPF é construído dentro do formalismo de matrizes de densidade reduzidas (MDR). A densidade eletrônica é particionada em cada grupo em um termo quase-clássico e um termo de interferência. As expressões da densidade para cada par de elétrons e para cada grupo podem ser encontradas em (CARDOZO, 2009) e (FANTUZZI, 2013). A aplicação da partição na densidade eletrônica permite separar a energia total da molécula da seguinte forma:

$$E = E_{QC} + E_{interf.} = (E_{ref} + E_x) + (E_I + E_{II}) \quad (10)$$

em que E_{ref} é a energia de referência, E_x é a energia de troca intergrupo, E_I é a energia de interferência de primeira ordem e E_{II} é a energia de interferência de segunda ordem. A energia de referência é uma soma das contribuições totais cinética (T), potencial elétron-núcleo ($V[en]$), repulsão intereletrônica ($V[ee]$) de referência e repulsão internuclear:

$$E_{ref} = T_{ref} + V[en]_{ref} + V[ee]_{ref} + \frac{1}{2} \sum_{A,B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (11)$$

A energia de interferência de primeira ordem possui uma parcela de energia cinética, outra de energia potencial e uma de repulsão intereletrônica total:

$$E_I = \sum_{\mu=1}^{\eta} E_I^{\mu} = \sum_{\mu=1}^{\eta} (T_I^{\mu} + V[en]_{I}^{\mu} + V[ee]_{I,total}^{\mu}) \quad (12)$$

em que η é o número de grupos. A energia de interferência de segunda ordem, por sua vez, contém contribuições da repulsão eletrônica intragrupo e intergrupo:

$$\mathbf{V}[ee]_{II} = \sum_{\mu=1}^n \mathbf{V}[ee]_{(II)}^{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^n \mathbf{V}[ee]_{I,(II)}^{\mu, \nu} \quad (13)$$

Finalmente, a energia de troca é dada por:

$$E_x = \sum_{\mu, \nu=1}^n \mathbf{V}[ee]_{xx}^{\mu, \nu} \quad (14)$$

e contém apenas os termos de troca intergrupo. A contribuição da troca intragrupo já é contabilizada nos termos quase-clássicos e de interferência dos grupos.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo o foco da discussão passa para o assunto do estudo em si: a molécula de C_2 , onde será feito um breve resumo de dados experimentais e teóricos encontrados na literatura, tanto de cunho geral como especificamente relacionados à investigação sobre a estrutura química desta molécula.

2.1 A Molécula C_2

Dicarbono (C_2) é uma molécula simples e mais raramente encontrada livre no ambiente terrestre do que outras moléculas diatômicas homonucleares como O_2 e N_2 . No entanto, esta substância pode ser encontrada em ambientes tão variados quanto interessantes.

Apesar de apresentar a segunda maior energia de dissociação dentre as moléculas diatômicas homopolares (ver a Tabela 2.1), atrás somente do N_2 , e portanto ser altamente estável em relação a atomização, o C_2 é extremamente reativo. Ele pode ocorrer como intermediário em reações de dissociação de alta energia de hidrocarbonetos, por irradiação, sendo geralmente produzido em algum estado excitado emissivo (WELTNER e VAN ZEE, 1989). O exemplo mais comum disto é a cor azul característica nas chamas de queima de hidrocarbonetos (HOFFMAN, 1995). A presença do C_2 já foi observada também, por exemplo, como subproduto da pirólise benzeno líquido induzido por choque (NICOL *et al.*, 1986), da fotodissociação do acetileno a 193 nm (WODTKE e LEE, 1985), na chama de difusão de $He + C_2H_2$ (WINICUR e HARDWICK, 1985), na chama de C_2Cl_4 + vapor de sódio (CURTIS e SARRE, 1985) e na reação direta do carbono atômico (3P) com CH (BOGIO-PASQUA 1998). A descarga de um arco voltaico entre dois eletrodos de grafite pode produzir vapor atômico de carbono, que forma aglomerados moleculares C_n , dentre eles o C_2 (SKELL, 1965; GINGERICH, 1994). As moléculas de C_2 podem polimerizar formando C_n , de modo que a distribuição de composição do vapor de grafite depende da temperatura e da pressão. O C_2 pode ser obtido desta maneira, ou a partir da fotólise de um haleto orgânico como o C_2Cl_4 (HU, 2005). Utilizando métodos como estes, a reatividade do C_2 foi amplamente estudada, evidenciando o caráter ácido fortíssimo que ele apresenta. Na maioria das reações do C_2 com compostos orgânicos, como álcoois (SKELL e HARRIS, 1966) ou aldeídos e cetonas (SKELL e PLONKA, 1970) ocorre abstração de hidrogênio formando C_2H e acetileno.

O C_2 também desempenha um papel importantíssimo na astroquímica, seja na

atmosfera nas estrelas de carbono (FUJITA, 1980; McKELLAR, 1960; GOEBEL 1983), no próprio Sol (BRAULT, 1982) em cometas (PLUMER e STRONG, 1966; KRISHNASWAMY, 1997) e em nuvens interestelares. A observação da banda de Swan, que envolve uma série de transições de estados excitados de moléculas como CH, CN e C_2 (neste trata-se da transição $a^3\Pi_u \leftarrow d^3\Pi_g$ com $\lambda=561$ nm) e é responsável pela coloração azul característica de muitos cometas, é uma das principais formas de analisar a composição de carbono em ambientes estelares, devido à intensidade desta banda. A maior parte das propriedades espectroscópicas e estados excitados do C_2 já eram conhecidos e bem documentados desde os anos 1970 (HUBER e HERZBERG, 1979).

A variedade de estados excitados do C_2 e suas peculiaridades são outros motivos que tornam esta molécula tão interessante. Atualmente, são conhecidos experimentalmente mais de 17 estados eletrônicos desta molécula, e o número de estados previstos teoricamente é ainda maior (MARTIN, 1992; SU *et al.*, 2011; SCHMIDT e BACKSAY, 2011). O estado fundamental é $X^1\Sigma_g^+$, mas o estado $a^3\Pi_u$ está apenas a 716 cm^{-1} (cerca de 2 kcal/mol ou 0,003 hartree) acima em energia, caracterizando uma quase-degenerescência. Antigamente pensava-se que o $a^3\Pi_u$ era o estado fundamental, por causa da intensidade das bandas de Swan observadas e por ser a previsão quantitativa do modelo HF (ver a seção 2.2.1).

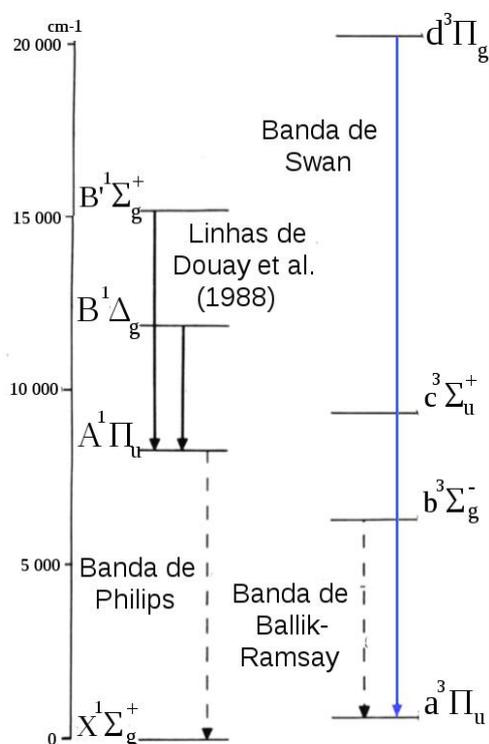


Figura 2.1. Alguns estados excitados de baixa energia do C_2 . Algumas linhas conhecidas são mostradas em destaque. (Adaptado de DOUAY *et al.*, 1988).

Por ser um sistema com 8 elétrons de valência, o C_2 possui muitos estados excitados de baixa energia, tanto tripletos quanto singletos. É conhecida a ocorrência de cruzamentos evitados entre estados adiabáticos, por exemplo, o cruzamento entre os estados $X\ ^1\Sigma_g^+$ e $B'\ ^1\Sigma_g^+$ em cerca de 1,6 Å.

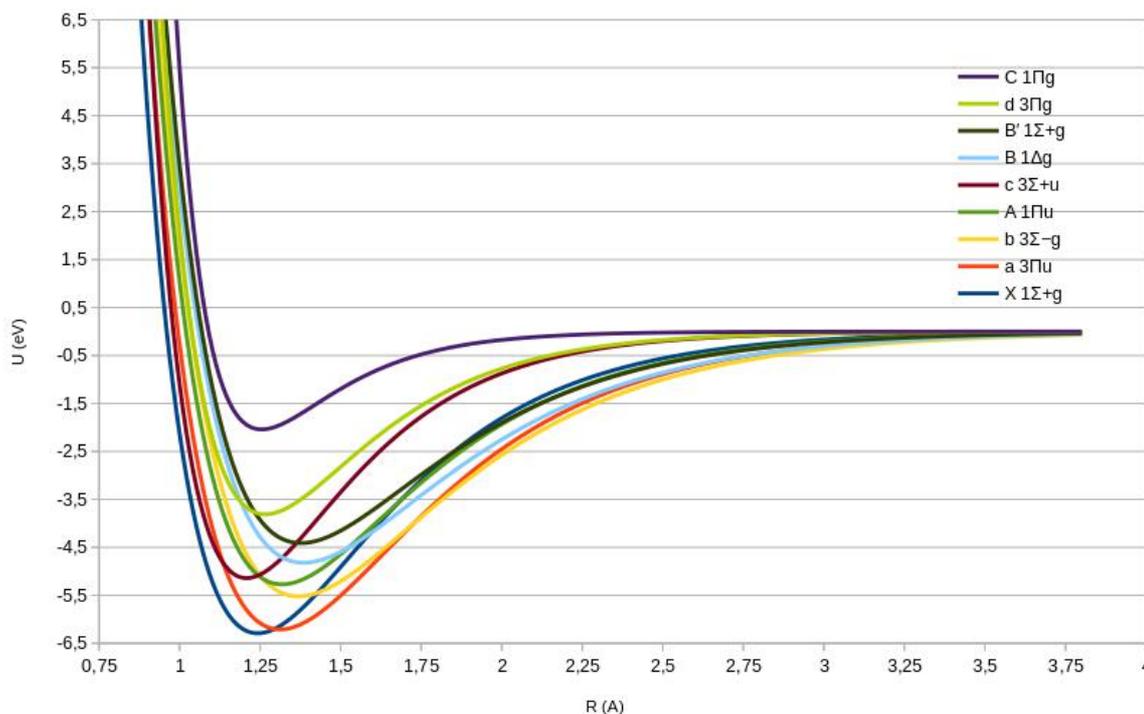


Figura 2.2. Curvas de potencial ilustrativas de alguns estados de baixa energia do C_2 . As curvas foram construídas ajustando os valores de distância de equilíbrio e frequência vibracional experimentais (HUBER e HERZBERG, 1979) em uma função potencial de Morse (MORSE, 1929).

Um fato interessante acerca dos diferentes estados do C_2 é que as distâncias internucleares de equilíbrio variam em uma faixa significativamente grande de um estado para outro, assumindo valores entre 1,23 Å e 1,53 Å (ver a Tabela 2.2). Curiosamente, a variação nas distâncias cobre praticamente toda a faixa de valores para ligações carbono-carbono em moléculas orgânicas, sejam simples, duplas ou triplas (ver a Tabela 2.3).

No C_2 também ocorre o fato de alguns estados excitados apresentarem um comprimento de ligação menor do que o do estado fundamental, uma exceção à intuitiva correlação entre comprimento e força de ligação, conhecida como regra de Badger (BADGER, 1935). Estes fatos curiosos sobre o C_2 serão importantes ao tratar dos problemas sobre a ligação química nesta molécula.

2.2 A Estrutura química da molécula de C_2

2.2.1 A descrição em termos de orbitais moleculares

A descrição da molécula de C_2 , assim como outras moléculas diatômicas homonucleares do primeiro e segundo período, pode ser feita de forma bem simples a partir do modelo MO, de forma que é amplamente divulgada em livros-texto de química de nível universitário. O diagrama de orbitais moleculares para as moléculas de B_2 , C_2 e N_2 são apresentados abaixo, para fins de comparação (a escala do eixo vertical é arbitrária):

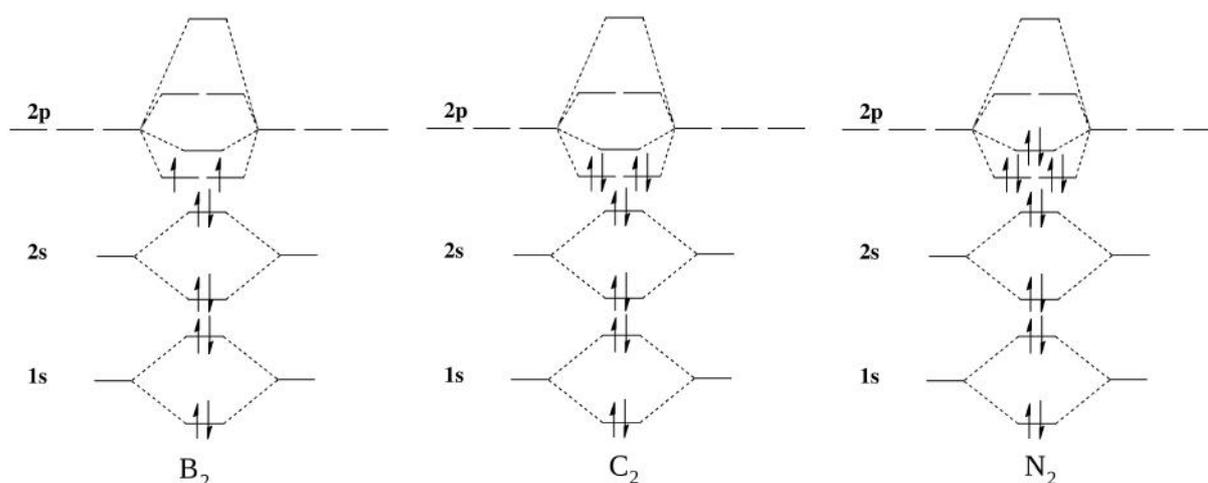


Figura 2.3. Diagrama de orbitais moleculares para as espécies B_2 , C_2 e N_2 no estado fundamental.

Fazendo as combinações dos orbitais por simetria, são geradas as configurações eletrônicas para o estado fundamental mostradas no diagrama acima. Para o caso do N_2 , é bem conhecido o resultado de que a ordem de energia dos orbitais π degenerados e do orbital σ não é, na verdade, aquela mostrada na Figura 2.3. Em todos os cálculos MO a energia do orbital σ é menor do que a dos orbitais π degenerados, levando a um desacordo com o experimento (NASCIMENTO, 2007). Na verdade isto ocorre para o C_2 também, de uma forma análoga (veja mais adiante).

As principais informações que o modelo MO poderia fornecer a respeito das moléculas, a princípio, seriam a energia total, a energia dos orbitais, potenciais de ionização, a partir do Teorema de Koopmans (SZABO e OSTLUND, 1996), a geometria de equilíbrio, frequências vibracionais (nesse caso só há um modo vibracional) e o momento de dipolo elétrico (que nesse caso é nulo). Não temos nenhuma informação direta acerca da estrutura química. Particularmente, no caso de moléculas diatômicas os orbitais moleculares

concentram a densidade eletrônica no eixo de ligação dos átomos, e não há como se ter orbitais deslocalizados, no sentido de estarem espalhados em mais de um eixo de ligação. Utilizando (inapropriadamente) o modelo MO para determinar ordens de ligação, encontramos respectivamente os valores 1, 2 e 3 para as B₂, C₂ e N₂. No passado este resultado era defendido inclusive com o apoio de dados experimentais, como a correlação com energias de dissociação e comprimentos de ligação (veja a Tabela 2.1). As energias de dissociação para estas três moléculas variam na proporção 1 : 2,1 : 3,2 e os comprimentos de ligação são decrescentes.

Tabela 2.1 Energias de dissociação de ligação e distâncias internucleares de equilíbrio de algumas moléculas diatômicas homonucleares.

Molécula	H ₂	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
D ₀ ²⁹⁸ /kJ mol ⁻¹ ^a	436	113	297	607	945	498	158
R ₀ / Å ^b	0,7414	2,6729	1,590	1,2425	1,0977	1,2075	1,4119

a: DARWENT, 1970. **b:** HUBER e HERZBERG, 1979.

Entretanto, a comparação sugerida pela tabela é imprópria, pois estão sendo comparados átomos diferentes, e a energia de ligação dependerá de certa forma da carga nuclear, e inclusive de outros efeitos estabilizantes, como por exemplo o acoplamento tripleto entre os elétrons desemparelhados no B₂. Para se certificar disto, basta olhar para as outras moléculas que foram colocadas convenientemente na tabela. A previsão qualitativa do modelo MO para as moléculas B₂, C₂, N₂, O₂ e F₂ é, respectivamente, ordens de ligação 1, 2, 3, 2 e 1. A proporção das energias de dissociação é 1 : 2,1 : 3,2 : 1,7 : 0,5 – a proporção só acompanha as três moléculas citadas inicialmente. Isto sem falar em outros exemplos, como H₂ e Li₂, que possuem energias totalmente destoantes com a tendência do resto das moléculas. O ajuste entre as ordens de ligação previstas e as energias de ligação trata-se, portanto, de uma coincidência.

Na Tabela 2.2 são mostradas as previsões de ordem de ligação pelo modelo MO para vários estados excitados do C₂, a partir da configuração eletrônica, em comparação com distâncias de equilíbrio experimentais. Verifica-se claramente que não há uma correlação bem definida entre a ordem de ligação e o comprimento de ligação de cada estado. Estados cujo modelo MO prevê ordem ligação 2 possuem distâncias de ligação que variam entre 1,24 Å e 1,38 Å. Estados com ordem de ligação igual a 3, segundo a previsão MO, possuem distâncias de equilíbrio entre 1,23 Å e 1,53 Å e o estado com ordem de ligação 4 possui distância de ligação 1,25 Å. Os estados estão colocados na tabela na ordem experimental de energia, que

não necessariamente corresponde à ordem prevista pelo modelo MO.

Tabela 2.2. Configurações eletrônicas HF, ordens de ligação previstas e distâncias de equilíbrio experimentais para vários estados do C_2 .

Estado	Configuração eletrônica ^{a,b,c}	Ordem de ligação prevista	R_0 (Å) ^d
X $^1\Sigma_g^+$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$	2	1,2425
a $^3\Pi_u$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^1$	2	1,3119
b $^3\Sigma_g^-$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	2	1,3692
A $^1\Pi_u$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^1$	2	1,3184
c $^3\Sigma_u^+$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$	3	1,23
B $^1\Delta_g$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	2	1,3855 ^e
B' $^1\Sigma_g^+$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	2	1,3774 ^e
d $^3\Pi_g$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^2$	3	1,2661
C $^1\Pi_g$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^2$	3	1,2552
D $^1\Sigma_u^+$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$	3	1,2380
e $^3\Pi_g$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^1(1\pi_g)^1$	3	1,5351
E $^1\Sigma_g^+$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$	4	1,2529

a: SU *et al.*, 2011. **b:** HOFFMAN, 1970. **c:** MULLIKEN, 1939. **d:** HUBER e HERZBERG, 1979. **e:** DOUAY *et al.*, 1988.

Na verdade o modelo MO erra até em prever o estado fundamental do C_2 . Cálculos HF realizados no programa GAMESS (SCHMIDT *et al.*, 1993) versão Agosto, 2013 com a base cc-pVTZ (DUNNING Jr., 1989) mostram que a energia calculada especificando a multiplicidade igual a 3 no cálculo é sempre menor do que quando se especifica multiplicidade 1. A curva de energia potencial para o primeiro caso apresenta instabilidades, e converge para diferentes estados em diferentes regiões da curva: até 1,29 Å, a configuração eletrônica do SCF convergido é $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$, equivale ao estado $^3\Sigma_u^+$, e apresenta um mínimo de energia em cerca de 1,19 Å; e a partir de 1,30 Å a configuração eletrônica é $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$, equivalente ao estado $^3\Sigma_g^-$. Isto ilustra o fato de que não se sabia que o estado fundamental era $^1\Sigma_g^+$ até a década de 1960 (WELTNER e VAN ZEE, 1989).

Existe uma dificuldade inerente em obter resultados precisos para as curvas de potencial do C_2 , mesmo quando se parte para métodos pós-HF, que a princípio descrevem correlação eletrônica. Nem mesmo cálculos *coupled cluster* descrevem bem certos estados (BARLETT e WATTS, 1992). Esta dificuldade é atribuída ao fato de o C_2 apresentar um caráter multiconfiguracional, ou seja, não pode ser bem descrito por uma única estrutura ou configuração eletrônica, provavelmente devido à alta quantidade de estados próximos ao estado fundamental.

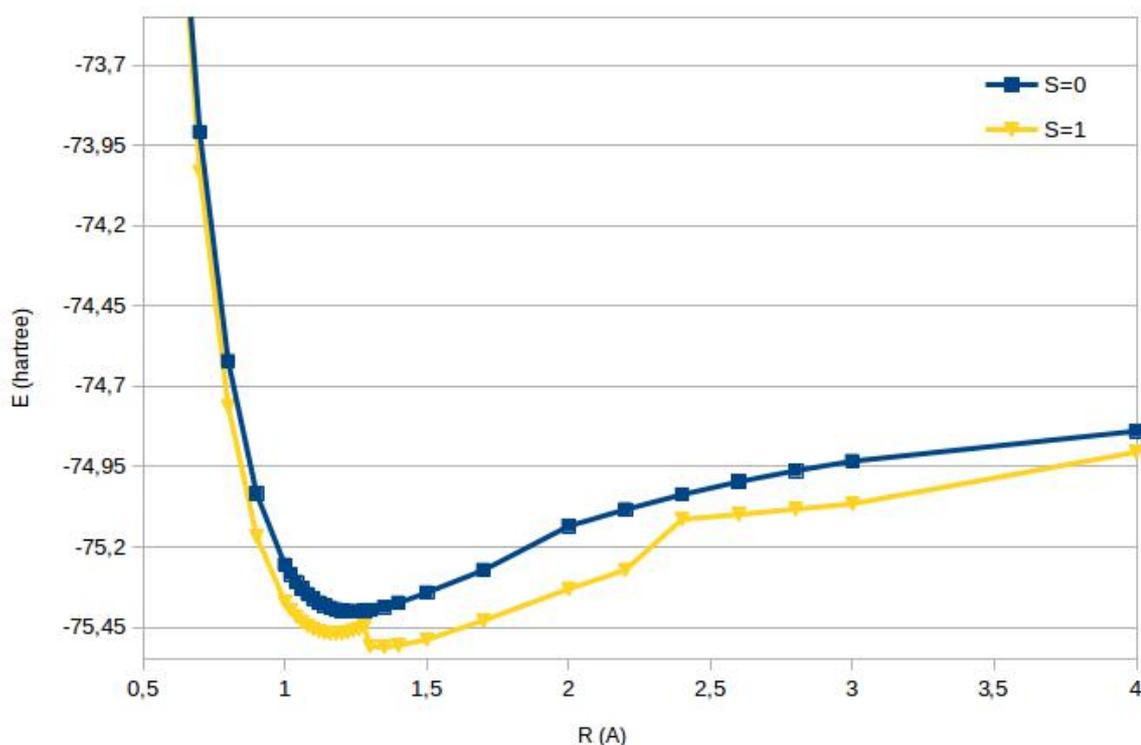


Figura 2.4. Resultados de um cálculo HF para o C_2 variando a distância interatômica e especificando diferentes multiplicidades de spin.

2.2.2 A molécula de C_2 na perspectiva tradicional da química

Causa estranheza aos químicos a forma de ligação no C_2 prevista para o estado fundamental pelo modelo MO, que consiste em duas ligações π “flutuando” entre os átomos de carbono e nenhuma ligação σ . É improvável que haja um estado ligado em uma molécula sem nenhuma superposição frontal de orbitais. Além disso, a previsão qualitativa a partir desta figura para a estrutura molecular do C_2 é que a formação de uma molécula C_3 a partir de $C_2 + C$ deveria acontecer através de um ataque ao sistema π do C_2 , formando uma molécula

triangular (NASCIMENTO, 2007). Tal molécula nunca foi observada, o estado fundamental do C_3 é linear (WELTNER e VAN ZEE, 1989).

Como a teoria MO não é adequada para descrever estrutura química, temos que procurar outros meios de investigar a natureza da ligação química na molécula de C_2 . Vamos começar do mais simples: como a visão química clássica, aquela de Lewis e de Pauling, descreve a estrutura do C_2 ? Se fôssemos desenhar uma estrutura de Lewis para esta molécula, chegaríamos às seguintes possibilidades:

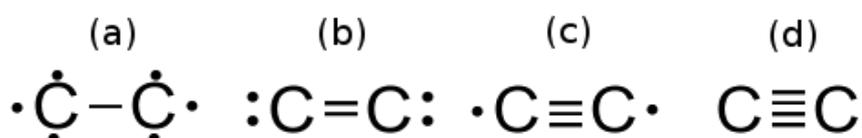


Figura 2.5. Estruturas de Lewis possíveis para um arranjo de dois átomos de carbono.

Das quatro estruturas, apenas (d) satisfaria a regra do octeto. Podemos associar as três primeiras estruturas ao etano, etileno e acetileno, respectivamente, desconsiderando os átomos de hidrogênio. Se o C_2 fosse representado por uma destas estruturas, sua estrutura eletrônica seria inteiramente análogo ao respectivo hidrocarboneto. Se a estrutura química verdadeira fosse a (d), não haveria possibilidade de analogia com nenhum outro composto de carbono, de modo que este seria um composto único.

Mas de que modo poderíamos combinar os orbitais a fim de formar uma ligação quádrupla? Uma maneira possível é combinar os orbitais atômicos do carbono de forma a gerar híbridos sp^3 . Dois átomos de carbono com tal configuração podem superpor seus orbitais, gerando ligações de simetria pseudo- π conhecidas como ligações “banana” ou “curvas” (*bent bonds*) (WIBERG, 1996). Veja a Figura 2.6.

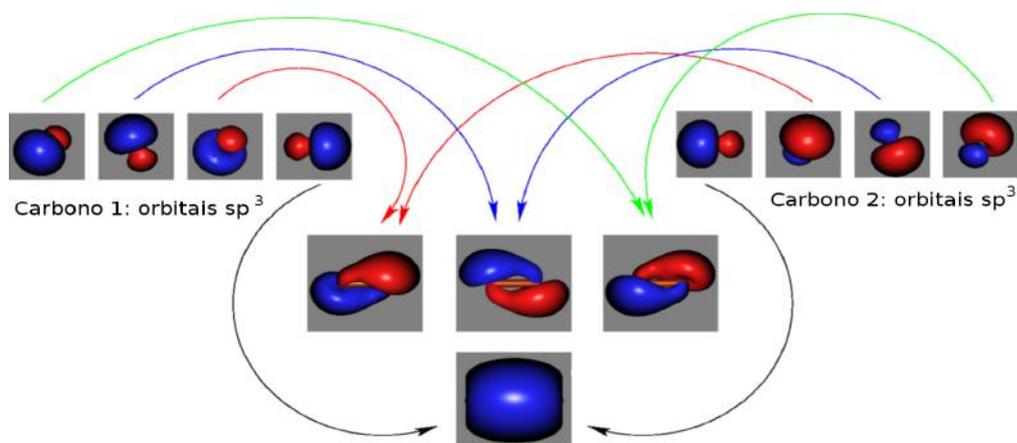


Figura 2.6. Proposta de estrutura da molécula de C_2 utilizando *bent bonds* (Adaptado de MATXAIN *et al.*, 2013).

Mas afinal, como podemos decidir qual dentre as possibilidades descreve a estrutura

correta ou ao menos procurar pistas que a indiquem? Vamos voltar a energias de ligação. Uma forma mais “justa” de efetuar uma comparação entre as energias e ordens de ligação em moléculas do que a apresentada no item 2.2.1 seria usando valores sem mudar os átomos envolvidos na formação da molécula. No caso do carbono é fácil de fazer isto, pois temos justamente o etano, eteno e acetileno como modelos para uma ligação simples, dupla ou tripla envolvendo dois átomos de carbono. Na Tabela 2.3 são apresentados alguns valores experimentais úteis nesta comparação.

Tabela 2.3. Comparação de parâmetros relacionados à ligação C-C para hidrocarbonetos de 2 carbonos e o C_2 .

Molécula	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_2
$D_{C-C}^{298}/kJ\ mol^{-1}$ ^a	90,0	174,1	230,7	142,4
ω_{C-C} / cm^{-1} ^b	995	1623	1974	1855
$R_{C-C} / \text{Å}$ ^b	1,536	1,339	1,203	1,2425

a: BLANKSBY e ELLISON, 2003 ; b: JOHNSON III, 2013.

Com estes dados, tanto a comparação das frequências vibracionais como a dos comprimentos de ligação colocam o C_2 em uma posição intermediária entre uma ligação dupla e uma ligação tripla. Será que estes dados experimentais nos dão a resposta final para o problema? Não, estão longe de fazer isso. Para ter uma resposta definitiva sobre a estrutura química do C_2 precisamos analisar o que o tratamento quântico, com o auxílio de um modelo de partícula independente, nos dá como melhor alternativa. Este assunto foi alvo de estudos recentes na literatura, utilizando os mais diferentes métodos e chegando em resultados inconciliáveis. A seguir é feita um breve relato sobre estes estudos e dos principais resultados encontrados. Análises e críticas sobre estes estudos serão levantadas na seção 6.1.

2.2.3 Investigação da natureza da ligação química do C_2 na literatura

Apesar de Goddard III e seus colaboradores terem proposto o modelo GVB desde o final dos anos 1960 (GODDARD III 1967a; 1967b; 1968a; 1968b; 1969) e a descrição GVB da molécula de C_2 ser relativamente simples (NASCIMENTO, 2007), absolutamente nenhum artigo foi publicado na literatura sobre o assunto. Isto provavelmente se deu à falta de interesse de publicar sobre o assunto na época, ou por uma questão de prioridades, já que Goddard III estava publicando numerosos resultados de cálculos GVB para moléculas simples e estados excitados de baixa energia nos anos seguintes (Veja uma lista completa em

<http://www.wag.caltech.edu/publications/papers/>).

O primeiro trabalho a ser publicado sobre a natureza da ligação química no C_2 utilizando GVB e/ou SCVB só veio na década de 1990 (FORNI e SIRONI, 1995). Forni e Sironi estudaram a natureza da ligação carbono-carbono a partir da comparação das moléculas C_2 e C_2H_2 . Eles compararam a construção da molécula a partir de orbitais σ / π e utilizando ligações “curvas”. Foram feitos cálculos em nível GVB-PP (SC-PP), *full*-GVB (equivalente ao SCVB) e CASSCF(8,8), este último usado como referência para a energia de correlação recuperada pelos anteriores, utilizando quatro conjuntos de funções de base diferentes, variando a qualidade da base (duplo- ζ ou triplo- ζ) e o uso ou não de funções de polarização.

Os resultados obtidos pelo grupo mostram que, para o acetileno, o modelo de ligações “curvas” recupera uma parcela maior de correlação do que a separação σ / π convencional (0,6 – 0,8 %), em ambos os níveis PP e SCVB. Para o C_2 , no entanto, a ordem dos valores muda quando se trata do cálculo SC-PP ou full-SCVB (a recuperação de correlação na abordagem σ / π é 0,7 a 1,4% maior). No cálculo com aproximação de emparelhamento perfeito, a estrutura com ligações curvas apresenta menor energia; mas quando todos os acoplamentos de spin são considerados, a estrutura com ligações σ / π é a mais estável. Conclui-se que, para o C_2 , a inclusão de todos os acoplamentos de spin possíveis é essencial para obter uma descrição precisa da estrutura eletrônica. Em outras palavras, a aproximação de emparelhamento perfeito do C_2 não pode ser aplicada sem um prejuízo à qualidade da descrição. No final, os autores tentam de alguma forma reconciliar os resultados previstos pelos modelos MO e VB:

“The qualitative picture of the orbitals and the values of the overlaps are compatible with the existence of a CC triple bond. A correspondingly naive application of MO theory would predict a bond order of two. A more sophisticated MO treatment, however, leads to a bond order intermediate between 2 and 3. [...] taking into account the role of all spin-couplings decreases the bond order with respect to the value of 3, [...] reconciling the SC and MO results”(FORNI e SIRONI, 1995).

Mais recentemente, Shaik e Hiberty (SU *et al.*, 2011) publicaram um estudo da ligação química no C_2 baseado em métodos VB modernos. No modelo VB, a função de onda é escrita como uma combinação linear de estruturas independentes. Para o C_2 , que possui 8 elétrons de valência, o número de estruturas possíveis de serem formadas é de 1764,

considerando acoplamentos dois a dois entre os elétrons e permitindo estruturas iônicas. Um cálculo considerando todas estas estruturas seria inviável, por isso Shaik e Hiberty realizaram cálculos VBSCF nas bases 6-31G* e cc-pTVZ considerando apenas 74 ou 92 estruturas, que foram divididas em 6 ou 7 grupos, onde cada estrutura dentro de um grupo está relacionada com outra por meio de excitações simples no espaço dos orbitais.

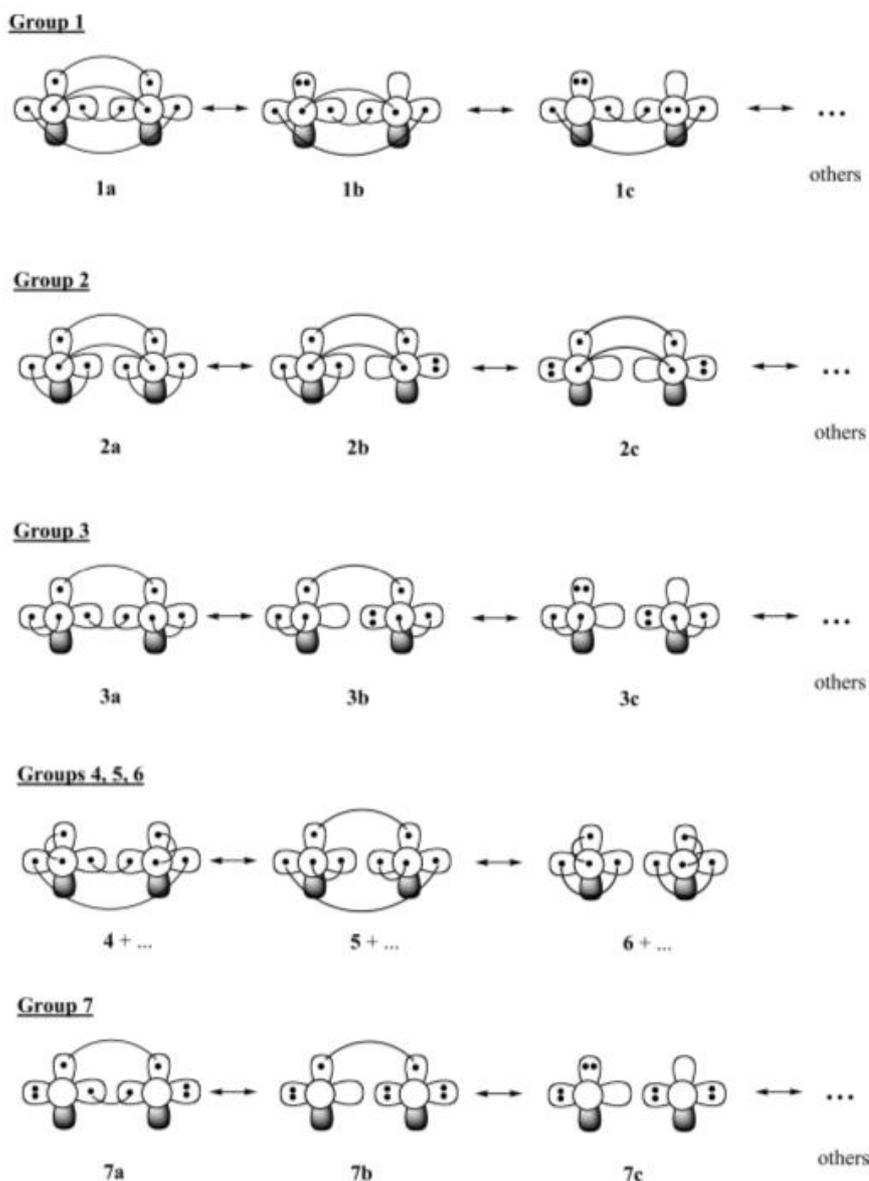


Figura 2.7. Estruturas VB utilizadas no trabalho de Shaik e Hiberty (SU *et al.*, 2011).

Em cada estrutura, os quatro orbitais em cada átomo são dois orbitais híbridos sp_z , um orbital p_x e um p_y . O grupo 1 contém estruturas derivadas de um análogo do acetileno (1a), com 2 ligações π e uma ligação σ . O grupo 2 contém estruturas derivadas de um análogo do que seria a descrição MO da molécula, com apenas duas ligações π . O grupo 3 contém estruturas derivadas de um análogo do etileno, possuindo uma ligação σ e uma π . Os outros

grupos levam em consideração outras formas de acoplamento linearmente independentes.

O principal objetivo de Shaik e Hiberty era calcular a contribuição de cada estrutura ou cada grupo para a função de onda total. Isto pode ser feito a partir dos coeficientes obtidos no cálculo, mas não existe uma maneira única de obter os pesos a partir dos coeficientes. Os pesos foram calculados através das fórmulas de Coulson-Chirgwin, de Löwdin e pela simples normalização dos quadrados dos coeficientes e então comparados. Os resultados foram qualitativamente concordantes em cada abordagem, com os grupos 1 e 3 dando a maior contribuição para a função de onda (0.47-0.68 e 0.20-0.27, respectivamente). Foi ressaltado que o grupo 2, que poderia ser atribuído à estrutura MO do C_2 , contribui só com 0.01-0.05 da função de onda total. Com os resultados, eles também chegaram a conclusão que a melhor descrição para a estrutura eletrônica do C_2 seria um intermediário entre ligação dupla e ligação tripla.

Em seguida, Shaik e Hiberty passaram à investigação sobre a natureza da ligação química. Apesar de terem conseguido uma energia de dissociação acurada utilizando um cálculo VBCI, isto não dá informação nenhuma sobre qual a contribuição de cada componente da ligação (σ ou π) e da “espécie” da ligação na molécula. Shaik e Hiberty fazem distinção entre ligações covalentes “clássicas” e ligações que eles denominam “*charge-shifting*” (SHAIK *et al.*, 1992). Isto será melhor explicado adiante.

Para estimar as contribuições σ e π na ligação C-C, eles utilizam o conceito denominado por eles de energia de ligação *in situ* (SHAIK e HIBERTY, 2007). Para cada ligação, pode-se definir um estado de referência onde os elétrons mantêm os spins opostos, mas os termos de troca não são contabilizados. Isto é denominado estado *quase-clássico* (ver Figura 2.8). A diferença de energia entre o estado que leva em conta esta ligação (por exemplo, uma função de onda contendo somente o grupo 1) e o estado quase-clássico é denominada energia de ligação *in situ*. A relação é exemplificada abaixo para a ligação π :

$$D_e^{in\ situ, \pi} = E(\Psi(\mathbf{1})_{QC}^{\pi}) - E(\Psi(\mathbf{1})_{full}) \quad (15)$$

Para a ligação π , o valor encontrado é de cerca de 93 kcal/mol (concordante nas duas bases utilizadas) e bastante semelhante ao valor para o acetileno de 92,25 kcal/mol. Quando a análise é feita na ligação σ , os valores são discordantes nas duas bases utilizadas: 99,4 kcal/mol para 6-31G* e 64,1 kcal/mol para a cc-pVTZ. A energia *in situ* total da ligação C-C, dada por $E_{total}^{in\ situ} = 2D_e^{\pi} + D_e^{\sigma}$ é de 251 - 286 kcal/mol (considerando a incerteza do valor para a ligação σ). O valor está aproximadamente em acordo com o de 270,9 kcal/mol para o C_2H_2 .

Dentro do modelo VB, qualquer ligação química (ou seja, um par de elétrons acoplado

em singleto) pode ser descrito como uma combinação de três estruturas de ressonância: uma covalente e duas iônicas (Eq. 4). A energia da ligação também pode ser particionada em um termo covalente e um termo de ressonância iônica-covalente. Da mesma forma que na equação anterior, a energia de ressonância iônica-covalente pode ser calculada em relação a um estado de referência contendo as estruturas do grupo 1, e considerando a diferença de energia entre este estado e outro calculado só com as estruturas do grupo que não apresentam contribuições iônicas na ligação em questão:

$$D_0 = D_0^{cov.} + ER^{cov-ion} \quad (16)$$

$$ER^{cov-ion, \pi} = E(\Psi(\mathbf{1})^{\pi, cov.}) - E(\Psi(\mathbf{1})_{full}) \quad (17)$$

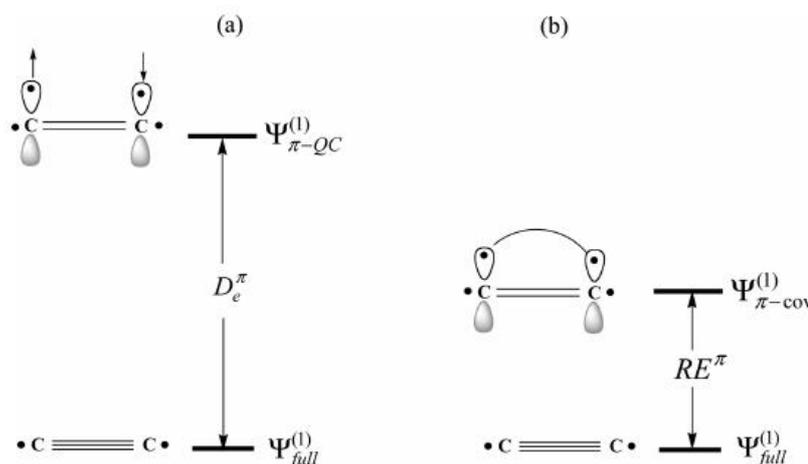


Figura 2.8. Definições de energia de ligação *in situ* (a) e energia de ressonância iônica-covalente (b) (SU *et al.*, 2011).

Quando a parcela iônica da energia da ligação é maior que a covalente, eles denominam a ligação como *charge-shifting bond*. A partir do cálculo dos termos separados, eles concluem que a ligação σ no C₂ é uma ligação covalente clássica, enquanto as ligações π estão em um nível intermediário entre as ligações covalentes e ligações *charge-shifting*.

Não mais do que um ano depois, os mesmos pesquisadores publicaram um trabalho controverso na revista *Nature Chemistry* defendendo uma posição diferente (SHAIK *et al.*, 2012). Desta vez, em um estudo da molécula de C₂ e suas análogas isoeletrônicas CN⁺, CB⁻ e BN utilizando tanto o modelo VBSCF quanto cálculos *full-CI/6-31G**, Shaik e colaboradores afirmam que estas moléculas possuem uma ligação quádrupla. A 4ª ligação, que pode ser vista na estrutura (1a) da Figura 2.7, é formada por dois orbitais híbridos sp direcionados em sentidos opostos, sendo por isto denominada por eles como “ligação invertida”. Como

argumento, eles defendem que a energia *in situ* da 4ª ligação pode ser calculada, e vale entre 12-17 kcal/mol, dependendo da molécula. No caso do C_2 , este valor corresponde a cerca de 15% da energia de ligação total, de modo que não deve ser desprezado.

A energia de ligação *in situ* para a 4ª ligação no C_2 é calculada por dois modos independentes: o primeiro é análogo à equação (15); o segundo é tomando a metade da diferença de energia entre o C_2 no estado fundamental e o estado tripleto formando ao inverter os spins dos elétrons da 4ª ligação (que é o estado $c^3\Sigma_u^+$). Pode-se mostrar que os dois modos são equivalentes (SHAIK e HIBERTY, 2007). O segundo modo de calcular a energia pode ser feito inclusive com a diferença de energia experimental entre os estados, que é de 9227 cm^{-1} (HERZBERG e HUBER, 1979).

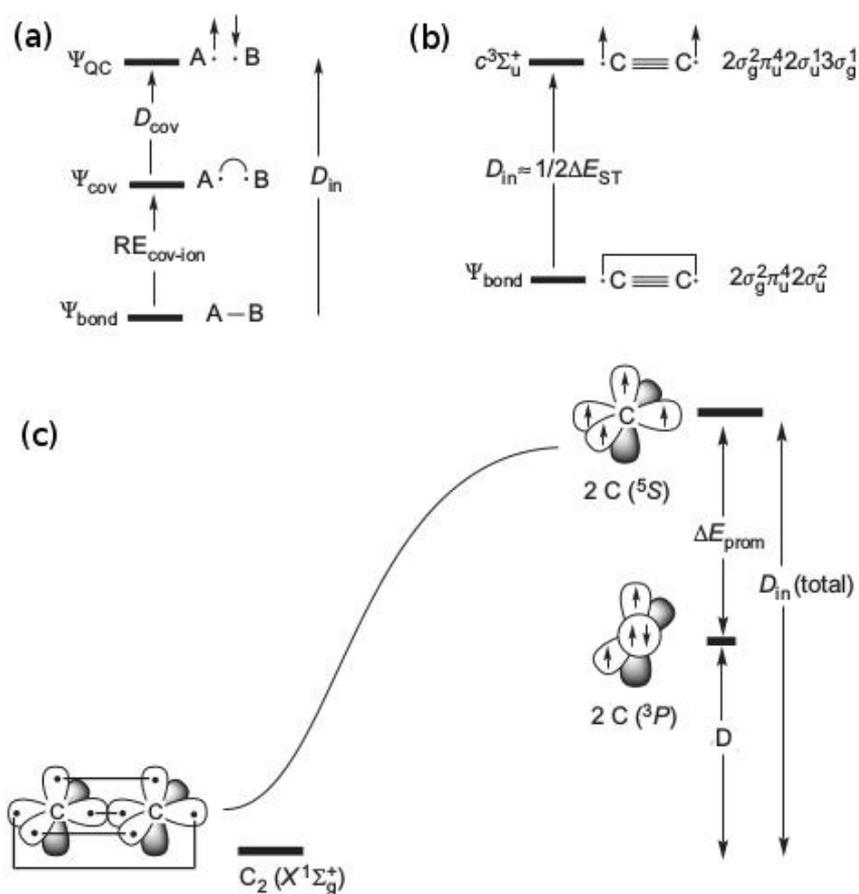


Figura 2.9. Metodologia de Shaik *et al.* para calcular a energia de ligação *in situ* total (c) e da 4ª ligação do carbono (a,b).

A energia de ligação *in situ* total é calculada desta vez em relação a um estado de referência não ligado, em que os dois átomos de carbono estão com os quatro elétrons de valência desemparelhados (no estado 5S), e também poderia ser obtido a partir de dados experimentais (veja a Figura 2.9). A energia de ligação *in situ* calculada para a molécula de C_2

é de 313,7 kcal/mol, valor que é comparado com o já conhecido do artigo anterior valor do C_2H_2 para argumentar que o primeiro possui uma ligação mais forte do que o segundo. Comparando a energia *in situ* das ligações π nos dois compostos, os valores são semelhantes (188 kcal/mol para o C_2 e 186 kcal/mol para o HCCH). A semelhança no valor sugere que a diferença entre as ligações dos dois compostos é por uma ligação σ . Note que o fato de o cálculo da energia *in situ* para a ligação σ frontal do C_2 resultar em valores discordantes dependendo da base é sequer mencionado neste artigo. Entretanto, a energia *in situ* da ligação invertida é calculada por dois métodos independentes, e estimada a partir de dados experimentais, chegando a resultados concordantes.

A afirmação de que a ligação no C_2 é mais forte que no C_2H_2 levanta uma questão importante: como explicar o fato de que a frequência fundamental do acetileno é maior (veja a Tabela 2.3)? Shaik e colaboradores não gastaram muitas linhas para tratar a questão neste artigo, apenas disseram que deveria existir algum fator que suavizasse a curva de potencial do C_2 nas vizinhanças da geometria de equilíbrio. Os autores alegam que é plausível que um dos fatores seja o cruzamento evitado com o estado $B' \ ^1\Sigma_g^+$ em aproximadamente 1,6 Å.

Shaik e colaboradores também usaram cálculos *full*-CI para estudar a natureza da 4ª ligação. A função de onda *full*-CI considera todas as configurações eletrônicas MO possíveis no espaço variacional gerado pelas funções de base, por isso no limite da base completa seria equivalente ao resultado exato não-relativístico para o sistema (SZABO e OSTLUND, 1996, p. 322). No resultado do cálculo, duas configurações em especial contribuem para mais de 80% da função de onda total. A primeira e maior contribuição é a do estado fundamental, e a segunda é uma excitação dupla dos elétrons do orbital antiligante $2\sigma_u$ para o ligante $3\sigma_g$. Por aproximação, podemos truncar a função CI mantendo só estes termos e teremos um cálculo biconfiguracional, TCSCF (*two-configuration self consistent field*). A função TCSCF neste caso pode ser escrita como:

$$\Psi_{TCSCF} = C_1 |(2\sigma_g^2 1\pi_u^4) 2\sigma_u \overline{2\sigma_u}| - C_2 |(2\sigma_g^2 1\pi_u^4) 3\sigma_g \overline{3\sigma_g}| \quad (18)$$

Pode-se mostrar que isto é equivalente a um cálculo GVB-PP considerando apenas o acoplamento de um par de elétrons (GODDARD III e HARDING, 1978), de forma que pode-se combinar os orbitais $2\sigma_u$ e $3\sigma_g$ para gerar dois orbitais mono-ocupados e não-ortogonais, ϕ_1 e ϕ_2 (BROBOWICZ e GODDARD III, 1977):

$$\phi_1 = \frac{C_1^{1/2}(2\sigma_u) + C_2^{1/2}(3\sigma_g)}{C_1 + C_2^{1/2}} \quad (19)$$

$$\phi_2 = \frac{C_1^{1/2}(2\sigma_u) - C_2^{1/2}(3\sigma_g)}{C_1 + C_2^{1/2}} \quad (20)$$

Os orbitais calculados desta forma são mostrados abaixo, e dão exatamente os orbitais híbridos responsáveis pela 4ª ligação. A superposição (*overlap*) entre os orbitais é cerca de 0,44, um valor não desprezível. Isto somado ao fato de estes orbitais estarem ligados com uma energia de cerca de 16 kcal/mol reforçaria a argumentação de Shaik e colaboradores acerca da 4ª ligação.

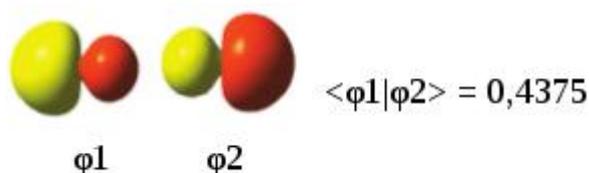


Figura 2.10. Orbitais não-ortogonais ϕ_1 e ϕ_2 envolvidos na 4ª ligação da molécula de C_2 segundo Shaik e colaboradores (2012).

Passado mais um ano, Shaik publicou um artigo na *Angewandte Chemie*, na forma de um diálogo bem-humorado entre Heryn Rzepa e Roald Hoffman: *One Molecule, Two Atoms, Three Views, Four Bonds?* (SHAIK *et al.*, 2013). Neste diálogo são discutidos vários aspectos acerca da molécula de C_2 e dos resultados publicados até então sobre a quarta ligação. Não é passado um ponto de vista único no artigo, mas ao longo do texto Shaik consegue convencer de certa forma os outros acerca da quarta ligação.

O único argumento novo em relação ao último artigo apresentado vem da consideração das entalpias de reação de perda dos átomos de hidrogênio do acetileno. As reações são:



A perda sucessiva dos hidrogênios do acetileno, gerando C_2 , pode ser dividida em duas etapas, mas curiosamente estas etapas não absorvem a mesma quantidade de energia. Shaik atribui a diferença de energia na segunda reação à formação de uma ligação adicional entre os átomos de carbono. A diferença de energia $\Delta H_{298}(21 - 22) = 16,8 \text{ kcal/mol}$ coincide com o valor calculado anteriormente para a energia *in situ* da quarta ligação.

Frenking e Hermann (2013) publicaram uma crítica geral aos argumentos usados por Shaik e colaboradores a favor da existência da quarta ligação no C_2 . Em primeiro lugar, a evidência mais direta que se teria contra uma ligação quádrupla, segundo eles, seria

justamente a frequência vibracional mais intensa do acetileno. A explicação de Shaik envolvendo uma suavização da curva de potencial devido a um cruzamento evitado deixou a desejar, segundo estes autores: a constante de força quadrática, que para uma molécula diatômica está relacionada com a frequência de vibração ω pela expressão $k = 4\pi^2c^2\omega^2\mu$, é uma propriedade da molécula *na distância de equilíbrio*. Ela expressa a força intrínseca que age no sistema na distância de equilíbrio. O cruzamento de estados citado ocorre significativamente distante da geometria de equilíbrio.

Quanto ao argumento envolvendo a diferença de energia entre as perdas sucessivas de hidrogênio do C_2H_2 , ela carrega a pressuposição implícita de que as componentes σ e π da ligação não mudam entre as moléculas. As diferenças nas distâncias de equilíbrio mostram que essa suposição não é justificável, como pode ser visto abaixo:

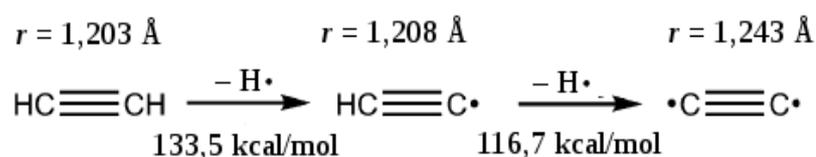


Figura 2.11. Esquema para a obtenção de C_2 a partir de acetileno, mostrando a variação de energia em cada etapa e as mudanças na distância C-C de equilíbrio.

A diferença de energia na segunda reação é acompanhada de um aumento na distância internuclear de equilíbrio. Assim, não há razão para assumir que a energia de dissociação menor ao quebrar a segunda ligação deve-se a uma ligação C-C mais forte. Isto poderia ser igualmente causado por uma estrutura eletrônica menos fortemente ligada (daí a maior distância de equilíbrio), porém energeticamente mais favorável.

A terceira grande objeção de Frenking e Hermann refere-se ao uso do estado altamente excitado 5S do carbono como referência para o cálculo da energia “*in situ*” total da molécula de C_2 . Este uso é classificado por eles como arbitrário e injustificado. A formação da molécula pode ser igualmente explicada pela aproximação de dois átomos de carbono no estado fundamental. De fato, a própria curva de potencial da molécula mostra que dissociação ocorre naturalmente na forma de dois átomos de carbono no estado 3P .

Frenking e Hermann reconhecem o fato de que o C_2 requer um *ansatz* multideterminantal para uma representação fiel da estrutura eletrônica. Por isso, eles realizaram um cálculo CASSCF(8,8)/cc-pVTZ para o C_2 a fim de determinar quais as configurações eletrônicas mais importantes para a função de onda total. Os resultados são mostrados na **Figura 2.12**. A única configuração que poderia ser associada ao carbono 5S ($2s^12p^3$) no limite da dissociação é a estrutura (b), que contribui para apenas 13% da função

total. A estrutura (b), coincidentemente, apresenta ordem de ligação igual a 4. Considerando o balanço de contribuição das configurações para a descrição completa da molécula de C_2 , Frenking e Hermann assumem que a ordem de ligação nesta molécula seria algo entre 2 e 3, o que inclusive estaria mais de acordo com os dados experimentais.

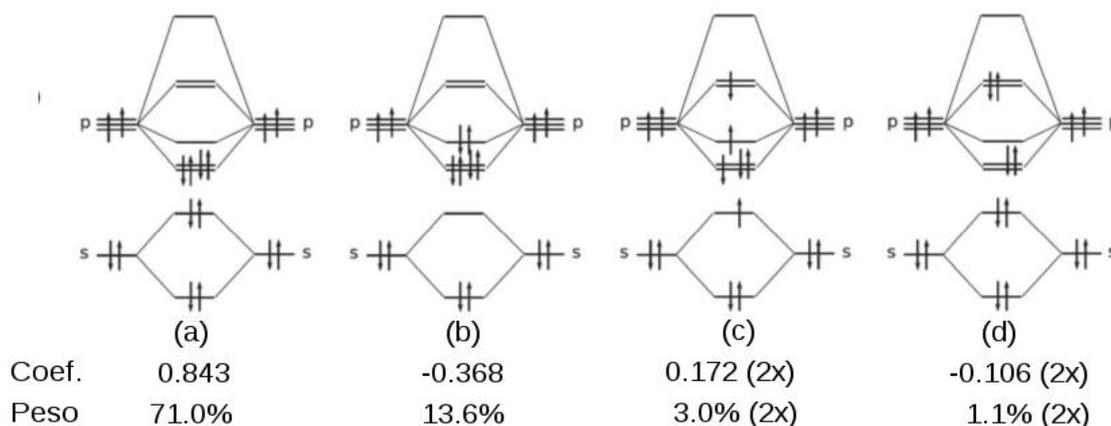


Figura 2.12. Diagramas MO mostrando as configurações mais importantes para a descrição CASSCF(8,8) do C_2 (FRENKING e HERMANN, 2013).

O artigo de Frenking e Hermann gerou uma tréplica que foi publicada na mesma edição da *Angewandte Chemie* (DANOVICH *et al.*, 2013). Desta vez, se responde sobre a questão das constantes de força do C_2 e do C_2H_2 dizendo que esta pode ser uma exceção à regra de Badger, assim como existem várias outras (KAUPP *et al.*, 2000). Afinal, isto acontece até mesmo entre os estados do C_2 : o estado excitado $c^3\Sigma_u^+$, que seria supostamente formado a partir da quebra da quarta ligação, possui uma constante de força que é maior que a do estado fundamental, e uma distância de equilíbrio ligeiramente menor (ver Tabela 2.2).

Também foram feitos cálculos CASSCF/6-31G* para o C_2 e o C_2H_2 considerando as excitações no espaço σ e no espaço π separadamente. No caso do C_2 , a curva de potencial HF fornece uma constante de força de 13,33 N/cm. O cálculo CASSCF permitindo excitações para os orbitais $3\sigma_g$ dá uma constante de força de 17,35 N/cm, um aumento significativo. Quando o cálculo CASSCF permite excitações para os orbitais π_g o valor da constante de força é apenas 9,31 N/cm. Quando cálculos semelhantes são realizados para o acetileno, a variação nos valores não é tão drástica (os números não são informados). Com isto, eles concluem que a correlação π desestabiliza a molécula de C_2 , enquanto esse efeito não ocorre no acetileno.

Em relação ao uso do carbono 5S como estado de referência para a energia de ligação *in situ* da molécula de C_2 , é dito que o estado de referência não é determinado pelo limite na dissociação, mas sim pelo estado dos fragmentos *dentro das moléculas*. O cálculo VB mostra

que o estado dominante do carbono no C_2 é $2s^12p^3$ e não $2s^22p^2$. Além disso, o uso da técnica de análise populacional NBO (*Natural bond orbital*), que é uma forma de gerar orbitais moleculares localizados, realizado em cálculos MRCI (*multireference CI*) e CASSCF(8,15) em várias bases dá a população do orbital 2s do carbono entre 1,193e e 1,223e. Daí eles concluem que o átomo de carbono na molécula de C_2 é cerca de 80% $2s^12p^3$, a saber, 5S .

Matxain e colaboradores publicaram ainda em 2013 um pequeno artigo (MAXTAIN *et al.*, 2013) descrevendo a molécula de C_2 no ponto de vista da *Natural Orbital Functional Theory* (NOFT), que foi formulada recentemente (GOEDECKER e UMRIGAR, 1998) e desenvolvida nos trabalhos de Piris (2007). A NOFT aborda o problema eletrônico molecular escrevendo a energia do sistema como um funcional da matriz de densidade reduzida de primeira ordem (MDR-1). Dentro do formalismo da teoria, são admitidas duas representações “únicas” no espaço dos orbitais (MAXTAIN *et al.*, 2013). Por um lado, há os orbitais naturais, que são construídos sem qualquer predefinição de forma ou simetria, e são otimizados para minimizar o funcional da energia. Estes orbitais formam uma MDR-1 diagonal e uma matriz de multiplicadores de Lagrange não-diagonal. Por outro lado, é possível transformar os orbitais otimizados para a chamada representação canônica, que possui a matriz de Lagrange diagonal mas a RDM-1 não diagonal.

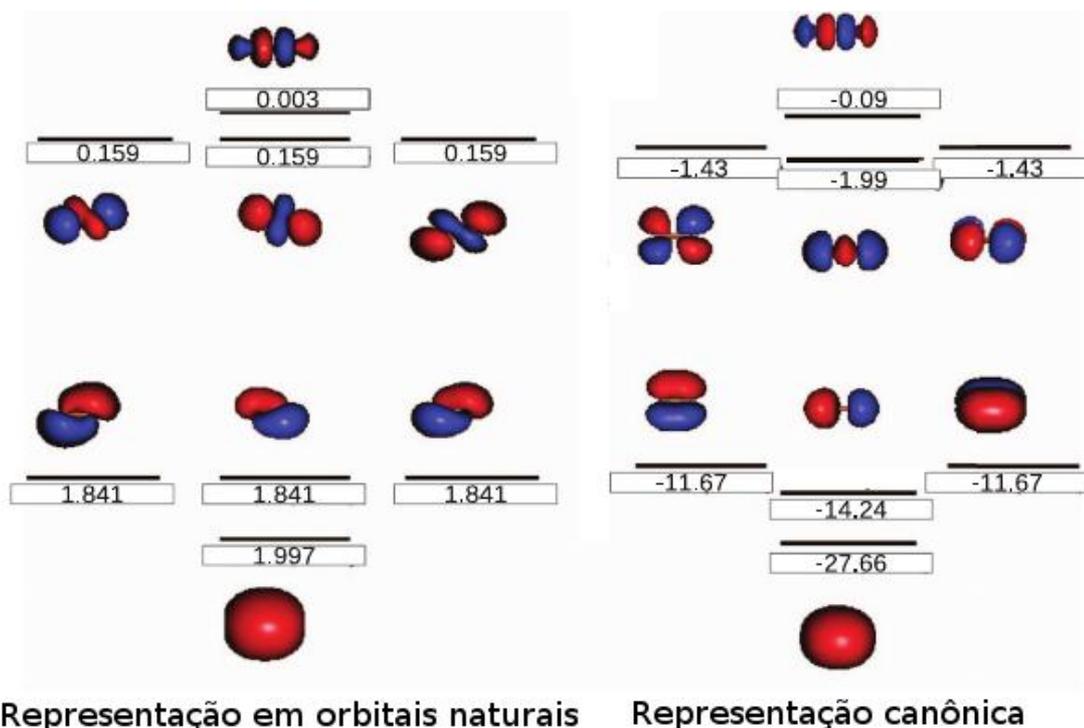


Figura 2.13. Resultados NOFT para a molécula de C_2 , mostrando os orbitais naturais, com as suas respectivas ocupações e os orbitais canônicos com suas respectivas energias em eV.

Os orbitais naturais para o C_2 são basicamente os orbitais “curvos” ou “banana” já vistos na Figura 2.6, sendo que são também obtidas as combinações antiligantes. A ordem de ligação para a molécula é deduzida pela semi-diferença entre as populações calculadas para os orbitais ligantes e não-ligantes, que podem ser vistas na Figura 2.14. A ordem de ligação obtida é de 3.52, apesar de qualitativamente haver quatro pares de elétrons envolvidos na ligação. A partir da representação canônica, que é qualitativamente idêntica ao conjunto de orbitais MO, pode-se obter estimativas das energias de ionização da molécula de C_2 razoavelmente precisas.

Já em 2014 foi publicado um trabalho sobre o C_2 apontando em uma direção totalmente diferente. Xu e Dunning Jr. (2014) apresentaram resultados de cálculos *full*-GVB para a molécula de C_2 . Na verdade, o procedimento adotado por eles foi realizar cálculos CASVB (THORSTEINSSON *et al.*, 1997) e obter orbitais não-ortogonais GVB através de uma transformação unitária no espaço dos orbitais, utilizando a base de autofunções de spin ortogonais de Kotani (PAUNCZ, 2000) para descrever os acoplamentos de spin. A função de onda total pode ser escrita como:

$$\Psi_{GVB} = \hat{A} \phi_{1A} \phi_{1B} \phi_{2A} \phi_{2B} \phi_{3A} \phi_{3B} \phi_{4A} \phi_{4B} \Theta \quad (23)$$

com

$$\Theta = \sum_{k=1}^{14} c_k \theta_k \quad (24)$$

onde \hat{A} é um operador que gera permutações do produto de orbitais a fim de gerar uma função antissimétrica, ϕ_i são os orbitais de valência dos átomos de carbono A e B, e Θ é a função total de spin, que para oito elétrons e spin $S=0$ contém 14 termos independentes (utilizando a Eq. 6). A autofunção que representa o emparelhamento perfeito é dada simplesmente por:

$$\theta_1 = \frac{1}{4} (\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (25)$$

Xu e Dunning Jr. encontraram que na geometria de equilíbrio, a autofunção de spin que representa o emparelho perfeito representa 67% da função de onda total. Um cálculo GVB-PP para a molécula de C_2 resulta em uma energia menor que o *full*-GVB em cerca de 20 kcal/mol na geometria de equilíbrio. Disto eles concluem que a molécula de C_2 não é bem descrita por um produto de pares de elétrons acoplados em singleto, com um conjunto de orbitais σ e π .

A função de onda total não depende da forma de ordenamento dos orbitais, nem a energia total. Entretanto, o valor dos coeficientes em cada autofunção de spin depende. Xu e

Dunning Jr. ordenaram os orbitais de duas formas diferentes e compararam os resultados.

A primeira forma de ordenamento foi denominada por eles de emparelhamento perfeito, sendo a descrita na equação 23. A segunda forma é denominada ordenamento “quase-atômico” e é feita da seguinte forma:

$$\Psi_{GVB} = \hat{A} \phi_{1A} \phi_{1B} \phi_{2A} \phi_{3A} \phi_{4A} \phi_{2B} \phi_{3B} \phi_{4B} \Theta \quad (26)$$

Ao efetuar o cálculo utilizando o ordenamento quase-atômico para a função de onda, a autofunção de spin θ_4 apresenta um coeficiente 0.91, o que equivale a 84% da função de onda total. Ao usar apenas a autofunção θ_4 na parte de spin, a energia GVB calculada com é 9,2 kcal/mol menor que a calculada em GVB-PP. A forma da autofunção θ_4 é:

$$\begin{aligned} \theta_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \frac{1}{6} \{ & 3\alpha\alpha\beta\beta + 3\beta\beta\alpha\alpha + (\alpha\beta + \beta\alpha) [\beta\alpha\alpha\beta - \beta\beta\alpha\alpha \\ & - (\alpha\beta - \beta\alpha)\beta\alpha] + \beta\beta(\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha\alpha) + (\beta\beta\alpha\alpha - \alpha\alpha\beta\beta)\beta\alpha \\ & - (\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)(\alpha\beta + \beta\alpha)\beta \} \end{aligned} \quad (27)$$

Apesar de parecer complicada, esta função de spin tem uma interpretação simples: os dois primeiros orbitais estão acoplados em singlete, os três orbitais seguintes, que são do mesmo átomo, estão desemparelhados, formando um acoplamento em quarteto. Os três orbitais seguintes estão organizados da mesma forma no segundo átomo, de forma que os dois quartetos se cancelam e a multiplicidade de spin na molécula como um todo é nula. Este acoplamento é denominado antiferromagnético, em analogia à estrutura descrita por Goddard III para a molécula de Cr_2 (GOODGAME e GODDARD III, 1981).

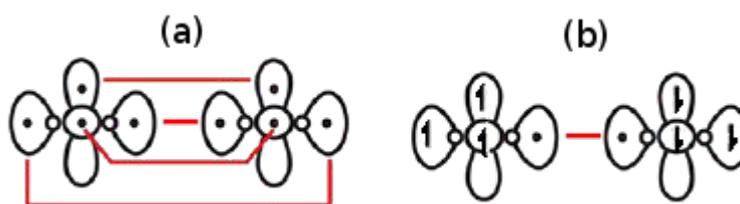


Figura 2.14. Diagramas GVB para o C₂ no caso de emparelhamento perfeito (a) ou antiferromagnético (b).

Os autores argumentam que a descrição em emparelhamento perfeito não funciona tão bem para a molécula de C₂ devido à “repulsão de Pauli” entre os dois pares de elétrons envolvidos nos acoplamentos frontais (o par da ligação σ e o par de orbitais lobo apontados em direções opostas), que possuem uma superposição significativa. A ocorrência desta repulsão aumentaria a energia da estrutura PP e assim diminuiria a contribuição desta estrutura para a função de onda total. A imagem mais nítida que poderia se ter da molécula de

C_2 seria uma mistura complexa de uma configuração PP e uma configuração antiferromagnética, e não seria prudente atribuir uma ordem de ligação para esta molécula.

A publicação mais recente acerca da natureza da ligação química do C_2 vem mais uma vez de Shaik e colaboradores, em um artigo mais extenso, contendo uma sumarização dos argumentos levantados anteriormente em favor da quarta ligação no carbono, aliada com críticas a outros trabalhos recentes sobre o assunto, inclusive os trabalhos de Xu/Dunning Jr. (2014) e Matxain *et al.* (2013), e alguns poucos resultados novos (DANOVICH *et al.*, 2014). A discussão sobre os resultados deste artigo ficará de fora da atuação deste trabalho devido ao fato de ele ser muito recente e de não ter havido tempo hábil para tratá-lo em detalhes.

Dada a quantidade surpreendente de publicações recentes sobre o assunto, é inegável que o tema sobre a ligação química no C_2 é ainda atual, tendo ressurgido nos últimos anos. Tendo em vista ainda a importância da molécula, que está presente desde em uma simples chama de uma vela até o papel central na química do carbono nos astros, que poderia estar relacionado até mesmo com a origem da vida, este tema é certamente importante e merece a nossa atenção. Por fim, o fato de as publicações serem divergentes em suas conclusões é um indicativo de que ainda há espaço para novas contribuições, que venham a conciliar as visões diferentes ou até mesmo refutar os argumentos levantados com base em novos dados ou em velhos conceitos que ainda não foram considerados.

3 Objetivos

Este trabalho visa, a partir de uma análise detalhada dos resultados publicados na literatura para a molécula de C_2 , estabelecer comparações e críticas à luz dos conceitos mais rigorosos de ligação química, de acordo com o Modelo de Partícula Independente GVB.

Além disso, também é colocado como objetivo a elaboração de uma descrição da natureza da ligação química de tal molécula a partir do método GPF-EP, estabelecendo quais são os fatores que contribuem para a formação da ligação química no C_2 .

Finalmente, se objetiva propor uma solução para o enigma da quarta ligação no C_2 utilizando todas as ferramentas e os resultados disponíveis até o momento para tal.

4 Metodologia

4.1 A descrição GVB da molécula de C₂

O estado fundamental do átomo de carbono pode ser representado pela configuração eletrônica (HF) $1s^2 2s^2 2p^2$, onde os orbitais “s” são duplamente ocupados. Entretanto, como já foi dito, a dupla ocupação orbital é uma imposição injustificada do modelo HF, embora possa se demonstrar que é uma aproximação válida para os orbitais do caroço, no caso, o orbital 1s (NASCIMENTO, 2007). No modelo GVB, esta restrição não é imposta *a priori*, fazendo com que os elétrons que ocupariam orbitais 2s possuam orbitais distintos e ligeiramente distorcidos. Na linguagem VB clássica, se diria que esses elétrons ocupam orbitais *híbridos*, mas a hibridação de orbitais, conforme concebida por Pauling, também era uma imposição e não um resultado natural do cálculo. Por isso, dentro do modelo GVB estes orbitais são denominados orbitais *lobos*. Assim, a estrutura eletrônica do átomo de carbono dentro do modelo GVB pode ser representada por dois elétrons ocupando orbitais lobos e dois elétrons ocupando orbitais p ortogonais entre si (considerando o caroço duplamente ocupado), como mostra o seguinte diagrama GVB:

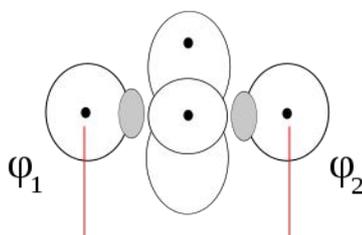


Figura 4.1. Diagrama GVB para o átomo de carbono (³P).

onde a linha representa o acoplamento dos elétrons dos orbitais lobos em singleto. A função de onda GVB neste caso é escrita como:

$$\Psi_{GVB}(C^3P) = \hat{A}[(1s)^2 \phi_1 \phi_2 (2p_x)(2p_y)] \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\beta(\alpha\beta - \beta\alpha)\alpha\alpha \quad (28)$$

Neste caso a única diferença para a função de onda HF, que seria da forma ROHF ou *Restricted Open Shell* HF, reside no fato de que o orbital 2s não é duplamente ocupado, mas cada elétron ajusta a sua densidade eletrônica para uma distribuição espacial otimizada. Note que existe mais de uma possibilidade de combinar dois átomos de carbono no estado fundamental para formar uma molécula C₂. Algumas destas possibilidades estão ilustradas na

Figura 4.2, que resultam nas configurações mostradas na Figura 4.3.

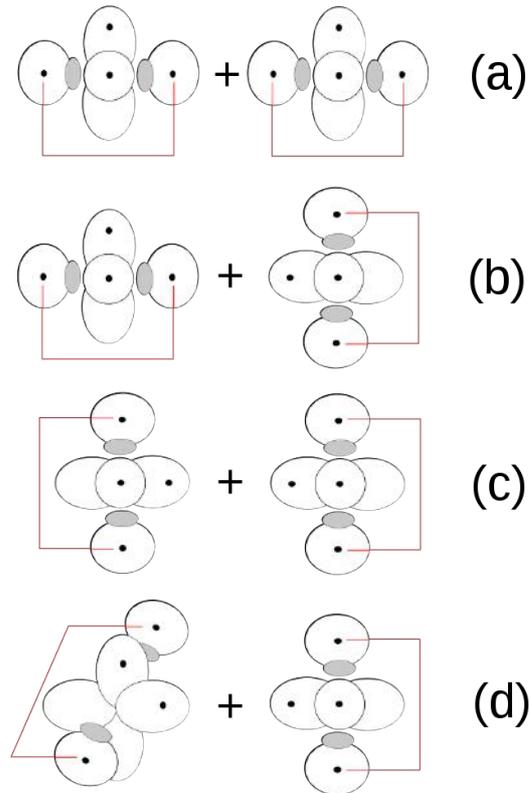


Figura 4.2. Exemplos de colisões entre átomos de carbono em diferentes orientações.

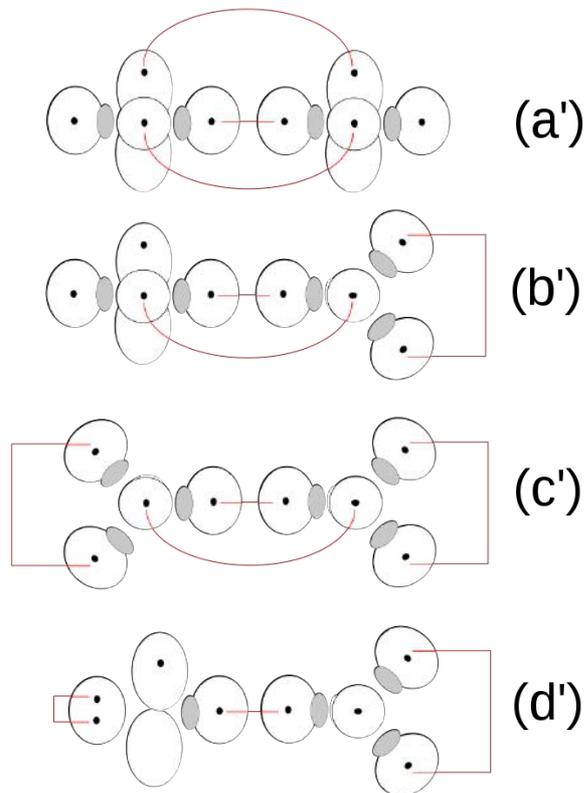


Figura 4.3. Formação da molécula de C_2 em diferentes configurações (estados).

A forma que combine os átomos de modo a gerar o maior número de efeitos estabilizantes, isto é, acoplando os elétrons de átomos diferentes e evitando repulsões, corresponderá ao estado fundamental da molécula de C_2 . Analisando as configurações (a) e (b), nota-se que será necessário quebrar os acoplamentos internos dos átomos de carbono para formar a molécula, o que não acontece nos diagramas (c) e (d).

Na estrutura (a'), ocorre a formação de uma ligação frontal (σ) e de duas ligações π , além de haver a possibilidade de acoplar o par de elétrons restante em singleto ou em tripleto. Os dois orbitais em questão, φ_A e φ_B distribuem-se na direção z, então deve haver alguma sobreposição entre eles, ou seja, $\langle \varphi_A | \varphi_B \rangle \neq 0$. Logo, é plausível que o acoplamento em singleto seja mais estável. A estrutura (a') define um estado $^1\Sigma_g^+$, se o acoplamento entre φ_A e φ_B definir um singleto, e um estado $^3\Sigma_u^+$, se o acoplamento for realizado em tripleto. Podemos pensar, numa primeira aproximação, que a composição dos orbitais envolvidos na ligação não mudará significativamente de um estado para outro, de modo que é possível prever apenas a partir dos diagramas GVB que o comprimento de ligação será praticamente o mesmo para os dois estados.

Na estrutura (b') forma-se uma ligação σ , uma ligação π e mantém-se o acoplamento interno em um dos átomos. No átomo da esquerda, os orbitais desemparelhados são ortogonais, o que indica um acoplamento em tripleto como a melhor opção. Esta estrutura corresponde a um estado $^3\Pi$, entretanto ela não apresenta simetria em relação à inversão. Para obter a estrutura correta deve-se combinar a estrutura (b') com outra em que as posições dos átomos estão trocadas, assim se obtém os estados $^3\Pi_g$ e $^3\Pi_u$, dos quais o último possuirá menor energia. Também é possível a geração de estados $^1\Pi_g$ e $^1\Pi_u$, que terão energias muito mais altas.

As estruturas (c) e (d) diferem pelos orbitais do átomo da esquerda estarem girados de 90° um em relação ao outro, e elas geram estados relacionados pelo fato de ambas as estruturas (c') e (d') só diferirem na forma do acoplamento entre os dois orbitais p de cada átomo. Uma configuração $(\pi)^2$ na abordagem MO gera três termos espectroscópicos moleculares: $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$. Aqui ocorre da mesma forma. Podemos associar, de maneira simplificada, a estrutura (d') ao estado $^3\Sigma_g^-$ quando os elétrons nos orbitais p ortogonais possuem mesmo spin ou ao estado $^1\Delta_g$ quando possuem spins opostos, e a estrutura (c') ao estado $^1\Sigma_g^+$. Entretanto, rigorosamente teríamos que considerar combinações destas estruturas para obter as simetrias corretas.

Com apenas esta análise qualitativa simplificada utilizando diagramas GVB, somos capazes de determinar uma estrutura para praticamente todos os estados excitados de baixa

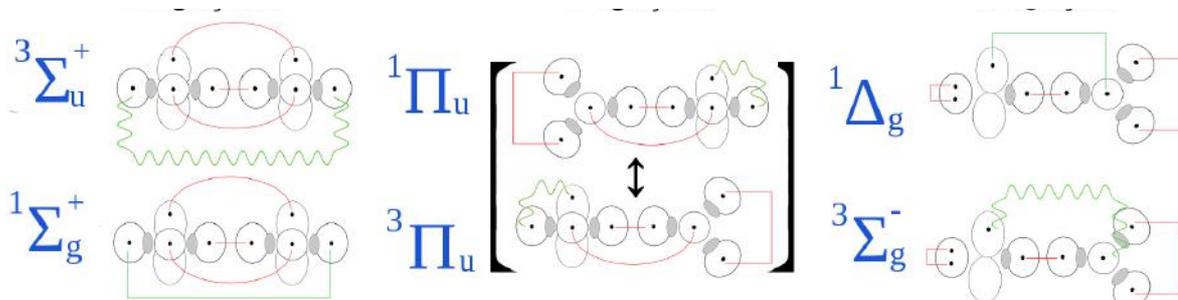
energia do C_2 , assim como estabelecer um ordenamento estimado dos estados e prever o caráter multiconfiguracional de certos estados. Na Figura 4.4 é dada uma estimativa da ordem de energia dos estados do C_2 , comparada com o resultado experimental. Pela análise das estruturas (a'), (b') e (d'), estabelecemos que nelas são formadas respectivamente 3, 2 e 1 ligação. Assim podemos estimar que a estrutura (a') corresponderá ao estado fundamental $^1\Sigma_g^+$, a estrutura (b') ao estado $^3\Pi_u$ acima do estado fundamental e a estrutura (d') ao estado $^3\Sigma_g^-$. Também podemos estabelecer uma ordem relativa entre os estados possíveis de serem gerados a partir de cada estrutura, como está mostrado na Figura 4.4., embora seja mais difícil comparar os estados de maior energia vindo de estruturas diferentes. A ordem estimada pode ser ajustada para concordar com a ordem experimental de energia dos estados, ainda usando esta análise qualitativa. Certamente a análise seria mais adequada se incluísse os resultados dos cálculos GVB para cada estrutura, porém a descrição completa dos estados eletrônicos do C_2 está fora do escopo deste trabalho.

Estruturas GVB			Ordem Experimental	
(c') e (d')	(b')	(a')	Estado	ΔE (cm ⁻¹)
	<u>$^1\Pi_g$</u>		C $^1\Pi_g$ —	34261
			d $^3\Pi_g$ —	20022
<u>$^1\Sigma_g^+$</u>	<u>$^3\Pi_g$</u>		B' $^1\Sigma_g^+$ —	15196
<u>$^1\Delta_g$</u>	<u>$^1\Pi_u$</u>	<u>$^3\Sigma_u^+$</u>	B $^1\Delta_g$ —	11858
			c $^3\Sigma_u^+$ —	9227
<u>$^3\Sigma_g^-$</u>			A $^1\Pi_u$ —	8391
	<u>$^3\Pi_u$</u>		b $^3\Sigma_g^-$ —	6434
		<u>$^1\Sigma_g^+$</u>	a $^3\Pi_u$ —	716
			X $^1\Sigma_g^+$ —	0

Figura 4.4. Ordenação estimada dos estados de baixa energia do C_2 a partir de diagramas GVB.

Um aspecto interessante que pode ser extraído desta breve análise sobre os estados do C_2 é que de fato encontramos estados com ligações simples, duplas e triplas, exatamente como esperávamos a partir da grande variação nos comprimentos de ligação. É digno de nota ainda que os estados que advêm de um mesmo diagrama GVB não diferem significativamente entre si na geometria de equilíbrio. Isto porque as mudanças entre esses estados ocorrem

basicamente nos orbitais que não estão envolvidos em ligação. A Figura 4.5 ilustra este fato. Os acoplamentos dos elétrons não envolvidos na formação de ligações são mostrados em verde. Para o acoplamento em singleto, usa-se uma linha reta e para o acoplamento em tripleto, usa-se uma linha ondulada.



3 ligações		2 ligações		1 ligação	
Estado	R (Å)	Estado	R (Å)	Estado	R (Å)
$^1\Sigma_g^+$	1,2425	$^3\Pi_u$	1,3119	$^3\Sigma_g^-$	1,3692
$^3\Sigma_u^+$	1,23	$^3\Pi_g$	1,3184	$^1\Delta_g$	1,3855

Figura 4.5. Diagramas GVB para alguns pares de estados onde o conjunto de ligações é mantido, mostrando a variação nos comprimentos de ligação experimentais (Tabela 2.2).

Para o estado fundamental $^1\Sigma_g^+$, a função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi_{GVB}(C_2 \ ^1\Sigma_g^+) = \hat{A} \left\{ (1s_A)^2 (1s_B)^2 \phi_{1A} \phi_{1B} \phi_{2A} \phi_{2B} \phi_{3A} \phi_{3B} \phi_{4A} \phi_{4B} \frac{1}{4} \alpha \beta \alpha \beta (\alpha \beta - \beta \alpha) \right\} \quad (29)$$

onde os índices 1 a 4 referem-se aos quatro elétrons de valência do carbono e os índices A e B referem-se aos átomos de carbono. No estado excitado $^3\Sigma_u^+$, a única mudança ocorre no acoplamento do último par de elétrons, e a função de onda passa a ser da forma:

$$\Psi_{GVB}(C_2 \ ^3\Sigma_u^+) = \hat{A} \left\{ (1s_A)^2 (1s_B)^2 \phi_{1A} \phi_{1B} \phi_{2A} \phi_{2B} \phi_{3A} \phi_{3B} \phi_{4A} \phi_{4B} \frac{1}{2\sqrt{2}} \alpha \beta \alpha \beta (\alpha \beta - \beta \alpha) (\alpha \beta - \beta \alpha) (\alpha \beta - \beta \alpha) \alpha \beta \right\} \quad (30)$$

No caso dos estados $^3\Pi$, a descrição correta deveria levar em conta as estruturas que contribuem para gerar cada estado, levando a uma função de onda do tipo *generalized multi-structural*, GMS (HOLLAUER e NASCIMENTO, 1991; 1993). Todavia, devido à falta de tempo e disponibilidade de programas aproximamos este estado por uma função GVB-PP monoestrutural, de modo que não podemos especificar se o estado é *gerade* ou *ungerade*. Fato semelhante ocorre com as funções de onda dos estados $^3\Sigma_g^-$ e $^1\Delta_g$, mas a princípio

consideraremos apenas estruturas GVB-PP.

As funções de onda monoestruturais para estes estados são dadas então pelas expressões:

$$\Psi_{GVB}(C_2^3 \Pi) = \hat{A} \left\{ (1s_A)^2 (1s_B)^2 \phi_{1A} \phi_{1B} \phi_{2A} \phi_{2B} \phi_{3A} \phi_{4A} \phi_{3B} \phi_{4B} \frac{1}{2\sqrt{2}} \alpha \beta \alpha \beta (\alpha \beta - \beta \alpha) (\alpha \beta - \beta \alpha) (\alpha \beta - \beta \alpha) \alpha \beta \right\} \quad (31)$$

$$\Psi_{GVB}(C_2^3 \Sigma_g^-) = \hat{A} \left\{ (1s_A)^2 (1s_B)^2 \phi_{1A} \phi_{1B} \phi_{2A} \phi_{3A} \phi_{2B} \phi_{3B} \phi_{4A} \phi_{4B} \frac{1}{2\sqrt{2}} \alpha \beta \alpha \beta (\alpha \beta - \beta \alpha) (\alpha \beta - \beta \alpha) (\alpha \beta - \beta \alpha) \alpha \beta \right\} \quad (32)$$

$$\Psi_{GVB}(C_2^1 \Delta_g) = \hat{A} \left\{ (1s_A)^2 (1s_B)^2 \phi_{1A} \phi_{1B} \phi_{2A} \phi_{3A} \phi_{2B} \phi_{3B} \phi_{4A} \phi_{4B} \frac{1}{4} \alpha \beta \alpha \beta (\alpha \beta - \beta \alpha) \right\} \quad (33)$$

É necessário lembrar que a utilização do modelo MO para atribuir ordens de ligação resulta no valor 2 para todos os estados da Figura 4.5 (exceto o $^3\Sigma_u^+$), enquanto a partir da análise dos orbitais GVB obtém-se a previsão de estados com ligações simples, duplas e triplas. A partir de resultados quantitativos utilizando o modelo GVB é possível traçar um paralelo entre estes estados, levando a se inferir as estruturas químicas mostradas na Figura 4.5 como as melhores aproximações para estes estados. Conseqüentemente, a estrutura química mais adequada para representar o estado fundamental do C_2 seria com uma ligação tripla.

É possível também que a descrição GVB-PP não seja suficientemente exata para se chegar a qualquer conclusão segura sobre a estrutura química dos estados do C_2 . Sendo assim é necessário ampliar a descrição, abrindo mão de algumas aproximações feitas inicialmente para se considerar funções de onda mais gerais que a de emparelhamento perfeito.

4.2 Escrevendo funções de onda mais gerais

Os cálculos para estes sistemas foram realizados utilizando funções de onda GPF, da qual pode-se mostrar facilmente que o GVB-PP é um caso particular. A função GPF reparte o sistema em grupos, cada um com uma função de onda distinta, normalizada e contendo um número qualquer de elétrons; e com os orbitais de grupos diferentes fortemente ortogonais entre si. A função de onda de cada grupo pode ser construída de maneiras diferentes: por exemplo, pode-se usar uma função RHF para descrever os orbitais de caroço sem prejudicar a qualidade do resultado, e tratar os elétrons de valência em grupos GVB-PP ou SCVB.

No caso do C_2 , a função GVB-PP equivale a um GPF(5), ou seja, com cinco grupos: o primeiro grupo é o caroço, formado pelos orbitais 1s duplamente ocupados de cada carbono. Os quatro grupos restantes são os quatro pares de elétrons, que são equivalentes aos pares GVB. O par que a princípio não estiver envolvido em ligação estará acoplado em singleto ou tripleto dependendo do estado eletrônico da molécula a ser descrito. A convenção seguida para a indexação dos orbitais dos estados $^1\Sigma_g^+$ e $^3\Sigma_u^+$ do C_2 segue a numeração dada na Figura abaixo. A ordem dos grupos também é dada pela ordem dos orbitais.

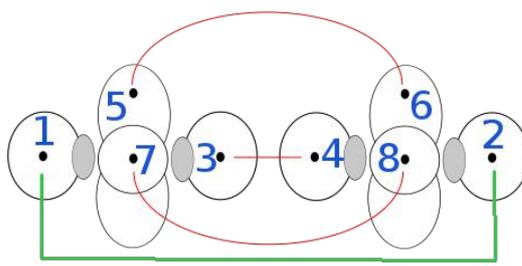


Figura 4.6. Indexação dos 8 orbitais de valência nos estados $^1\Sigma_g^+$ e $^3\Sigma_u^+$ do C_2 .

No caso do estado fundamental, os quatro grupos estão divididos em dois grupos σ e dois grupos π . A descrição GVB-PP pode ser aprimorada, a princípio, se permitirmos correlação entre os dois grupos de cada simetria, mas ainda sim mantivermos a separação σ - π . Neste caso, a descrição da molécula é dada por uma GPF(3), com dois grupos de 4 elétrons tratados em nível SCVB (ou *full*-GVB).

Para quatro elétrons em singleto, existem duas autofunções de spin. Considerando o grupo σ , isto equivale a escrever a função de onda para este grupo como uma combinação das estruturas mostradas a seguir:

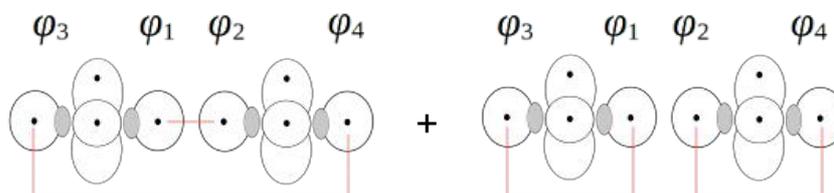


Figura 4.7. Estruturas na base de Rumer para um grupo de 4 elétrons em 4 orbitais.

com autofunções de spin χ_1 e χ_2 , dadas (na base de Rumer) por

$$\chi_1 = (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))(\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)) \quad (34)$$

e

$$\chi_2 = (\alpha(1)\beta(3) - \beta(1)\alpha(3))(\alpha(2)\beta(4) - \beta(2)\alpha(4)) \quad (35)$$

A função de onda para o grupo σ será então da forma:

$$\Psi(\sigma) = \sum \Phi_k \chi_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[c_1 \frac{1}{\sqrt{4!}} \hat{A} \phi_1 \phi_2 \phi_3 \phi_4 \chi_1 + c_2 \frac{1}{\sqrt{4!}} \hat{A} \phi_1 \phi_2 \phi_3 \phi_4 \chi_2 \right] \quad (36)$$

na qual os coeficientes c_1 e c_2 serão otimizados variacionalmente. A função de onda para o grupo π será totalmente análoga a esta.

O tratamento mais geral será considerar os 8 elétrons de valência como um único grupo SC, gerando uma função de onda total GPF(2). Neste caso, são geradas 14 funções de spin independentes na base de Rumer, cada uma com um diagrama GVB associado, como no caso acima. Note que neste caso, apesar de se obter uma descrição melhor em termos de energia, a interpretabilidade em termos de uma estrutura química unívoca é menos trivial. A função de onda para o grupo de 8 elétrons será análoga à da equação 36, mas envolverá um somatório de 14 termos. Em suma, a construção das funções GPF utilizadas neste trabalho segue o esquema abaixo:

$$\begin{aligned} \Psi(C_2) &= \{\text{caroço}\}\{2e\}\{2e\}\{2e\}\{2e\} \rightarrow \mathbf{GPF(5)} \equiv \text{GVB-PP} \\ \Psi(C_2) &= \{\text{caroço}\}\{4e\}\{4e\} \rightarrow \mathbf{GPF(3)} \quad (\text{sep. } \sigma - \pi) \\ \Psi(C_2) &= \{\text{caroço}\}\{8e\} \rightarrow \mathbf{GPF(2)} \equiv \text{full-GVB} \end{aligned} \quad (37)$$

Os coeficientes de otimização das funções de spin, por exemplo, estão relacionados com a importância de uma determinada estrutura para a função de onda total. No entanto, não existe uma maneira única de expressar esta relação.

Uma definição comumente usada para os pesos das estruturas é a fórmula de Chirgwin-Coulson, também conhecida como pesos de Mulliken por ser o equivalente da análise populacional de Mulliken dentro do formalismo VB. A fórmula pode ser escrita como

$$w_i^{\text{Coulson}} = C_i^2 + \sum_{i \neq j} C_i C_j [\Phi_i | \Phi_j] \quad , \quad (38)$$

onde os Φ_i representam as partes espaciais de cada termo do somatório da função de onda do grupo (equação 31). Esta fórmula possui a desvantagem de o segundo termo se tornar muito grande se a sobreposição entre as diferentes estruturas for significativa, o que leva a ocorrência de pesos negativos, que não têm significado físico. Por isso foram propostas outras definições, como a de Löwdin, dada a seguir:

$$w_i^{\text{Löwdin}} = \sum_{j,k} [\Phi_i | \Phi_j]^{1/2} C_j [\Phi_j | \Phi_k]^{1/2} C_k \quad ; \quad (39)$$

ou a definição de Hiberty, que consiste simplesmente na normalização dos quadrados dos

coeficientes:

$$w_i^{\text{Hiberty}} = \frac{C_i^2}{\sum_j C_j^2} \quad (40)$$

Outra informação importante extraída do resultado do cálculo GPF é a matriz de densidade de cada grupo, que dá as integrais de *overlap* (sobreposição) entre cada orbital do grupo. Se o grupo é RHF, a matriz é diagonal. Usando métodos VB, os orbitais obtidos são não-ortogonais, e os valores das integrais são indicativos de quais interações entre orbitais são favoráveis.

4.3 Partição da energia

A análise da energia pelo método GPF-EP permite a separação de contribuições distintas para a energia total da molécula. Isto é interessante porque dentro do formalismo da função GPF, os elétrons estão divididos em grupos, e pode-se verificar quais grupos contribuem ou não para a formação da ligação química, e de que forma o fazem.

Nos casos analisados até hoje (CARDOZO e NASCIMENTO, 2009b; CARDOZO *et al.*, 2010; 2013; FANTUZZI *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2013; FANTUZZI e NASCIMENTO, 2014) sempre se verificou que a ligação química acontece em virtude do fenômeno quântico da interferência, embora a parcela quase-clássica da energia frequentemente contribua para a localização do mínimo na energia total. Esta é a informação mais geral que resulta da partição da energia em um cálculo GPF-EP.

A parcela de interferência, por sua vez, pode ser separada em cinética e potencial, de modo que até hoje sempre se verificou que a ligação química ocorre devido à diminuição da parcela de energia cinética na região de equilíbrio da molécula, com o consequente aumento da parcela de energia potencial. A parte de energia potencial de interferência leva em conta o potencial de repulsão elétron-elétron e o potencial de atração elétron-núcleo, o qual geralmente é significativamente maior no caso de formação de uma ligação química. Isto pode ser racionalizado levando em conta que o fenômeno de interferência desloca a densidade eletrônica das regiões próximas ao núcleo para a região internuclear. Todas estas particularidades devem ser verificadas para o C_2 , a partir dos resultados obtidos (CARDOZO, 2009).

Deve-se atentar para o fato de que existe o fenômeno de interferência intra-atômica, quando há a interação ou acoplamento entre dois orbitais num mesmo átomo. Isto ocorre com

os orbitais lobos do estado fundamental do átomo de carbono. Assim, quando a partição da energia for realizada na molécula, deve-se descontar os valores no limite da dissociação.

No caso dos cálculos GVB-PP são utilizados sempre 5 grupos, quatro destes representando os pares de elétrons de valência do C_2 e um contendo dois orbitais de caroço duplamente ocupados. É possível calcular as contribuições de energia de interferência e quase-clássicas para grupo. Os termos de interferência intergrupo são geralmente desprezíveis, devido à restrição de ortogonalidade entre os grupos. As diferenças de perfil entre os grupos refletem em diferenças da influência dos pares de elétrons específicos na formação da ligação química na molécula. Por exemplo, pode-se verificar a importância relativa das ligações σ ou π na ligação total ou, o que é ainda mais importante no escopo deste trabalho, verificar o comportamento dos termos de energia do quarto par de elétrons no estado fundamental do C_2 , supostamente relacionado com uma ligação química adicional.

Para a função de onda SCVB, todos os elétrons de valência estão no mesmo grupo, por isso a partição considerada é praticamente apenas intragrupo. Nesta formulação mais geral, é possível identificar as parcelas de interferência entre cada par possível de elétrons, e pelas diferenças de comportamento entre cada par, é possível deduzir uma ordem de ligação efetiva na molécula.

4.4 Detalhes computacionais

Para calcular as funções de onda eletrônicas de cada sistema nas diferentes metodologias, foram usados principalmente os softwares *open source* GAMESS-US (SCHMIDT *et al.*, 1993) versão Maio de 2012 e VB2000 (LI e McWEENY, 2002) versão 2.6 (Abril de 2012). Alguns cálculos prévios foram realizados no software comercial JAGUAR (BOCHEVAROV *et al.*, 2013) versão 7.9 (2012). A versão do VB2000 utilizada é integrada com o GAMESS, de forma que para utilizar o VB2000 é preciso criar um arquivo de entrada nos moldes do GAMESS. Por sua vez, programa que faz o cálculo GPF-EP, desenvolvido por Cardozo (2009), está incorporado ao código-fonte do VB2000, sendo acionado a partir de uma palavra-chave dentro do arquivo de entrada.

Todos resultados reportados usam a base cc-pVTZ de Dunning Jr. (1989), que em geral fornece resultados próximos ao limite da base completa, e proporciona um bom balanceamento entre tamanho de base e custo computacional para os cálculos GPF-EP, de acordo com o trabalho de Cardozo e Nascimento (2009b) na molécula de N_2 .

O VB2000 é um software voltado para a realização de cálculos VB modernos de todos

os tipos (LI e McWEENY, 2002), utilizando orbitais não-ortogonais. Os cálculos são realizados através do algoritmo *Algebrant* (LI e WU, 1994), que executa uma partição no cálculo de determinantes de tal maneira que o custo computacional é reduzido de $N!$ para N^5 , utilizando artifícios da teoria de grupo simétrico.

O processo de otimização da função de onda é feito paralelamente em cada função grupo dentro de seu subespaço correspondente, e envolve a execução de rotações de Jacobi entre as funções de base dos diferentes grupos (LI *et al.*, 2012). Uma rotação de Jacobi é uma operação em álgebra linear que zera dois elementos simétricos não pertencentes à diagonal principal de uma matriz $n \times n$ simétrica, se aplicada como uma transformação de similaridade. A execução iterativa destas rotações a fim de encontrar autovalores de uma matriz é um método conhecido como algoritmo de diagonalização de Jacobi, que é numericamente estável e que pode ser usado em cálculos com processadores paralelos (GOLUB e VAN LOAN, 1996).

Existem alguns casos, no entanto, onde é necessário desabilitar as rotações de Jacobi entre funções de base de certos grupos, por exemplo na separação de grupos σ e π em uma molécula. É possível fazer isto no VB2000 utilizando a palavra-chave NOTROT. Em todos os cálculos moleculares realizados, esta função foi utilizada para separar os grupos de orbitais σ e π , exceto quando especificado o contrário.

A execução da rotação de Jacobi envolve o cálculo da matriz Hessiana, o que geralmente é um procedimento custoso (LI *et al.*, 2012). A opção *default* do VB2000 consiste em avaliar apenas os elementos diagonais em bloco da matriz Hessiana. Em todos os cálculos realizados, esta opção foi alterada, permitindo que se calcule a Hessiana completa, visto que foram calculadas curvas de energia potencial, onde há formação e quebra de ligações, como recomendado no manual do programa (LI *et al.*, 2012).

A construção das curvas de energia potencial foi feita na faixa de $R_{C-C} = 0,60 \text{ \AA}$ a $R_{C-C} = 5,00 \text{ \AA}$. Foram utilizados passos de $0,05 \text{ \AA}$ na região próxima ao poço de potencial de todos os estados (entre $R_{C-C} = 1,00 \text{ \AA}$ e $R_{C-C} = 1,50 \text{ \AA}$), passos de $0,10 \text{ \AA}$ abaixo de $R_{C-C} = 1,00 \text{ \AA}$ e entre $R_{C-C} = 1,50 \text{ \AA}$ e $R_{C-C} = 1,00 \text{ \AA}$ e passos de $0,20 \text{ \AA}$ acima de $R_{C-C} = 2,00 \text{ \AA}$, totalizando 35 pontos para cada curva. O zero de todas as curvas foi escolhido como o dobro do valor da energia total de um átomo de carbono no estado fundamental, calculado em nível GVB-PP.

Para o cálculo atômico, foi utilizado o programa GAMESS-US. Todo cálculo GVB necessita de um conjunto inicial de orbitais (*guess*) que não é construído automaticamente nos programas em geral. Neste caso, o *guess* foi construído a partir dos orbitais atômicos HF calculados na mesma base.

Para os cálculos moleculares, o *guess* foi construído da mesma forma que no caso anterior, mas foram necessárias certas modificações para obter os orbitais com a simetria correta. No cálculo HF, os orbitais gerados são deslocalizados e ortogonais entre si. Entretanto, é possível combiná-los de modo a gerar orbitais localizados e não-ortogonais, utilizando um processo semelhante ao descrito na página 43. O processo é esquematizado na Figura 4.6.

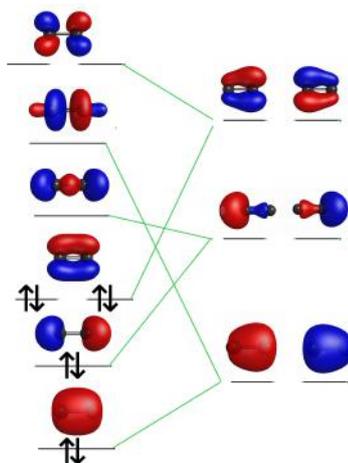


Figura 4.8. Geração de orbitais GVB não-ortogonais a partir de orbitais moleculares.

As combinações foram feitas entre um orbital MO ocupado e outro virtual, da forma $\sigma_g \pm \lambda \cdot \sigma_u$ ou $\pi_u \pm \lambda \cdot \pi_g$, onde λ foi tomado como 0.1.

Os orbitais gerados foram visualizados com o auxílio do programa *wxMacMolPlot* (BODE e GORDON, 1998), que possui integração com o formato de saída do GAMESS, mas não para o VB2000. Para a visualização dos orbitais gerados no VB2000 foi feito um pequeno script em *python* para interconverter os formatos de saída de texto dos orbitais. Na seção de resultados os orbitais são mostrados na forma de diagramas de contorno, com linhas vermelhas representando fase positiva, linhas azuis representando fase negativa e linhas cinzas representando superfícies nodais.

Outros pequenos trechos de código em *python* também foram escritos para executar certas tarefas, a saber, a construção das curvas de potencial, utilizando sempre os orbitais de um resultado como *guess* para o ponto seguinte da curva; e a extração de dados como energia total, coeficientes das autofunções de spin e termos de partição da energia GPF-EP.

O programa VB2000 não dispõe de certas funcionalidades para o cálculo de estruturas moleculares, como otimização de geometria e cálculo de frequências vibracionais. Entretanto, estes valores podem ser obtidos a partir da própria curva de energia potencial. Para tal, foi

utilizada interpolação quadrática nos três pontos de menor energia de cada curva potencial., sendo obtida uma equação da forma $E(R) = aR^2 + bR + c$. Os parâmetros moleculares comprimento de ligação (R_0), energia total (E_0) e frequência vibracional fundamental (ω_0) são obtidos pelas seguintes relações:

$$R_0 = \frac{-b}{2a} \quad (41)$$

$$E_0 = \frac{4ac - b^2}{4a} \quad (42)$$

$$\omega_0 = 2.5 \times 10^7 \frac{h}{\pi^2 c a_0} \left(\frac{2 N_A}{m_e \mu} \right)^{1/2} a^{1/2} \quad (43)$$

onde ω_0 está em cm^{-1} , as constantes fundamentais em unidades SI e o valor de a em hartree/ \AA^2 .

5 Resultados

5.1 Descrição GVB do Estado fundamental do C₂

Os orbitais GVB do átomo de carbono estão representados na Figura 5.1. Os resultados numéricos do cálculo são mostrados na Tabela 5.1.

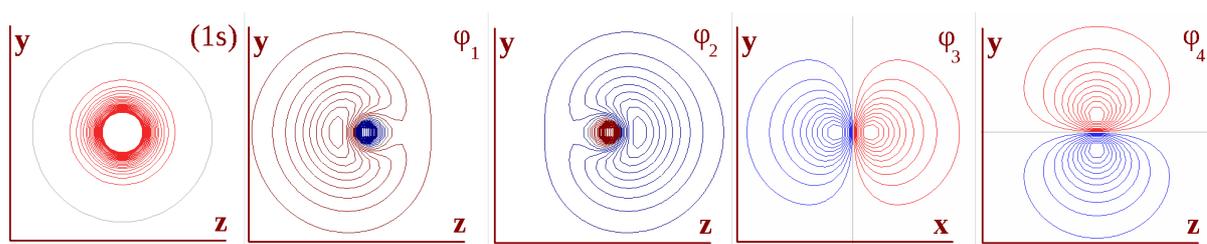


Figura 5.1. Mapas de contorno dos orbitais atômicos GVB do carbono. Cada um está representado em um plano conveniente (XZ ou YZ).

Observa-se que a energia GVB é bem inferior à obtida pelo cálculo ROHF. A diferença deve-se à energia de estabilização do par GVB formado pelos orbitais lobos, que não são exatamente iguais, mas possuem uma superposição de cerca de 0,73. Na base utilizada o resultado numérico se aproxima bastante da energia experimental que, no caso, foi obtida pela soma dos potenciais de ionização sucessivos obtidos para o átomo de carbono (KRAMIDA *et al.*, 2013). Esta diferença nas energias calculadas pelo modelo HF em relação ao GVB será muito importante na previsão de propriedades moleculares para o C₂, como poderá ser visto a seguir.

Tabela 5.1. Resultados numéricos do cálculo atômico (energia em unidades atômicas).

	E_{HF}	E_{GVB}	$E_{HF} - E_{GVB}$	$E_{experimental}$	$\langle \phi_1 \phi_2 \rangle$
Valor absoluto	-37,686 708	-37,705 845	0,019 137	-37,855 828	0,7336
Valor relativo (%)	99,553	99,604	0,051	100,000	-

As curvas de energia potencial calculadas para o estado fundamental do C₂ encontram-se na Figura 5.2. A partir da curva podem-se extrair algumas propriedades, que foram listadas na Tabela 5.2. A energia do átomo de carbono calculada no modelo GVB, multiplicada por 2, foi utilizada como referência (zero) de energia potencial.

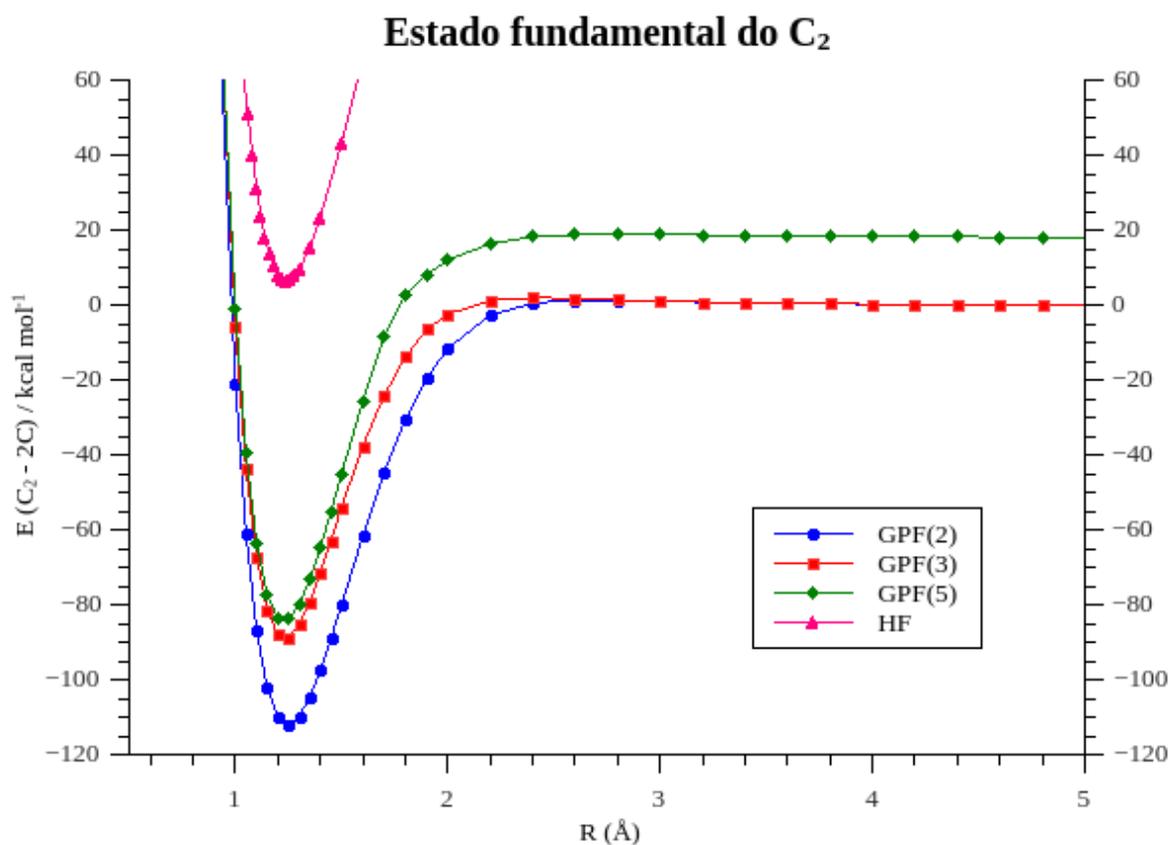


Figura 5.2. Curvas de energia potencial calculadas para a molécula de C₂ utilizando funções de onda GPF(5) (=GVB-PP), GPF(3), GPF(2) (=SCVB) e HF.

Tabela 5.2. Propriedades moleculares calculadas a partir das curvas de energia potencial para o estado fundamental do C₂.

Método	R ₀ (Å)	ω ₀ (cm ⁻¹)	E _{total} (hartree)	D ₀ (kcal/mol)
HF	1,2415	1853 (1905)	-75,401 431	17,58
GPF(5)	1,2285	1808 (1958)	-75,546 045	84,31
GPF(3)	1,2341	1786	-75,553 385	88,91
GPF(2)	1,2488	1822	-75,590 292	112,1
(experimental)	1,2425	1855	-75,941 136*	144,0

* Obtida pela soma da energia de dissociação com o dobro da energia do átomo de carbono na Tabela 5.1.

Os valores de frequência vibracional da Tabela 5.2 foram calculados pelo método de interpolação quadrática descrito na seção 4.4, enquanto os valores entre parênteses foram obtidos pelo programa JAGUAR (BOCHEVAROV, 2013), que utiliza gradientes analíticos para calcular as frequências vibracionais HF e gradientes numéricos para o cálculo GVB-PP. Se o resultado de frequência vibracional por interpolação for considerado, nota-se que o modelo HF dá ótimos resultados para as propriedades mostradas na Tabela, o que lembra o fato de que o modelo HF geralmente descreve bem estruturas moleculares. Entretanto, o

modelo peca gravemente em prever a energia de dissociação da molécula. Na verdade, se fosse usado o valor de referência GVB para a energia dos átomos de carbono, a previsão HF seria de que a molécula de C_2 não se formaria. Isto pode ser visto no gráfico, onde o mínimo da curva HF estar acima do zero de energia. Por muito pouco, exatamente aquela diferença de energia entre o cálculo HF e o GVB para o átomo de carbono, a previsão HF é de que a molécula de carbono é estável, embora a energia de dissociação seja apenas cerca de 12% do valor experimental.

O resultado GVB-PP é certamente muito superior quantitativamente ao discutido acima. A curva apresenta um mínimo de energia bem definido e o acordo das propriedades moleculares com o experimental é razoável, embora a energia de dissociação seja apenas 59% do valor experimental. Curiosamente, o limite de dissociação para a curva GVB-PP não vai a zero, mas permanece em cerca de 18 kcal/mol. Isto ocorre porque os orbitais que estavam envolvidos na ligação π continuam acoplados em singleto, mesmo a grandes distâncias, quando na verdade eles deveriam formar um acoplamento interno de orbitais p em tripleto. Isto será esclarecido mais adiante.

A adição de uma maior liberdade variacional nos grupos σ e π , mantendo ainda a separação entre eles não resulta em um grande avanço na descrição do estado fundamental do C_2 , pelo menos nas vizinhanças da distância internuclear de equilíbrio. A função de onda GPF(3), no entanto, é capaz de levar a curva de energia potencial ao limite de dissociação correto, visto que ela permite aos orbitais p formarem um acoplamento intra ou interatômico.

Ao contrário do caso anterior, a inclusão de todos os acoplamentos de spin independentes possíveis mantém a curva intacta no limite da dissociação, mas representa uma grande melhora na descrição próxima à geometria de equilíbrio. A energia de dissociação do C_2 calculada usando uma função de onda GPF(2) chega a 78% do valor experimental. Para fins de comparação, alguns valores de propriedades moleculares do C_2 calculados por vários métodos de alto nível e na mesma base utilizada neste trabalho são dados na Tabela 6.1.

A grande diferença de energia na distância internuclear de equilíbrio para o método GVB-PP em relação ao SCVB levaria, a princípio, a se pensar que a descrição do C_2 é inadequada ou incompleta em nível PP, como outros trabalhos afirmaram (FORNI e SIRONI, 1995; XU e DUNNING Jr., 2014). Entretanto, é um pouco precipitado chegar a esta conclusão apenas a partir do valor de energia total. A seguir são mostrados diagramas de contorno para os orbitais do C_2 e como eles variam com a distância e com a função de onda utilizada para o cálculo.

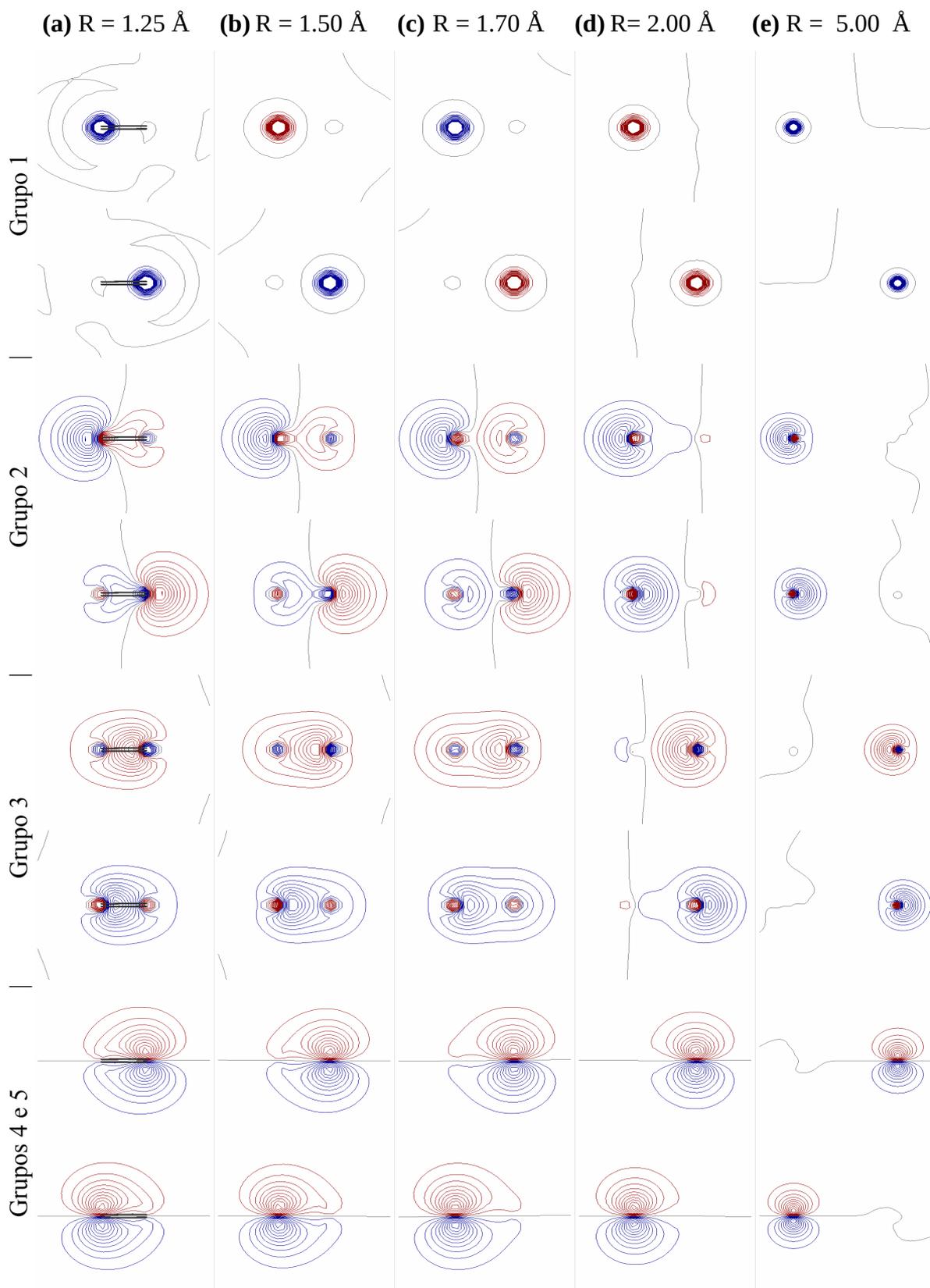


Figura 5.3. Diagramas de contorno dos orbitais GVB-PP do estado fundamental ($1\Sigma_g^+$) do C_2 em função da distância interatômica. Todos os orbitais são mostrados no plano YZ. O par GVB π duplicado é omitido.

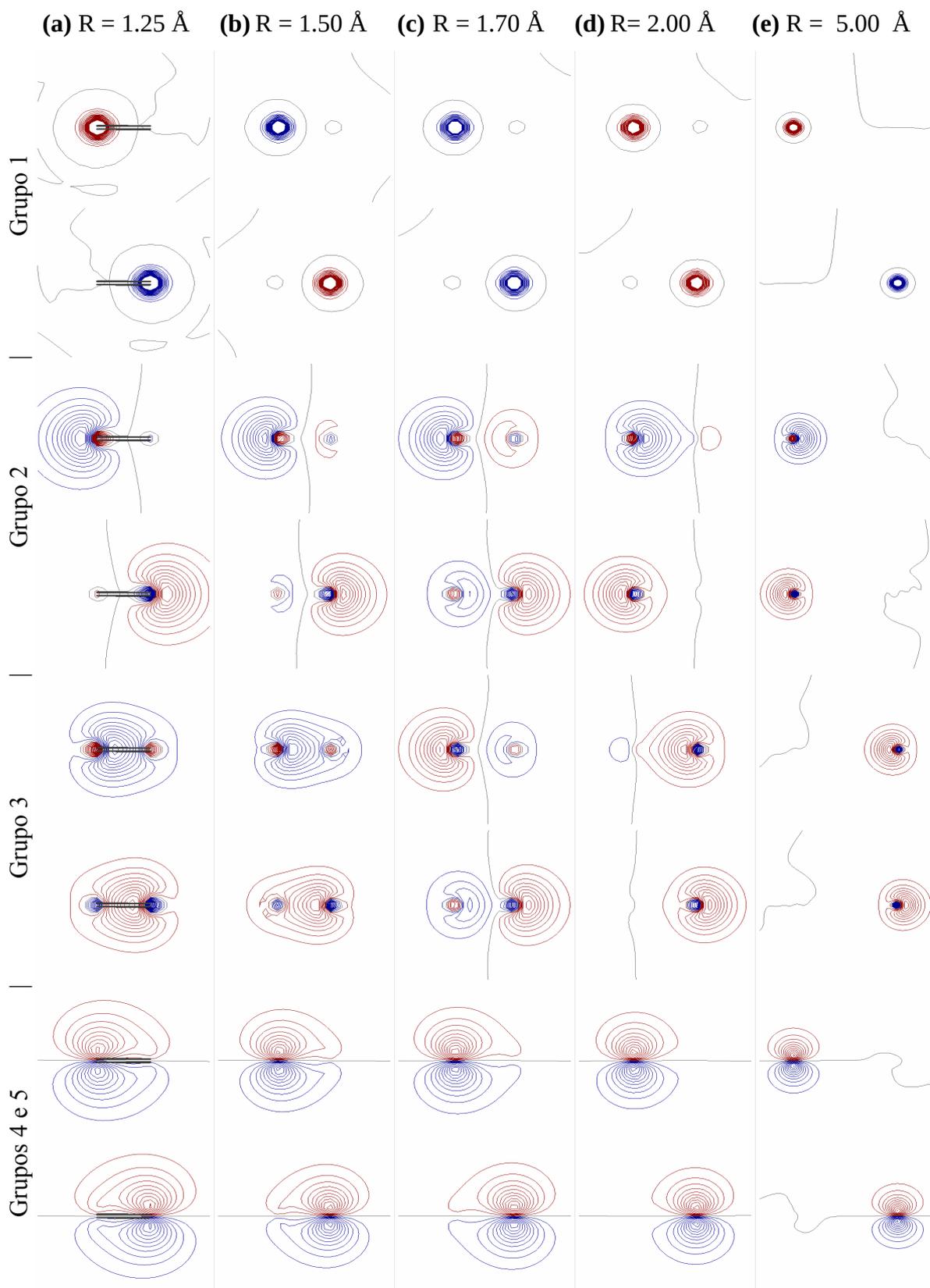


Figura 5.4. Diagramas de contorno dos orbitais GPF(3) do estado fundamental ($^1\Sigma_g^+$) do C_2 em função da distância interatômica. Todos os orbitais são mostrados no plano YZ. O par GVB π duplicado é omitido.

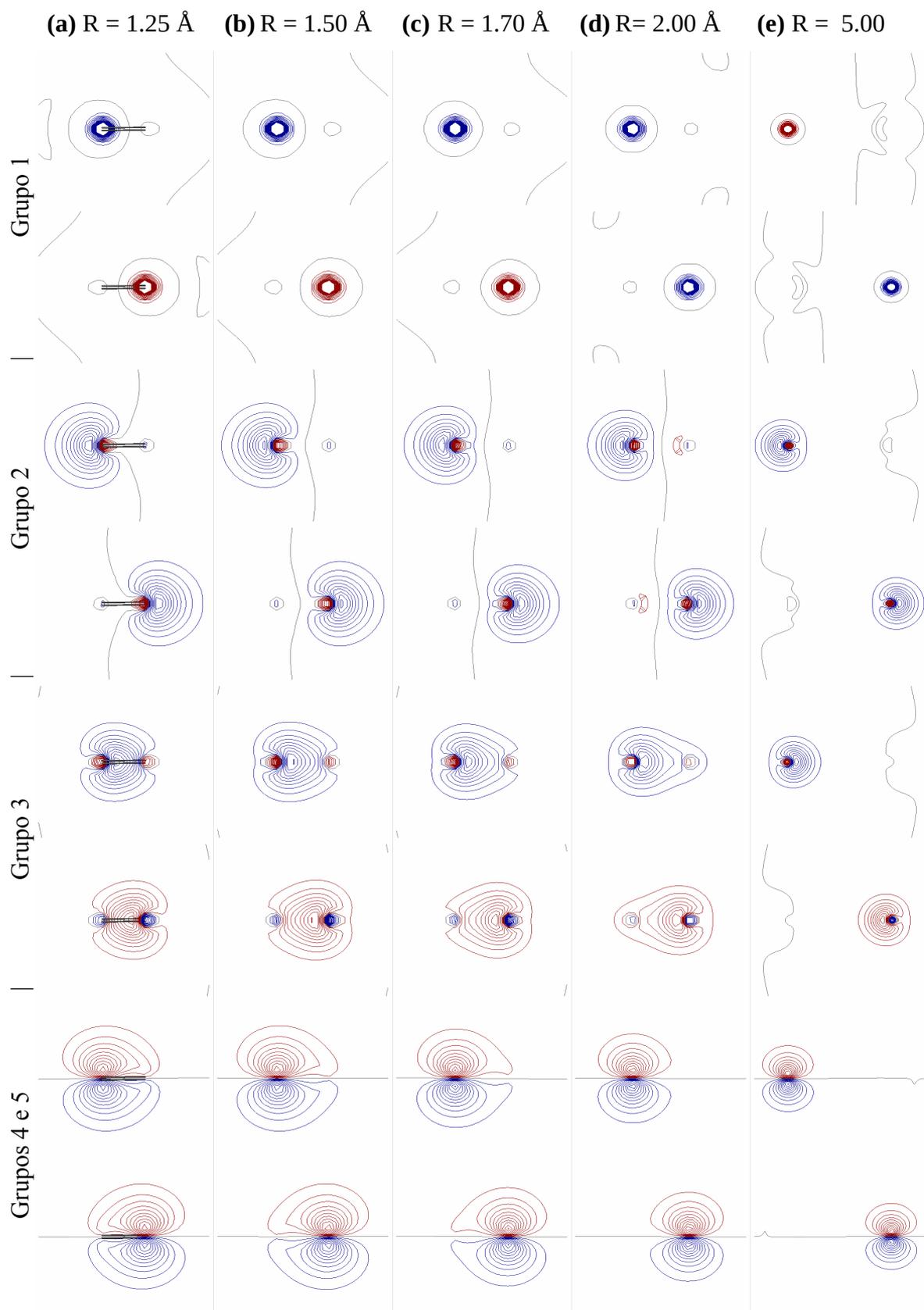


Figura 5.5. Diagramas de contorno dos orbitais GPF(2) do estado fundamental ($^1\Sigma_g^+$) do C_2 em função da distância interatômica. Todos os orbitais são mostrados no plano YZ. O par GVB π duplicado é omitido.

A observação mais geral a ser feita a respeito da forma espacial dos orbitais calculados em diferentes níveis é que eles são essencialmente idênticos, de forma que a descrição qualitativa em nível GVB-PP está plenamente de acordo com a descrição SCVB, com poucas ressalvas a serem feitas. Os dois orbitais de caroço são irrelevantes para a discussão sobre a ligação química. Os resultados mostram que eles mudam de fase arbitrariamente entre um ponto e outro e permanecem sempre com a mesma forma, independentemente de estarem em ambiente atômico ou molecular. O primeiro par GVB, mostrado na terceira e quarta linhas horizontais de cada figura, corresponde ao acoplamento que supostamente seria uma quarta ligação química. A forma deste par de orbitais é ligeiramente diferente em nível PP do que nos outros casos, porque cada orbital possui uma espécie de cauda formada por uma contribuição p_z do outro átomo. Isto deve acontecer provavelmente pela restrição de mistura entre os acoplamentos, que força os pares GVB σ serem ortogonais entre si. A seguir são mostradas as matrizes de *overlap* para cada cálculo, contendo as integrais de superposição entre os orbitais de cada grupo, na geometria de equilíbrio.

Tabela 5.3. Matriz de *overlap* dos orbitais do C_2 em nível GPF(5).

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,000						
2	0,320	1,000						
3			1,000				
4			0,930	1,000				
5					1,000		
6					0,683	1,000		
7							1,000
8							0,683	1,000

Tabela 5.4. Matriz de *overlap* dos orbitais do C_2 calculados em nível GPF(3).

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,000				
2	0,154	1,000				
3	0,262	0,407	1,000				
4	0,407	0,262	0,907	1,000				
5					1,000
6					0,456	1,000
7					0,715	0,000	1,000
8					0,000	0,715	0,456	1,000

Tabela 5.5. Matriz de *overlap* dos orbitais do C₂ calculados em nível GPF(2).

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,000
2	0,149	1,000
3	0,393	0,167	1,000
4	0,167	0,393	0,877	1,000
5	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,636	1,000
7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,636	1,000

No cálculo GVB-PP a sobreposição dos orbitais no 1º par chega a 0,32, que é significativo, mas o valor dessa integral decresce pela metade nos outros cálculos. De certa forma, podemos dizer que a interação entre estes dois orbitais fica menos importante se olharmos para um quadro mais completo da estrutura eletrônica do C₂.

A ligação σ frontal apresenta orbitais com uma sobreposição de 0,93, que não varia muito com o nível de cálculo escolhido, decrescendo no máximo a 0,877. A sobreposição dos orbitais é tão grande que a representação por um orbital duplamente ocupado não seria uma aproximação tão ruim neste caso, pelo menos na geometria de equilíbrio. As ligações π são formadas por orbitais que se sobrepõem substancialmente menos do que na ligação σ . O valor da integral é de 0,68 no caso GVB-PP e 0,64 em SCVB. A forma dos orbitais de cada par é simétrica e consiste em um orbital atômico p ligeiramente distorcido na direção do outro átomo, que converge para o orbital p convencional no limite da dissociação. Uma parte importante da curva, que pelas formas dos orbitais pode-se deduzir que ocorra entre 1,7 Å e 2,0 Å, é a quebra da ligação σ seguida da formação de um acoplamento interno entre os orbitais lobos de cada átomo de carbono. Em nível GVB-PP, pode-se perceber que os orbitais se misturam nesta região, até que a partir de 2,0 Å os orbitais pareados se alternam e passam a existir acoplamentos internos em cada átomo.

Conforme a distância internuclear aumenta, os orbitais vão adquirindo cada vez mais um caráter atômico, até serem praticamente da forma mostrada na Figura 5.1, na distância de 5,0 Å. A interação dos átomos a esta distância é desprezível, de forma que a energia total do sistema deveria ser igual à soma das energias dos átomos individuais. Entretanto, no caso do cálculo GVB-PP, isto não ocorreu. Pela forma como os acoplamentos são feitos, dois a dois, a estrutura GVB-PP não tem a mesma liberdade de transformar os acoplamentos π em acoplamentos internos porque os orbitais p de cada átomo são ortogonais entre si, tornando a

mudança espontânea como ocorre nos pares σ a 1,7 – 2,0 Å difícil de ocorrer. Os orbitais p atômicos continuam acoplados mesmo a grande distância, de forma que a estrutura GVB-PP do sistema a 5,0 Å não representa exatamente dois átomos de carbono no estado fundamental. Se houvesse a liberdade nas autofunções de spin de transformar os acoplamentos singleto de um orbital p de cada átomo em dois acoplamentos internos em tripleto, o coeficiente desta autofunção aumentaria com o aumento da distância e a energia do sistema poderia convergir para zero. Na base de Rumer, no entanto, as autofunções de spin de um estado singleto são combinações de acoplamentos singleto, e não é possível construir essa configuração nesta base, como no caso da base de Kotani. Ainda assim, é possível transformar as representações de uma base em outra, por isso mesmo no caso do GPF(3), o grau de liberdade adicional no espaço π já foi suficiente para levar a energia do sistema a zero no limite da dissociação. Para verificar se este fator realmente é o responsável pela energia maior do sistema no limite de dissociação, foi realizado um cálculo GPF(4) para dois átomos de carbono a 5,0 Å, que consiste em uma modificação do cálculo GPF(5) incluindo os quatro orbitais p em um só grupo. Este cálculo resultou em uma energia de 0,0451 kcal/mol, contra 18,08 kcal/mol do cálculo GPF(5) e 0,0457 kcal/mol do cálculo GPF(3). Este resultado confirma o que foi dito acima.

Para os cálculos GPF(3) e GPF(2), os pesos de cada estrutura de Rumer na função de onda total foram calculados em cada distância internuclear, utilizando as três definições dadas na seção 4.2. Os resultados são mostrados a seguir para o cálculo GPF(3). Nos gráficos abaixo, os valores w_1 e w_2 referem-se às estruturas dadas pelas autofunções de spin das equações 34 e 35, respectivamente. Os valores w_3 e w_4 referem-se a estruturas análogas no espaço π .

Como era esperado, os pesos de Mulliken ou de Chirgwin-Coulson apresentam valores muito maiores que 1 e valores negativos grandes em módulo. No grupo σ isto acontece na região de quebra do acoplamento interno dos átomos de carbono para a formação da ligação, e no grupo π ocorre justamente na região próxima da geometria de equilíbrio. Ocorre a inversão dos pesos de cada estrutura no grupo σ , como era esperado. Contudo, os grandes valores negativos deixam os pesos sem um significado físico definido, o que não ocorre com os pesos de Löwdin e de Hiberty. No geral, o resultado nas três abordagens segue um perfil qualitativo semelhante: o grupo σ apresenta sempre uma inversão nos pesos entre 1,7 Å e 2,0 Å; no caso π a estrutura relativa a w_3 sofre uma leve alteração no peso próximo a esta mesma região, porém depois se estabiliza novamente. A inversão que ocorre nos pesos de Löwdin para o grupo π não é importante porque ocorre quando os átomos estão muito próximos, não na

região do equilíbrio. A estrutura relativa a w_4 apresenta um peso desprezível na maior parte da

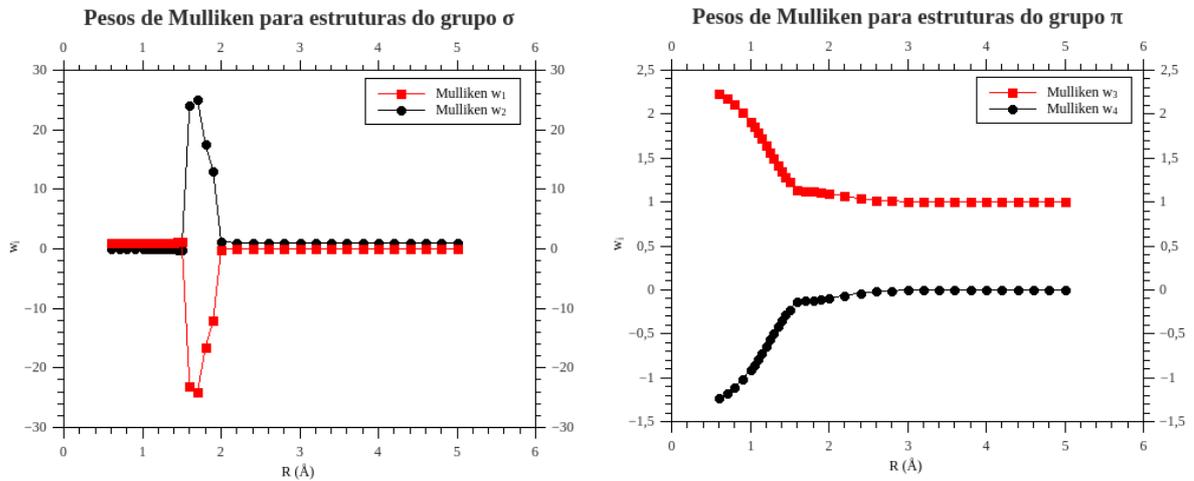


Figura 5.6. Pesos de Mulliken para cada estrutura na função de onda GPF(3) em função da distância.

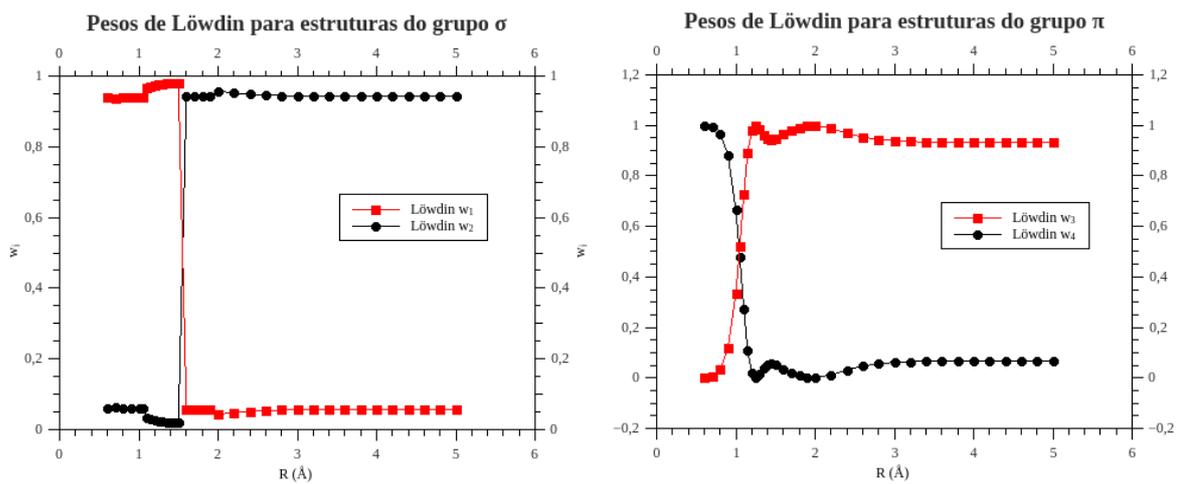


Figura 5.7. Pesos de Löwdin para cada estrutura na função de onda GPF(3) em função da distância.

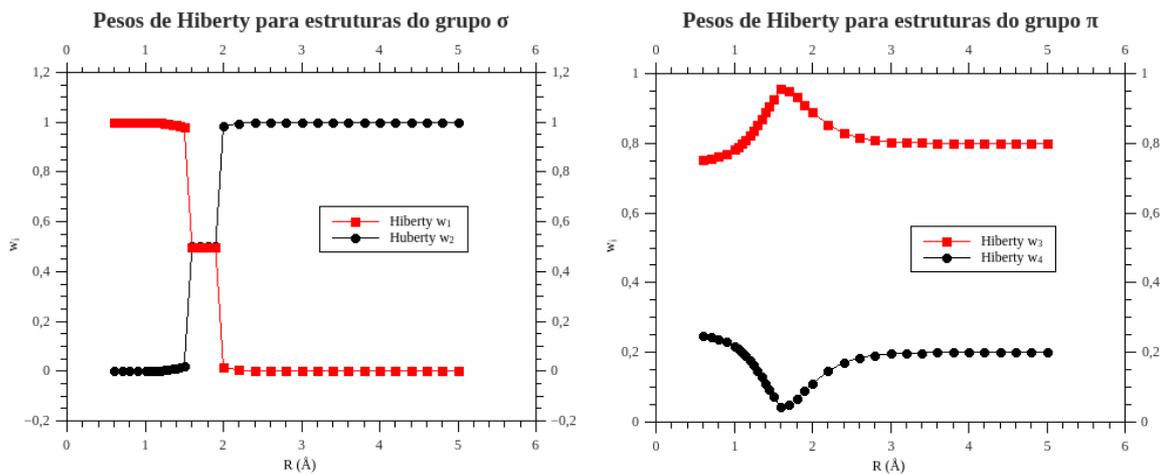


Figura 5.8. Pesos de Hiberty para cada estrutura na função de onda GPF(3) em função da distância.

faixa de distâncias, exceto para os pesos de Hiberty, apesar de neste caso ainda serem pequenos (o peso w_4 chega a apenas 0,15 na geometria de equilíbrio).

A análise do resultado GPF(2) é um pouco mais complexa, visto que a inclusão de 8 elétrons em um único grupo gera 14 possibilidades de acoplamento de spin diferentes, s_1 a s_{14} , com as estruturas de Rumer correspondentes mostradas a seguir na Figura 5.9.

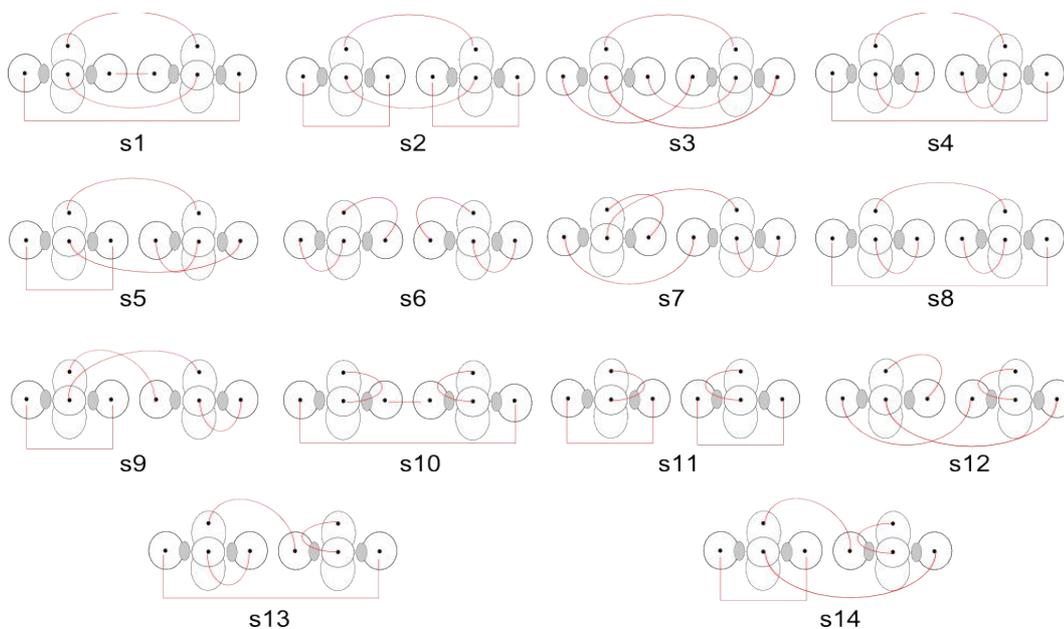


Figura 5.9. Representação das 14 estruturas de Rumer do grupo SCVB com os orbitais de valência do C_2 .

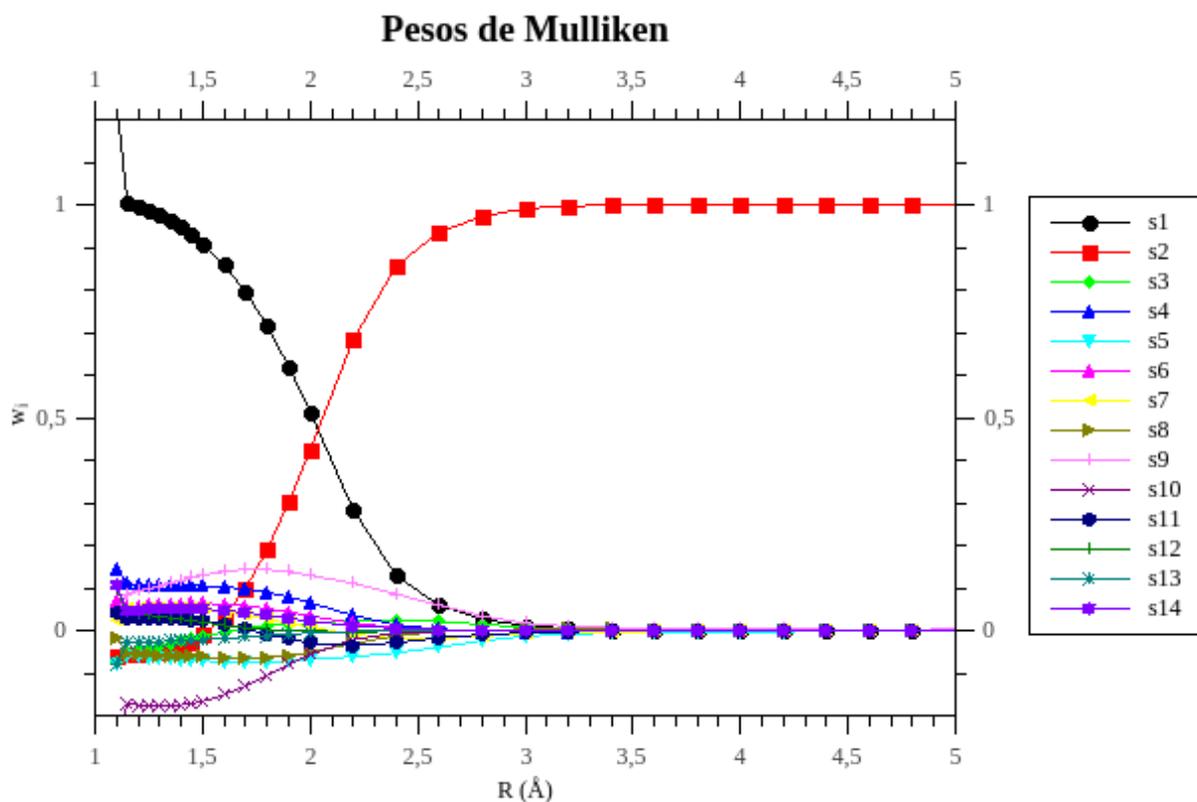


Figura 5.10. Pesos de Mulliken para as estruturas da função GPF(2) em função da distância.

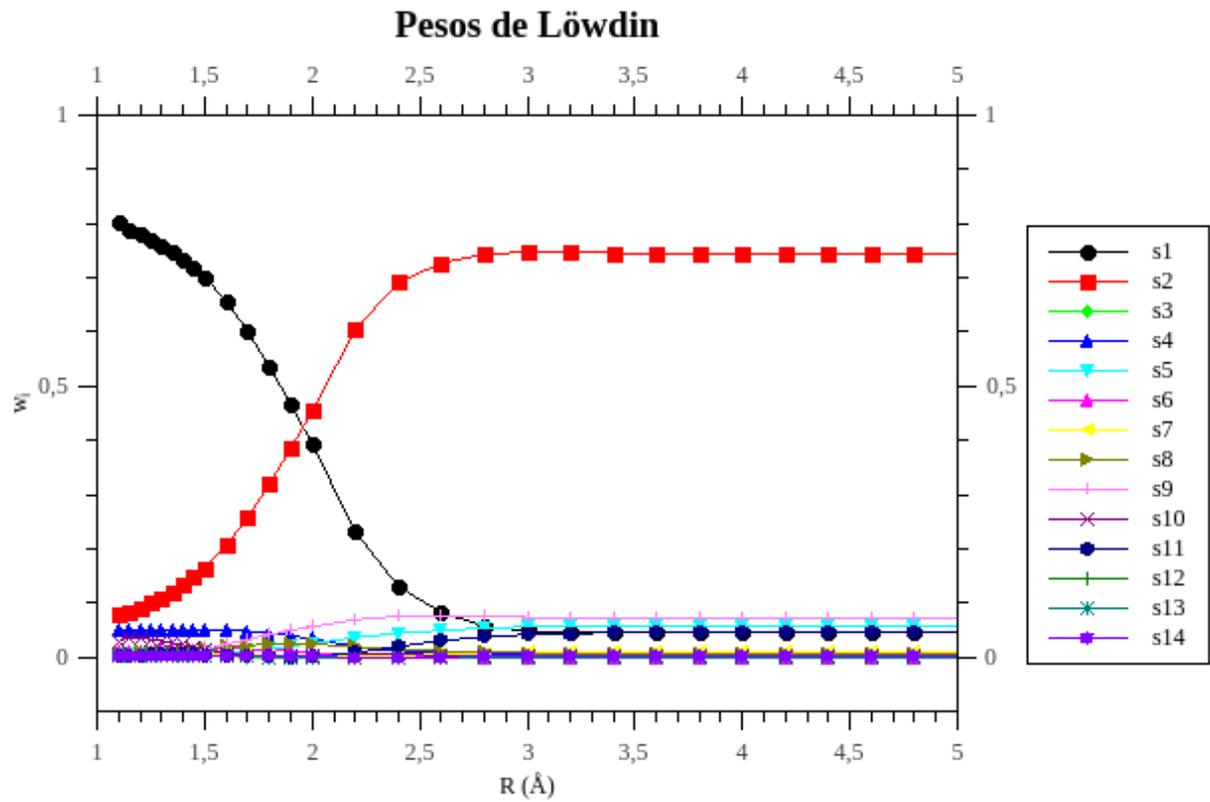


Figura 5.11. Pesos de Löwdin para cada estrutura na função de onda GPF(2) em função da distância.

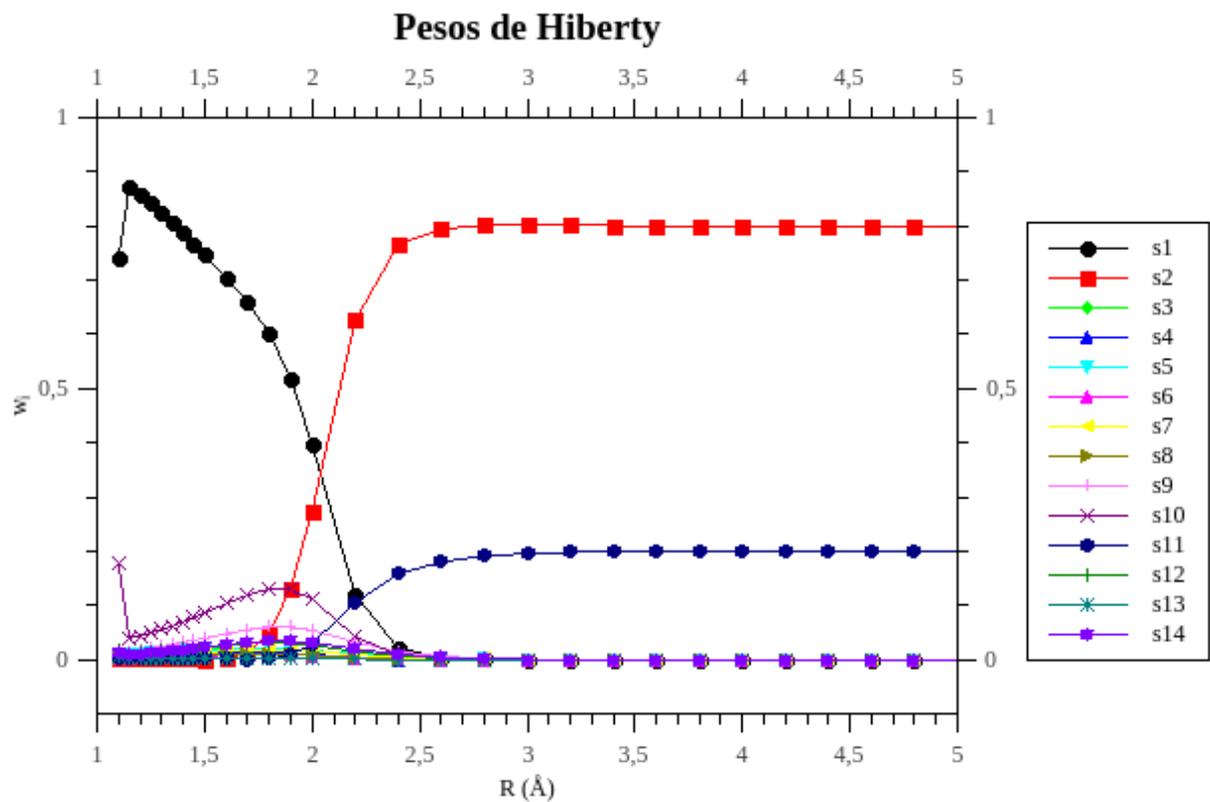


Figura 5.12. Pesos de Hiberty para cada estrutura na função de onda GPF(2) em função da distância.

As estruturas mais importantes são s_1 , que corresponde à estrutura química GVB-PP, e s_2 , que corresponde aos átomos isolados no estado fundamental. O que se observa, a partir das Figuras 5.10 a 5.12, é que em regiões de interesse para a estrutura molecular e química, nenhuma das estruturas além da estrutura 1 contribui com um peso maior do que 0,1, seja qual for a maneira como os pesos são calculados.

Uma ressalva deve ser feita apenas para os pesos de Hiberty em distâncias internucleares maiores, na qual a estrutura s_{11} tem um peso de 0,2 (Figura 5.13). Este resultado é análogo ao que foi observado na função GPF(3), com um grupo de quatro orbitais π , na Figura 5.9.

Apesar de um ganho significativo na descrição da energia total, a autofunção de spin com a maior contribuição na função de onda total SCVB continua sendo a de emparelhamento perfeito. Não há problemas então em considerar a descrição GVB-PP para a molécula de C_2 , pelo menos do ponto de vista qualitativo.

5.2 Descrição GVB dos Estados Excitados do C₂

5.2.1 O Estado $^3\Sigma_u^+$

Este estado corresponde, segundo o modelo GVB, à quebra do acoplamento singleto a partir do estado fundamental mantendo o esquema de ligações químicas. Foram feitos cálculos para este estado em nível GPF(5), GPF(3) e GPF(2), cujas curvas de energia potencial e os resultados numéricos são mostradas a seguir.

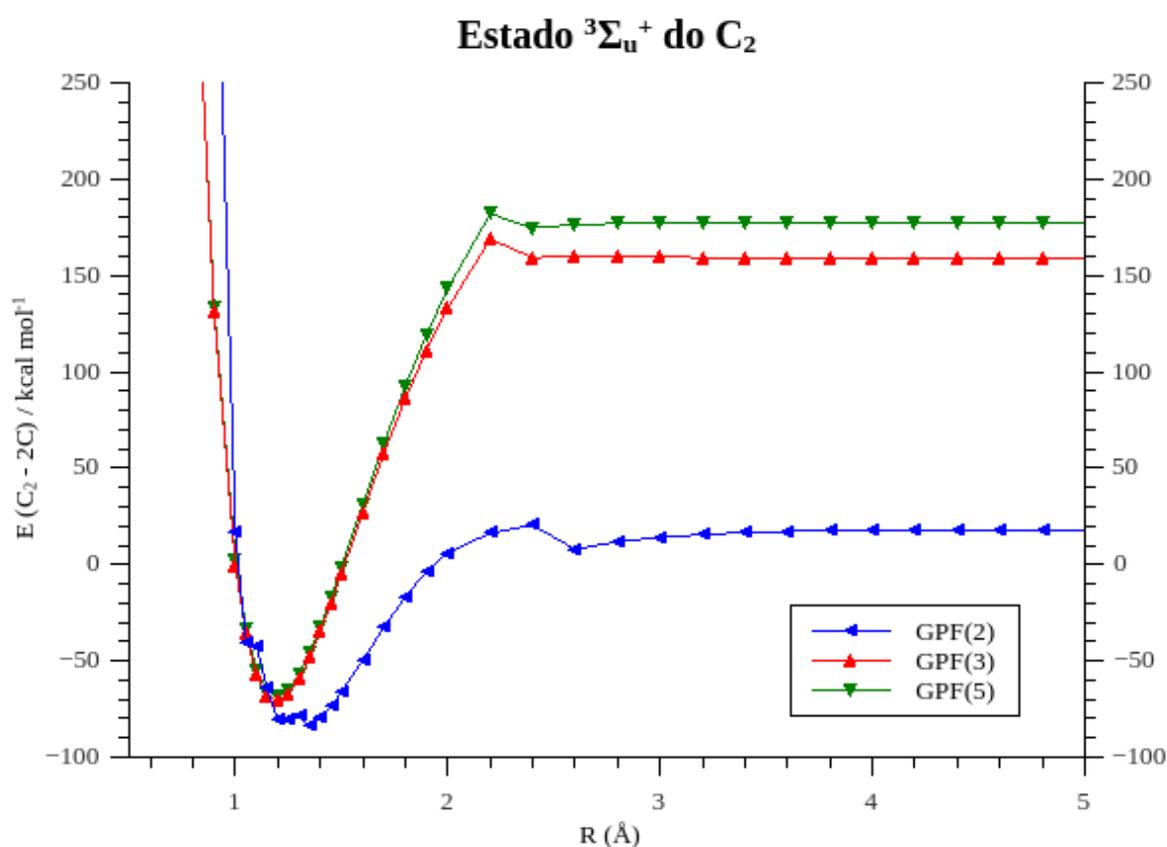


Figura 5.13. Curvas de energia potencial calculadas para a molécula de C₂ no estado $^3\Sigma_u^+$ utilizando funções de onda GPF(5) (=GVB-PP), GPF(3), GPF(2) (=SCVB) e HF.

Tabela 5.6. Propriedades moleculares calculadas a partir das curvas de energia potencial para o estado $^3\Sigma_u^+$ do C₂.

Método	R ₀ (Å)	ω_0 (cm ⁻¹)	D ₀ (kcal/mol)	ΔE (cm ⁻¹)
GPF(5)	1,1964	2189	68,49	5534
GPF(3)	1,1964	2189	70,83	6326
GPF(2)	1,2249	3551	112,1	10342
(experimental)	1,23	1962	117,6	9227

As curvas GPF(5) e GPF(3) são bastante semelhantes qualitativa e quantitativamente. A energia de dissociação calculada com a função GPF(3) é apenas 2 kcal/mol maior. A forma das curvas em 2,2 Å apresentam uma leve distorção que é provavelmente devida à formação dos reacoplamentos entre os átomos. No limite da dissociação, as duas curvas vão para energias próximas entre si, que são muito maiores do que zero. Isto se deve ao fato de a dissociação não gerar os dois átomos no estado fundamental. A multiplicidade de spin total tem que ser conservada por restrição do cálculo, por isso um dos átomos de carbono estará em um estado quinteto com os elétrons de valência desemparelhados e com o mesmo spin. O estado não necessariamente corresponde ao quinteto de mais baixa energia, 5S , a julgar pela energia (160-180 kcal/mol) muito maior que a energia deste estado (96,5 kcal/mol segundo SANSONETTI *et al.*, 2005) e pela forma dos orbitais, como será visto a seguir.

Os valores de comprimento de ligação e frequência vibracional previstos em nível GPF(5) e GPF(3) apresentam um acordo razoável com o valor experimental. A diferença de energia para o estado fundamental é apenas 60% e 69% do valor experimental, tendência acompanhada pela energia de dissociação, com 58% e 60% do valor experimental, para as funções de onda GPF(5) e GPF(3), respectivamente.

A curva GPF(2) apresenta um aspecto totalmente diferente das outras. A curva aponta para uma dissociação com energia muito mais baixa. A forma da curva é irregular nas proximidades da região de equilíbrio. Apesar de a descrição de D_0 e ΔE estarem a princípio muito boas, o acordo da frequência vibracional com o experimental é péssimo. De fato, foi verificado que a composição dos orbitais na função GPF(2) não corresponde exatamente ao estado $^3\Sigma_u^+$ do C_2 . Não é uma tarefa simples fazer uma função de onda SC, com tanta liberdade variacional, convergir para um estado excitado. Provavelmente a composição da função de onda se misturou com os outros dois estados tripletos de mais baixa energia. Desta forma, a descrição GPF(2) será abandonada neste trabalho para os estados excitados e ficaremos apenas com a discussão dos resultados em nível GVB-PP, que ainda fornece informações relevantes em nível qualitativo.

A composição dos orbitais GVB-PP para o estado $^3\Sigma_u^+$ é mostrada na Figura 5.15. As duas últimas linhas correspondem ao par de elétrons acoplado em tripleto. Observa-se que eles não possuem a mesma forma que no estado fundamental – o acoplamento em tripleto geralmente torna preferível que os orbitais sejam ortogonais entre si, embora isto não ocorra aqui (o valor da integral de sobreposição entre os orbitais deste grupo é de 0,52). No limite da dissociação os orbitais se transformam em um $2p_z$ e um orbital lobo, diferente da composição do estado 5S , que é $2s^1 2p^3$. Os orbitais envolvidos nas ligações σ e π apresentam

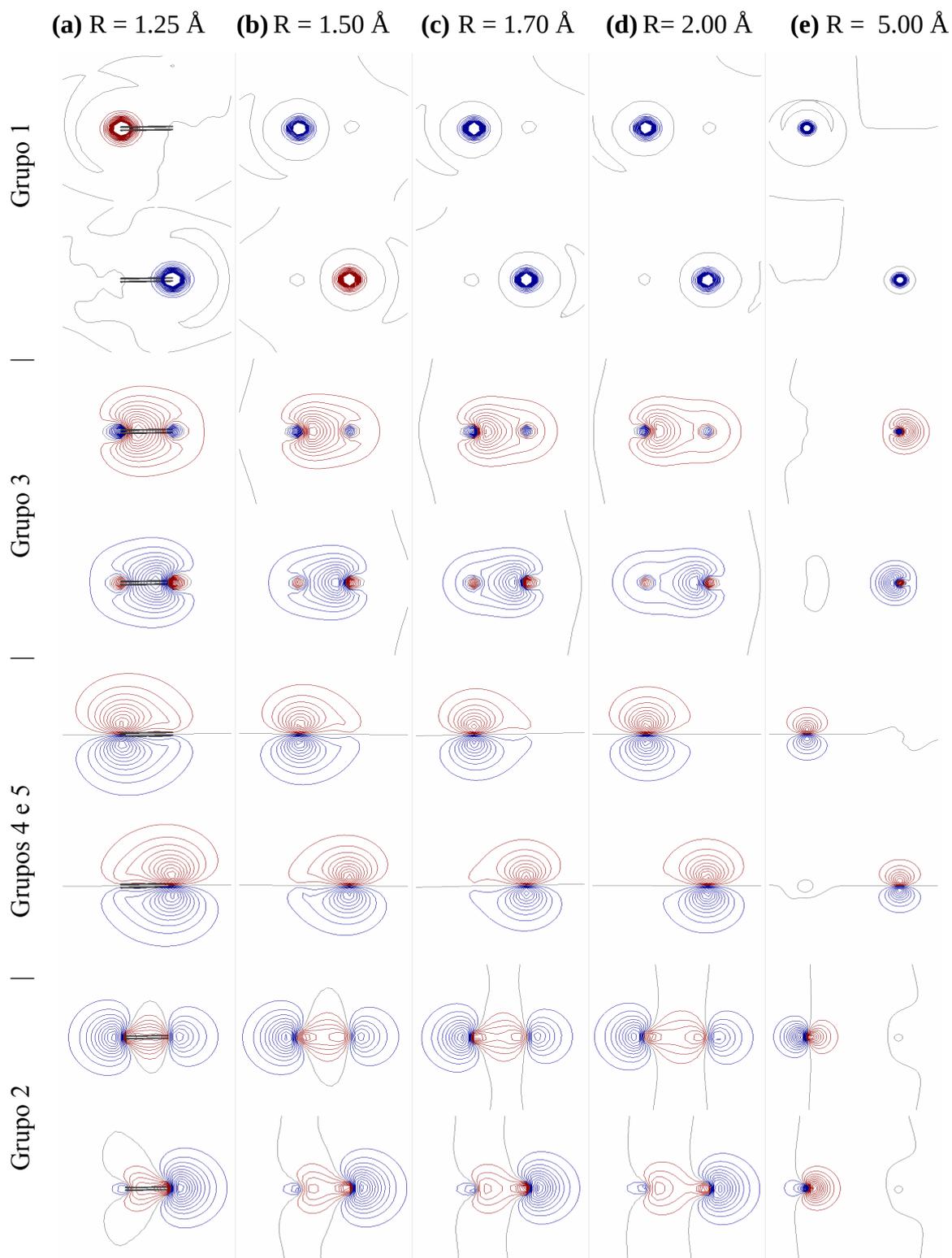


Figura 5.14. Orbitais GVB-PP do estado excitado ${}^3\Sigma_u^+$ do C_2 .

essencialmente a mesma forma que no estado fundamental, exceto que a ligação σ parece se romper em uma distância maior do que no outro caso. Esta ligação deve ser mais forte do que

a ligação σ do estado fundamental. A constante de força ligeiramente maior da ligação neste estado é outro fato que aponta nesta direção.

5.2.2 O Estado $^3\Pi_u$

A curva de energia potencial GPF(5) calculada para esse estado e os resultados numéricos extraídos da curva são mostrados a seguir.

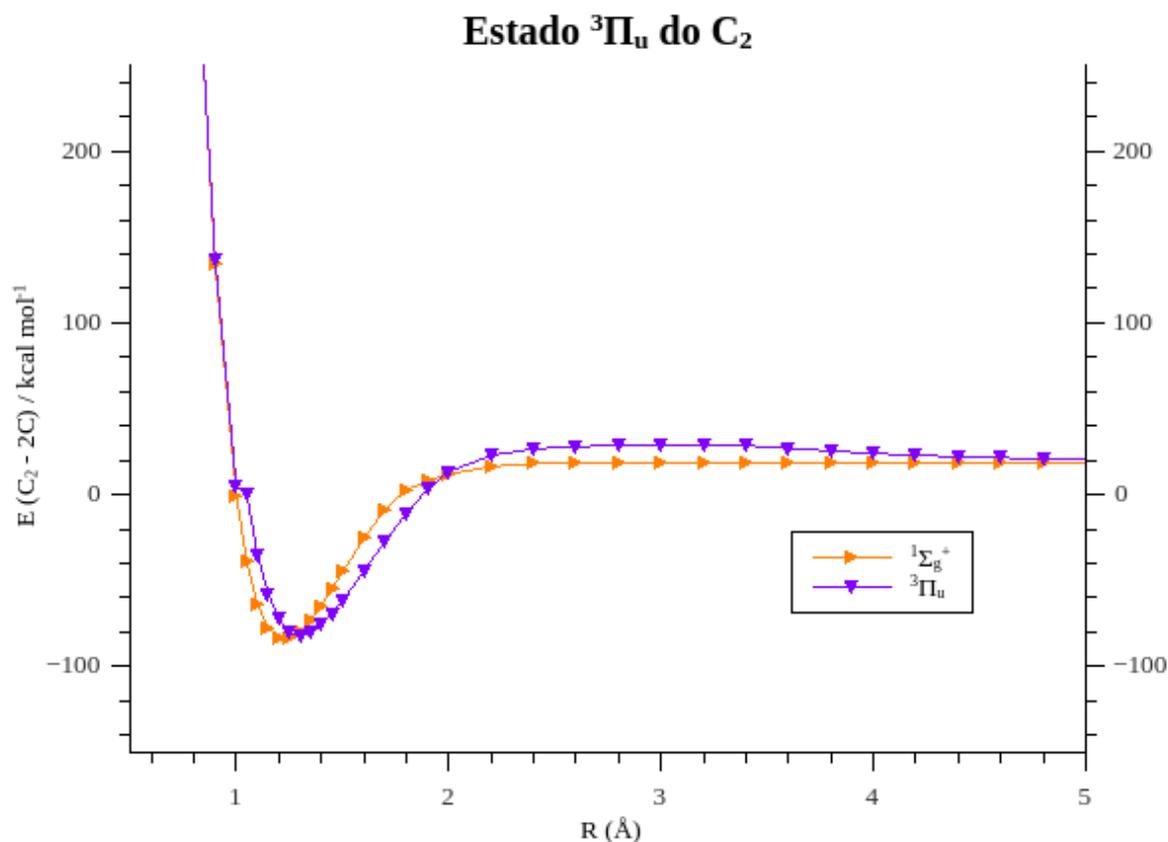


Figura 5.15. Curva de energia potencial calculada para a molécula de C_2 no estado $^3\Pi_u$ utilizando funções de onda GPF(5) (=GVB-PP). A curva do estado fundamental é mostrada para fins de comparação.

Tabela 5.7. Propriedades moleculares calculadas a partir das curvas de energia potencial para o estado $^3\Pi_u$ do C_2 .

Método	R_0 (Å)	ω_0 (cm^{-1})	D_0 (kcal/mol)	ΔE (cm^{-1})
GPF(5)	1,3023	1749	82,21	731
(experimental)	1,3119	1470	141,9	716

A descrição deste estado em nível GVB-PP ficou particularmente boa em termos da diferença de energia com o estado fundamental, a geometria de equilíbrio e a forma esperada

dos orbitais, mostrada na Figura 5.16. A energia de dissociação calculada chega a 58% do valor experimental. A frequência vibracional fundamental apresenta um erro de 19%, o que é um pouco maior que a faixa de erro comumente encontrada para cálculos teóricos.

A ligação σ possui uma forma ligeiramente diferente das vistas até aqui porque, como se

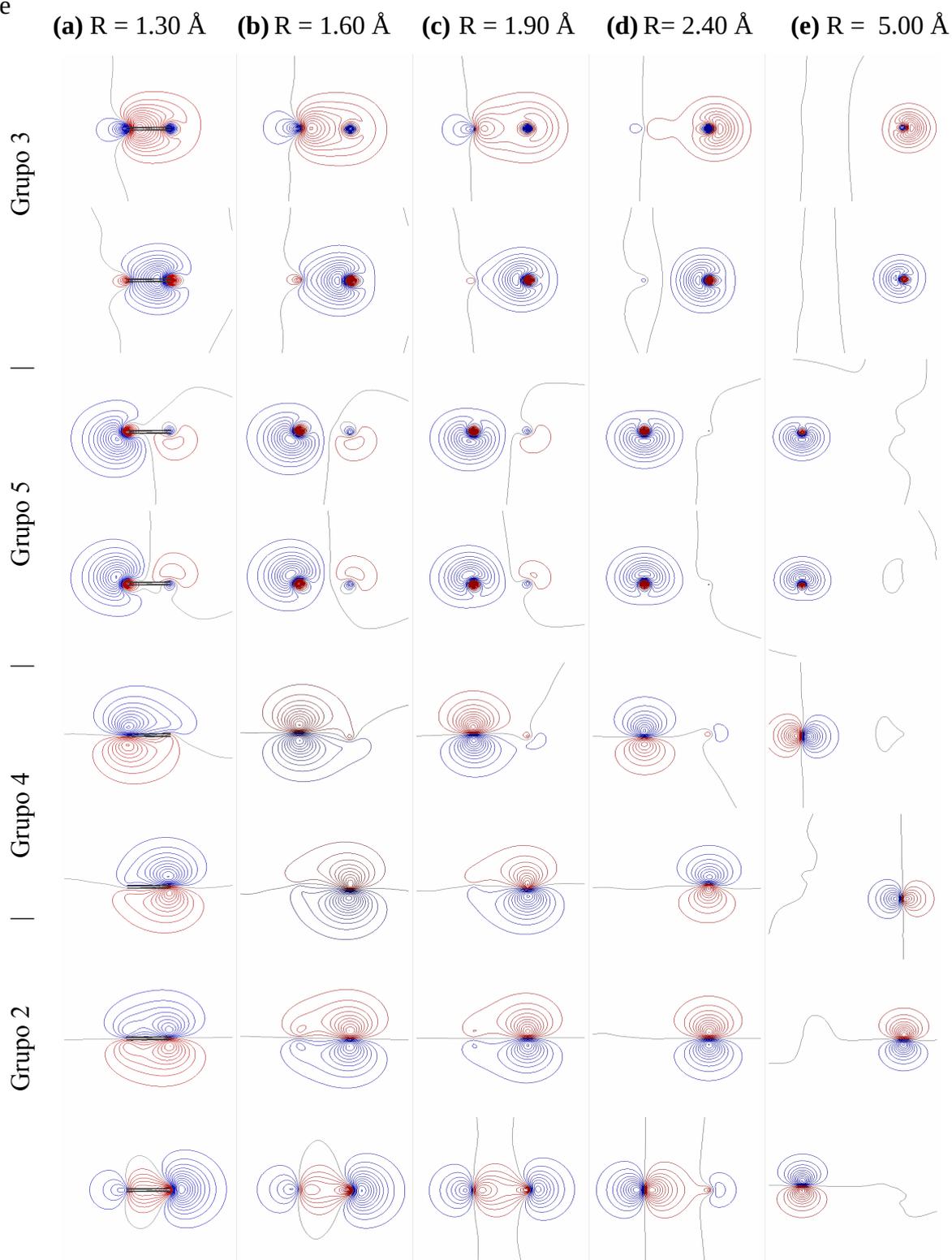


Figura 5.16. Orbitais GVB-PP do Estado excitado ${}^3\Pi_u$ do C_2 .

pode ver na Figura 4.2(b), ela é formada pela combinação de um orbital p_z de um átomo com um orbital lobo de outro. Observa-se também que o acoplamento interno do átomo da direita é mantido na estrutura química, porém os orbitais se deformam para uma posição otimizada, onde ficam dispostos formando um ângulo menor que 180° entre si, o que lembra uma hibridização sp^2 .

O par acoplado em tripleto consiste em um orbital de simetria σ , semelhante ao observado no estado $^3\Sigma_u^+$, e um orbital p , que se “deslocaliza” no eixo de ligação da molécula, ou melhor, se polariza em relação ao outro centro atômico, formando uma certa interação que deve ser estabilizante para a formação do sistema molecular. Este par deveria se dissociar formando um orbital lobo e um orbital p . Entretanto, como o orbital lobo estaria acoplado com o orbital lobo que participa da ligação σ , os orbitais dos dois grupos em questão trocam de posição no limite da dissociação e assim garantem que se esteja descrevendo dois átomos de carbono no estado fundamental (a menos de um acréscimo de cerca de 18 kcal/mol na energia total, pelas mesmas razões em que isso ocorre no estado $^1\Sigma_g^+$).

5.2.3 O Estado $^3\Sigma_g^-$

Por fim, a curva de energia potencial GPF(5) e os resultados numéricos extraídos desta são mostrados a seguir, para o estado $^3\Sigma_g^-$:

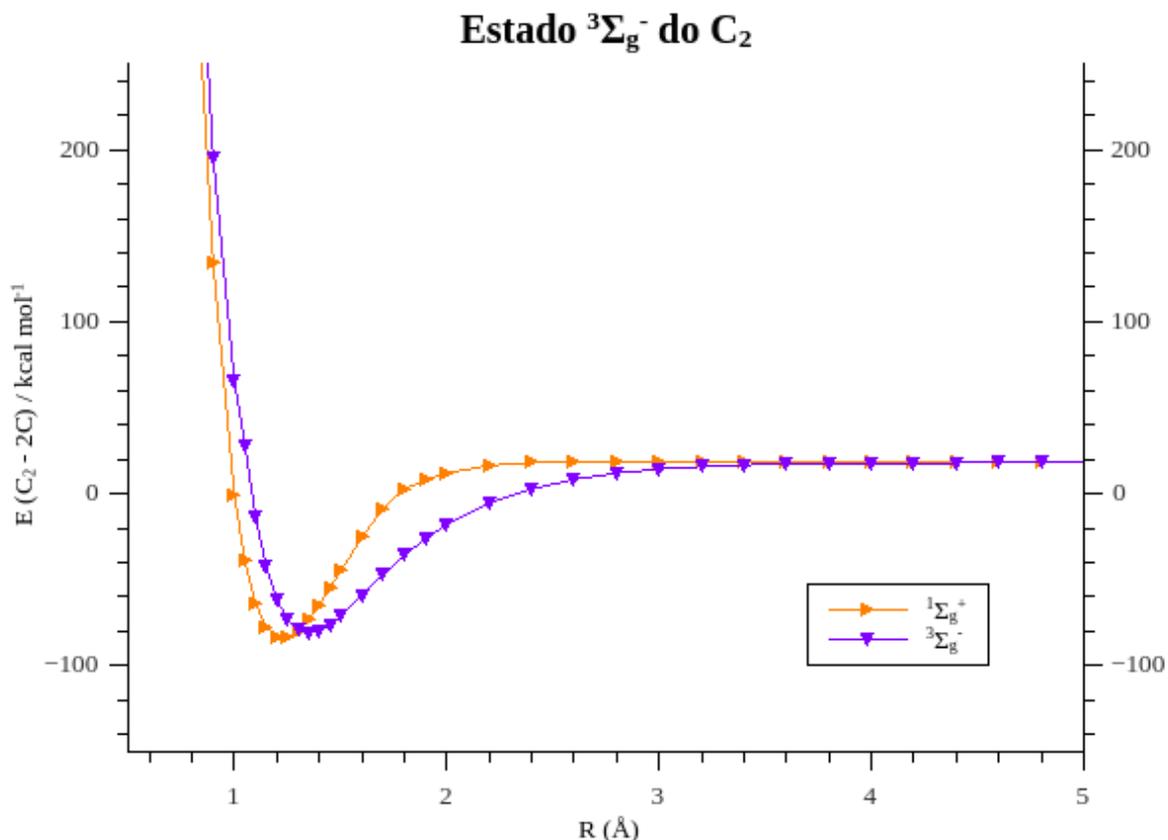


Figura 5.17. Curva de energia potencial calculada para a molécula de C_2 no estado $^3\Sigma_g^-$ utilizando funções de onda GPF(5) (=GVB-PP). A curva do estado fundamental é mostrada para fins de comparação.

Tabela 5.8. Propriedades moleculares calculadas a partir das curvas de energia potencial para o estado $^3\Sigma_g^-$ do C_2 .

Método	R_0 (Å)	ω_0 (cm^{-1})	D_0 (kcal/mol)	ΔE (cm^{-1})
GPF(5)	1,3558	1602	81,19	1090
(experimental)	1,3693	1641	125,6	6434

Este estado também apresentou uma descrição bastante razoável em nível GVB-PP, exceto em relação à diferença de energia com o estado fundamental. Os erros relativos da geometria de equilíbrio e a frequência fundamental são de 1% e 2%, respectivamente. A energia de dissociação calculada chega a 64% do valor experimental. A forma dos orbitais obtidos é mostrada na Figura 5.18.

Assim como no caso anterior, a ligação σ possui uma forma peculiar, característica da

(a) $R = 1.35 \text{ \AA}$ (b) $R = 1.70 \text{ \AA}$ (c) $R = 2.00 \text{ \AA}$ (d) $R = 2.40 \text{ \AA}$ (e) $R = 5.00 \text{ \AA}$

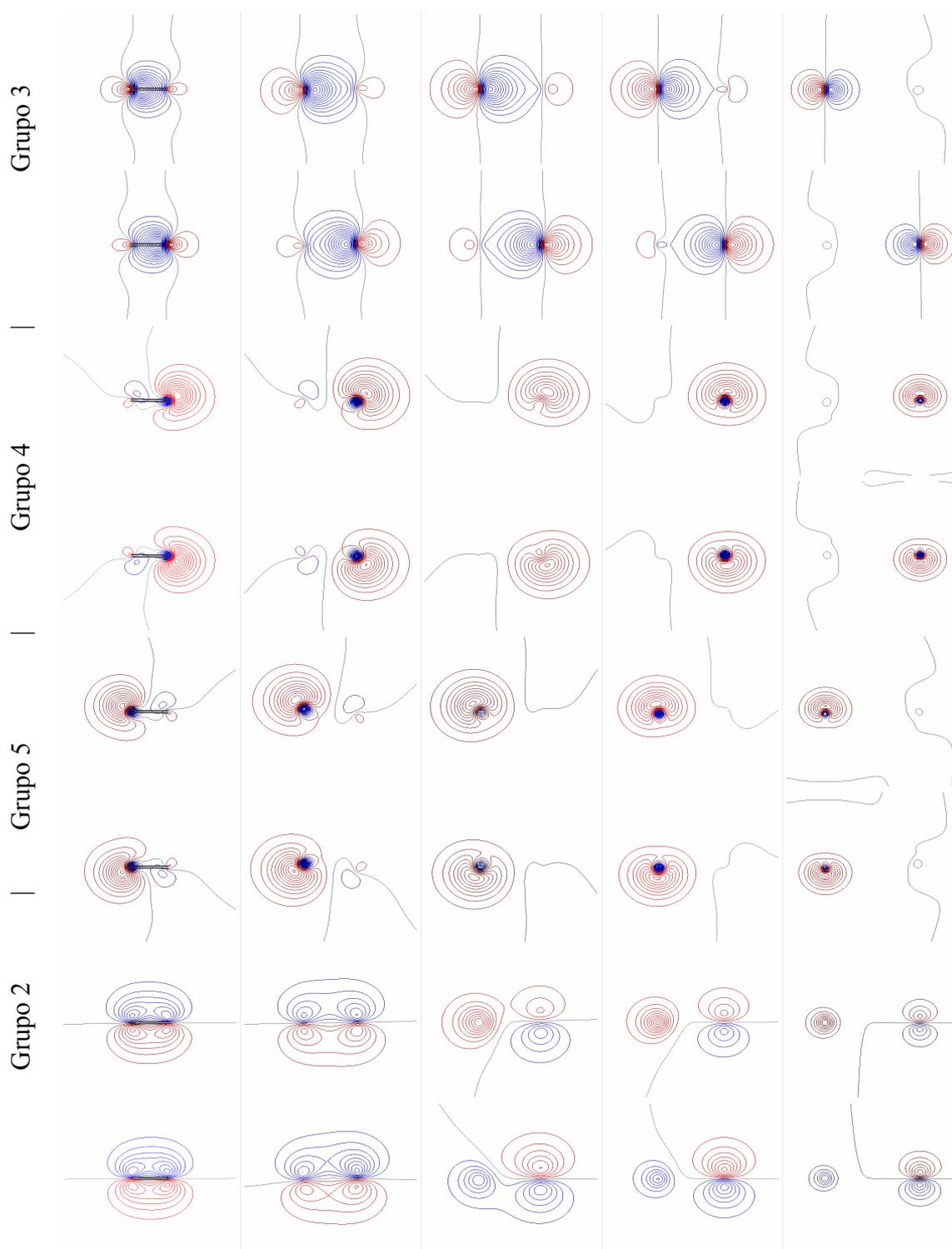


Figura 5.18. Orbitais GVB-PP do Estado excitado ${}^3\Sigma_g^-$ do C_2 .

superposição frontal dos orbitais p_z de cada átomo. Este estado possui dois acoplamentos internos que são mantidos na estrutura química, observando-se a mesma distorção na forma que no caso do estado ${}^3\Pi_u$.

O par acoplado em tripleto consiste de dois orbitais p ortogonais, cada um pertencente a um átomo. Na verdade, os dois orbitais se “deslocalizam” sobre o eixo de ligação da molécula. No limite da dissociação eles são transformados em $[p_x(A) + p_y(B)]$ e $[-p_x(A) + p_y(B)]$, atendendo corretamente aos requisitos da simetria da molécula, mas ainda observa-se o acréscimo de cerca de 18 kcal/mol na energia total.

Em suma, os resultados GVB-PP para todos os estados que foram calculados têm seus poços de potencial mostrados na Figura 5.19. O modelo GVB-PP forneceu uma descrição quantitativa satisfatória para a ordem de energia dos estados e para a estrutura química de cada estado, com uma possível ressalva ao valor de energia total do estado fundamental.

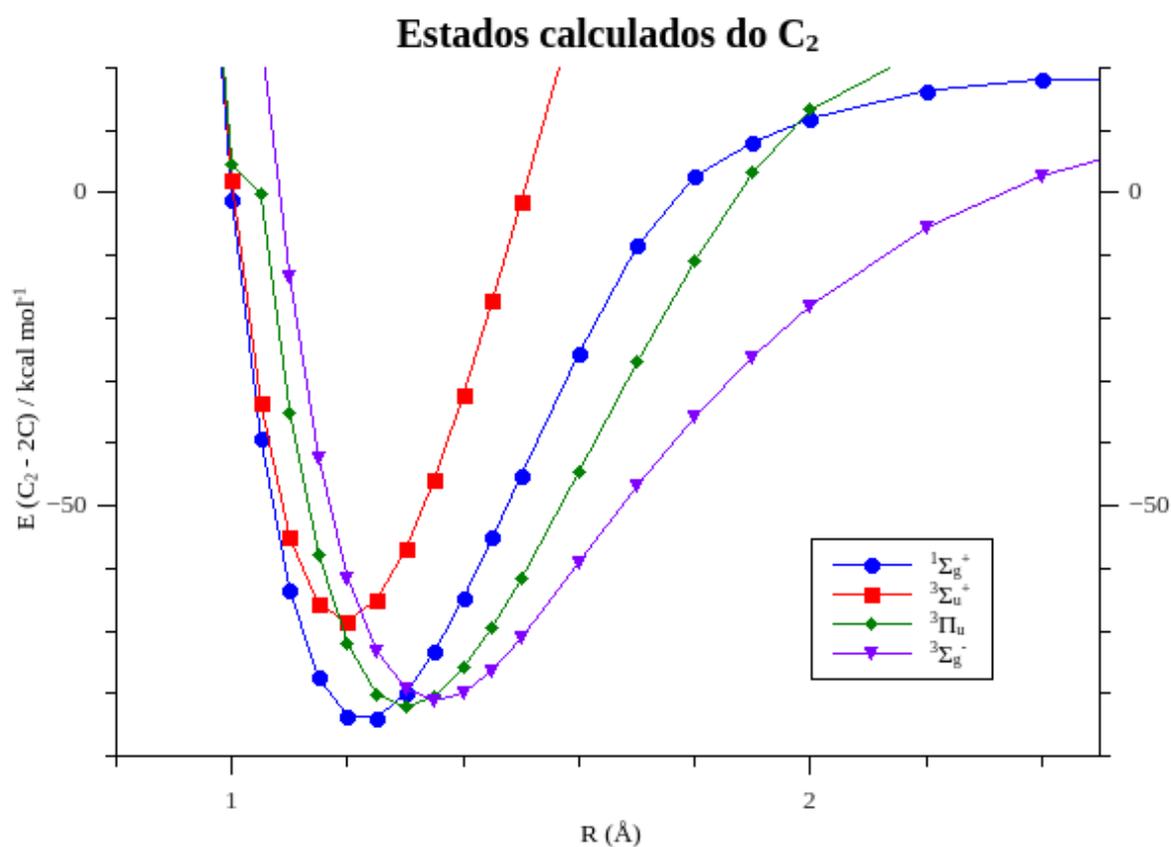


Figura 5.19. Comparação entre as curvas de energia potencial dos estados do C_2 calculados em nível GVB-PP na região próxima das geometrias de equilíbrio dos estados.

5.3 Partição da Energia

Nesta seção são apresentados os resultados mais relevantes dos cálculos GPF-EP para os diferentes estados do C_2 .

5.3.1. Estado Fundamental, $^1\Sigma_g^+$

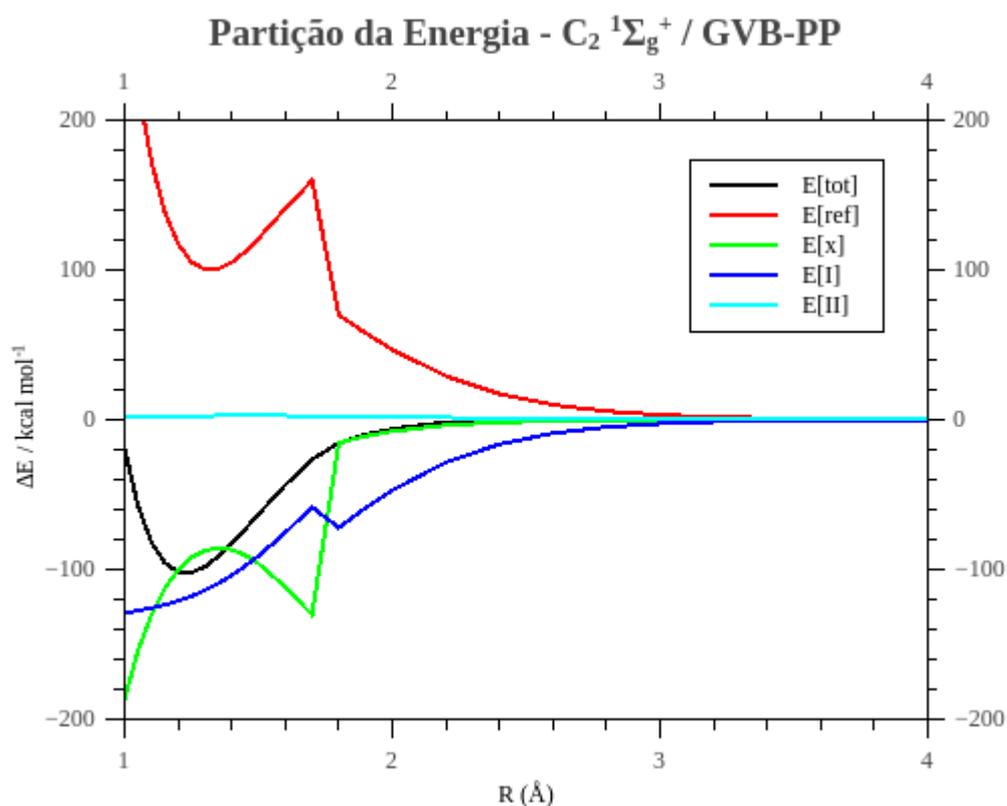


Figura 5.20. Partição da energia total para o estado $^1\Sigma_g^+$ do C_2 em nível GVB-PP.

A figura acima mostra a partição da energia total feita em nível GVB-PP. O mais notável deste resultado é a descontinuidade que aparece em todas as curvas (exceto na da energia total) entre 1,7 Å e 1,8 Å. Esta região é justamente onde ocorre o reacoplamento dos orbitais para formar as ligações sigma, ou seja, a composição dos orbitais muda drasticamente entre estes dois pontos. O fato de a função de onda utilizada restringir o acoplamento dos elétrons a pares específicos se torna uma limitação nesta parte da descrição da molécula. Para evitar estes problemas, poderia-se descrever os quatro orbitais em questão em um único grupo SC, tal como foi utilizado na função de onda GPF(3).

Ignoremos este problema por enquanto e sigamos adiante. Observa-se no gráfico que as curvas da parcela de referência e de troca intergrupo possuem forma aproximadamente

simétrica, embora elas não se cancelem exatamente. A contribuição quase-clássica total da energia permanece ainda acima de zero, mostrando que a molécula de C_2 não se formaria em condições quase-clássicas. A energia de interferência, portanto, é a responsável pela estabilização da molécula. A parcela de interferência de primeira ordem decresce continuamente com a aproximação dos átomos (este gráfico foi construído descontando a interferência do sistema dissociado).

A seguir a energia de interferência é particionada entre os quatro grupos de elétrons de valência (a parcela de interferência do grupo RHF é sempre nula). Os grupos 2 e 3 são de simetria σ e os grupos 4 e 5 são de simetria π .

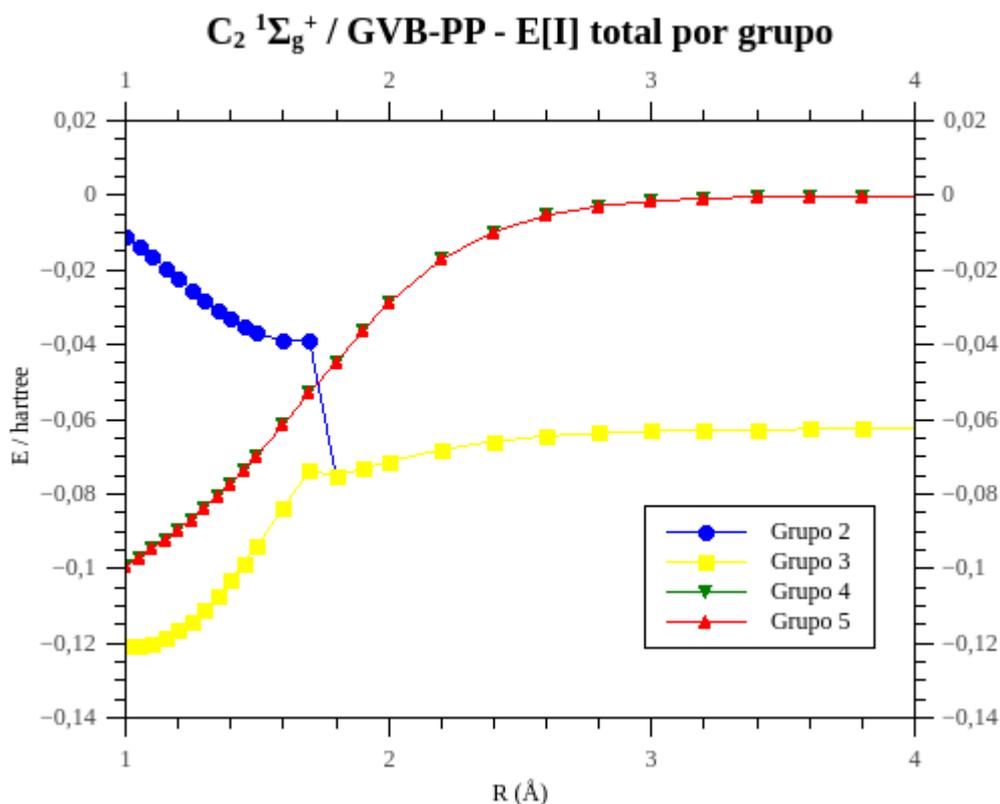


Figura 5.21. Partição da energia de interferência entre os grupos para o estado $^1\Sigma_g^+$ do C_2 em nível GVB-PP.

Neste gráfico as curvas não vão a zero na dissociação porque são mostrados os valores absolutos de energia, propositalmente, para que se observe o efeito da interferência intra-atômica. Os grupos 4 e 5, formados pelos orbitais p dos átomos de carbono, possuem uma interação praticamente nula à grande distância, sendo o efeito de interferência cada vez mais pronunciado com a aproximação dos átomos. Observa-se que a curva de energia de interferência para os grupos π não apresenta um mínimo. Os grupos 2 e 3, em distâncias

interatômicas grandes, representam os acoplamentos internos dos orbitais lobos dos átomos de carbono. O efeito da interferência causa estabilização dos átomos, diminuindo a energia total. A estabilização permanece aproximadamente constante em cerca de $-0,06$ hartree até ocorrer o reacoplamento, formando uma ligação σ frontal, com a parcela de interferência decrescente com a aproximação dos átomos, e um acoplamento entre os orbitais lobos opostos de cada átomo de carbono. Para estes dois últimos orbitais o comportamento da interferência mostra-se diferente do caso anterior: a aproximação dos átomos até a proximidade da distância internuclear de equilíbrio curiosamente provoca uma *diminuição* do efeito de interferência neste par!

Vamos olhar mais de perto a energia de interferência em cada grupo, separando-as em contribuições de energia cinética e potencial:

$C_2 \ ^1\Sigma_g^+ / \text{GVB-PP} - \text{Partição de } E[I]$

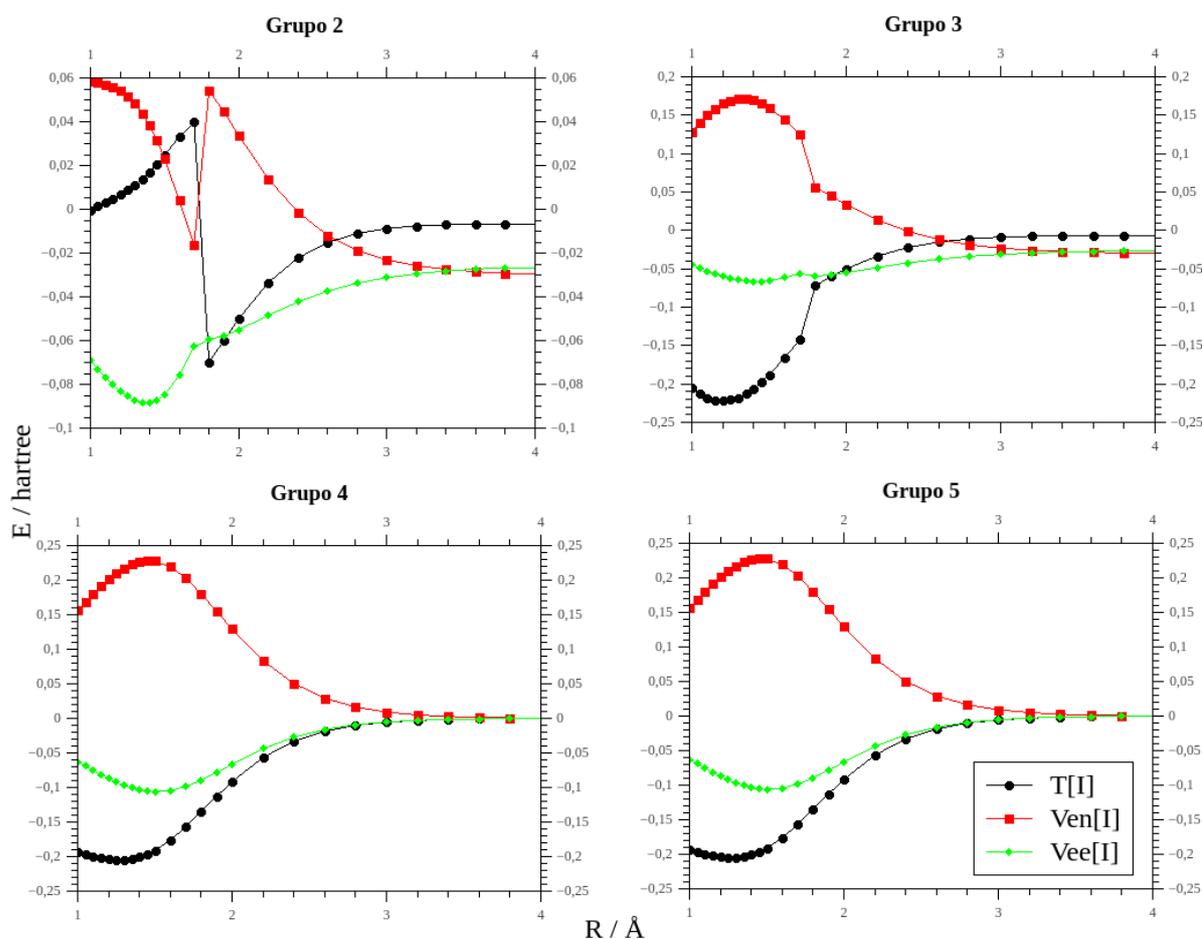


Figura 5.22. Partição da energia de interferência em cada grupo em termos $T[I]$, $Ven[I]$ e $Vee[I]$, para o estado $^1\Sigma_g^+$ do C_2 em nível GVB-PP.

Para um composto supostamente com quatro ligações, esperaríamos o mesmo tipo de

comportamento para os quatro pares de elétrons. O que temos aqui são três perfis bastante similares e característicos de uma ligação química, com mais um resultado anômalo. A descrição dos grupos σ é mais uma vez prejudicada aqui, pelo aparecimento de descontinuidades nas curvas. Mas tanto na ligação σ frontal quanto nas duas ligações π ocorre uma diminuição da parcela cinética de interferência, com a formação de um mínimo próximo à distância de equilíbrio entre os átomos, seguida do aumento da parcela de energia potencial elétron-núcleo, exatamente como era esperado. No grupo 2, no entanto, a situação é mais complicada. Acima de 1,8 Å, a partição da energia é idêntica à do grupo 3, visto que se trata de grupos equivalentes. Quando ocorrem os acoplamentos e a mudança na composição dos orbitais do grupo 2, ocorre um aumento na energia cinética de interferência, com o conseqüente abaixamento da parcela de energia potencial. Isto ocorre porque com a mudança na composição dos orbitais a densidade eletrônica na região internuclear cai, já que os orbitais estão concentrados em regiões opostas da molécula. Com a aproximação cada vez maior dos átomos, a parcela $V_{en}[I]$ aumenta gradativamente e $T[I]$ diminui, mas na geometria de equilíbrio, a parcela cinética do grupo 3 ainda é positiva, de forma que este grupo não estaria contribuindo para a ligação química.

Devido ao problema apresentado na descrição GVB-PP, seria precipitado chegar a uma conclusão acerca da ligação química no C_2 apenas com este resultado. O fato de o resultado GPF(2) para o C_2 fornecer uma energia total muito menor nos faz pensar qual termo da partição de energia seria mais afetado por esta diferença. A Figura 5.23 responde a este questionamento. Quando os 8 elétrons de valência do C_2 são tratados em um único grupo SCVB, a função de onda tem liberdade para permitir os acoplamentos mais favoráveis entre cada orbital e não há a formação de descontinuidades nas curvas. Curiosamente, o resultado da partição da energia total neste caso é bastante diferente do que foi visto acima. A parcela de troca intergrupo não apresenta a mesma forma vista anteriormente e é próxima de zero na geometria de equilíbrio. A energia de referência, por sua vez, apresenta um mínimo em -32 kcal/mol próximo a 1,4 Å, uma parcela não desprezível da energia total e que contribui para a ligação, nesse caso. A energia de interferência de primeira ordem possui uma magnitude menor que no caso GVB-PP, mas ainda apresenta o perfil decrescente na região em que a ligação química é formada. Na região em que os acoplamentos intra-atômicos são rompidos, a energia de interferência de primeira ordem está ligeiramente acima de zero.

O dado mais curioso a respeito desta partição, e que até hoje nunca havia sido observado, é a importância relativa da energia de interferência de segunda ordem para a energia de ligação, até mesmo maior que a interferência de primeira ordem.

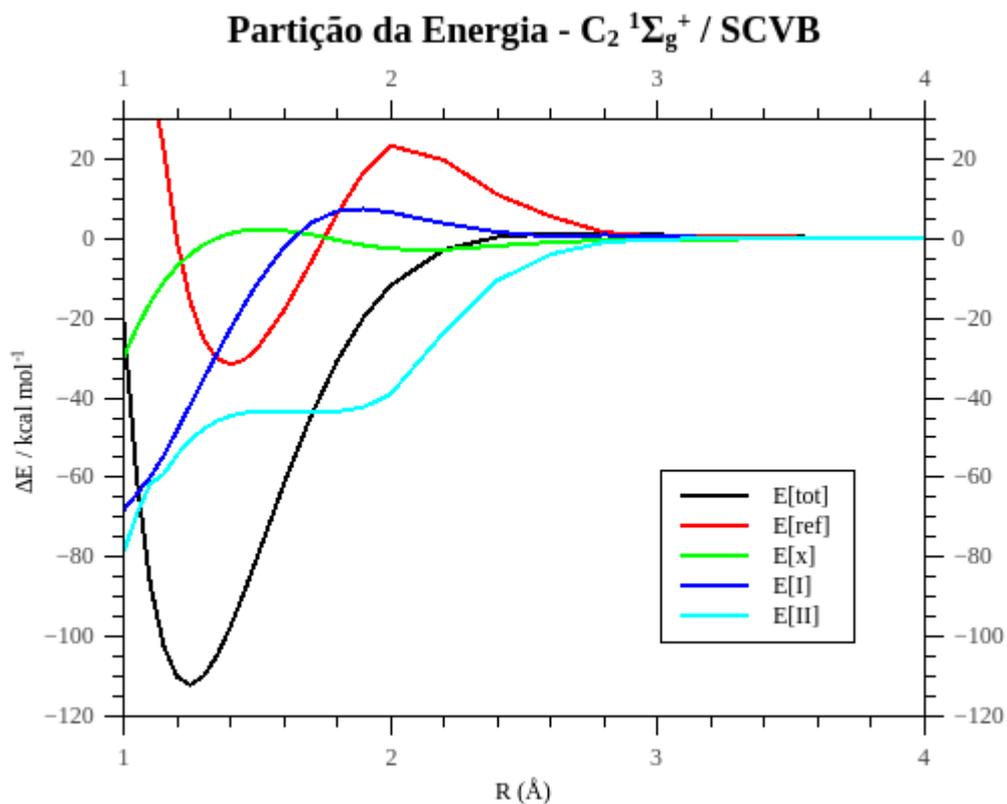


Figura 5.23. Partição da energia total para o estado $^1\Sigma_g^+$ do C_2 em nível SCVB.

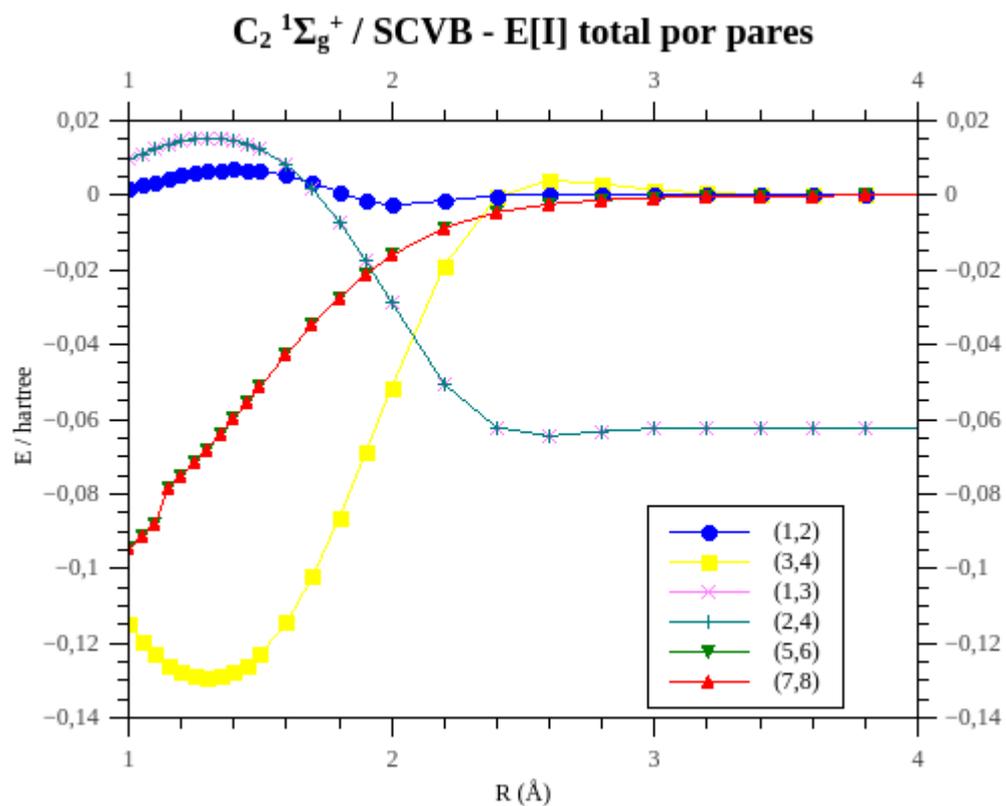


Figura 5.24. Energias totais de interferência por pares de orbitais no grupo dos elétrons de valência do estado fundamental do C_2 .

$C_2 \ ^1\Sigma_g^+$ / SCVB - Partição de E[I]

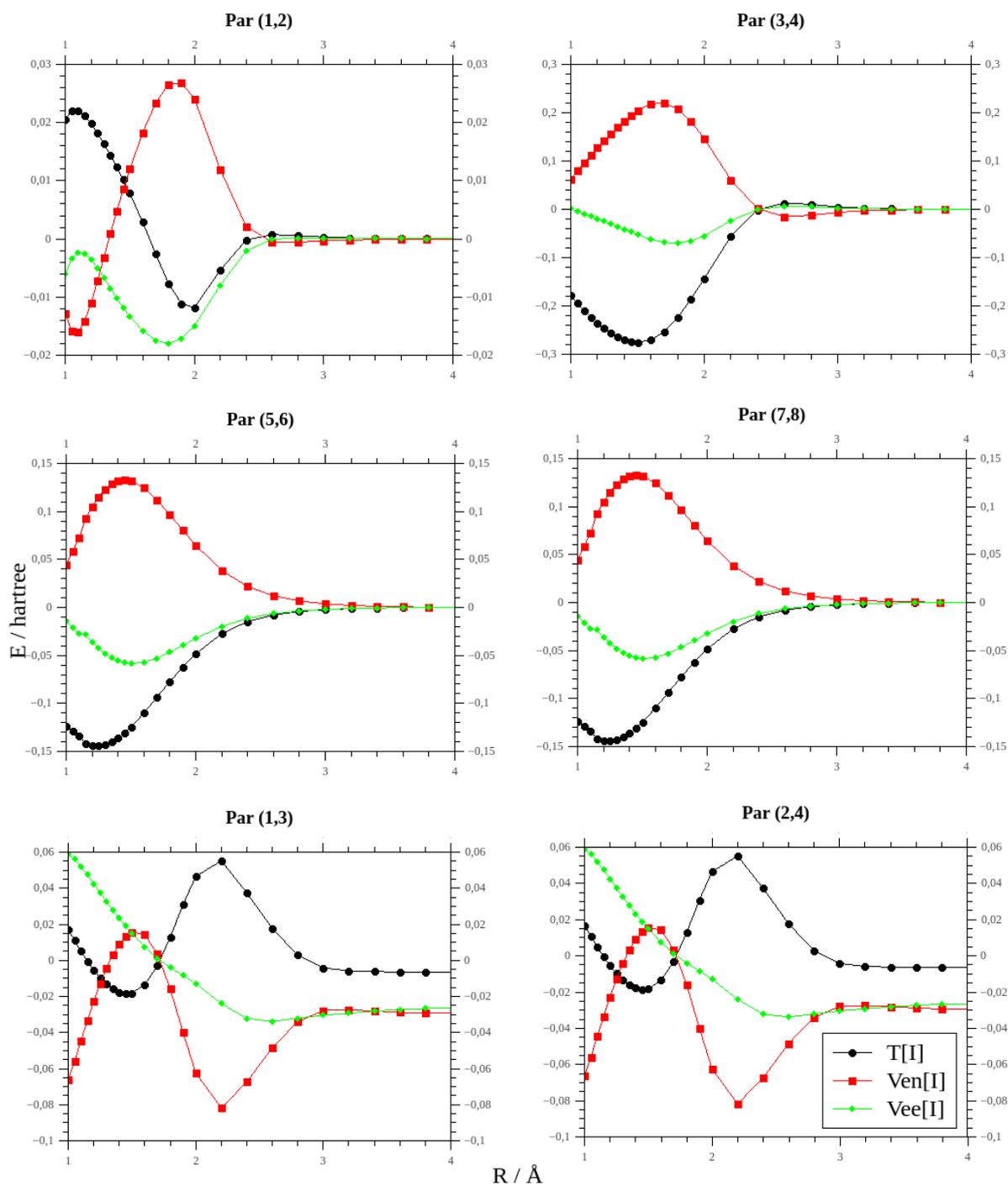


Figura 5.25. Partição da energia de interferência por pares de elétrons no grupo dos elétrons de valência do estado fundamental do C_2 .

A partição da interferência de primeira ordem não pode ser feita por grupo, já que há apenas um grupo SC, mas ela pode ser feita por pares de elétrons dentro do grupo, como está mostrada na Figura 5.25. O par (3,4) representa os orbitais da ligação σ e os pares (5,6) e (7,8) as ligações π . Para estes três pares o comportamento é conforme o esperado para pares de elétrons envolvidos em ligações químicas, inclusive em relação à partição da energia de

interferência na Figura 5.25. A descrição destes pares não é muito diferente do que foi visto em nível GVB-PP.

Os acoplamentos internos nos dois átomos, que acontecem entre os pares de orbitais (1,3) e (2,4), mostram interferência negativa quando estão ativos e a interferência se torna mais próxima de zero quando são quebrados, até ficar um pouco acima de zero na região da ligação. A partição da energia de interferência para estes pares mostra que um máximo para $T[I]$ em 2,2 Å e um mínimo em 1,4 Å, sendo que a parcela $Ven[I]$ acompanha inversamente esta tendência.

O par (1,2) apresenta interferência nula em distâncias interatômicas grandes, visto que os orbitais concentram suas densidades eletrônicas em sentidos opostos. Quando o acoplamento entre eles é formado, curiosamente, a energia de interferência total não diminui, mas aumenta, ficando sempre um pouco acima de zero. A partição da energia de interferência revela, no entanto, que há uma variação significativa nos termos que compõem $E[I]$, embora a soma deles praticamente se anule ao longo da SEP. A partição em apenas dois termos, $T[I]$ e $V[I] = Vee[I] + Ven[I]$ deixa ainda mais claro o que está ocorrendo neste par de elétrons: na geometria de equilíbrio a energia potencial de interferência atinge um mínimo, enquanto a parcela cinética atinge um máximo. Este é exatamente o contrário do perfil observado até hoje para qualquer ligação química. Se há algum tipo de estabilização do sistema vindo deste par de elétrons, aparentemente seria devido à diminuição da energia potencial e não da energia cinética. Veja a Figura 5.26.

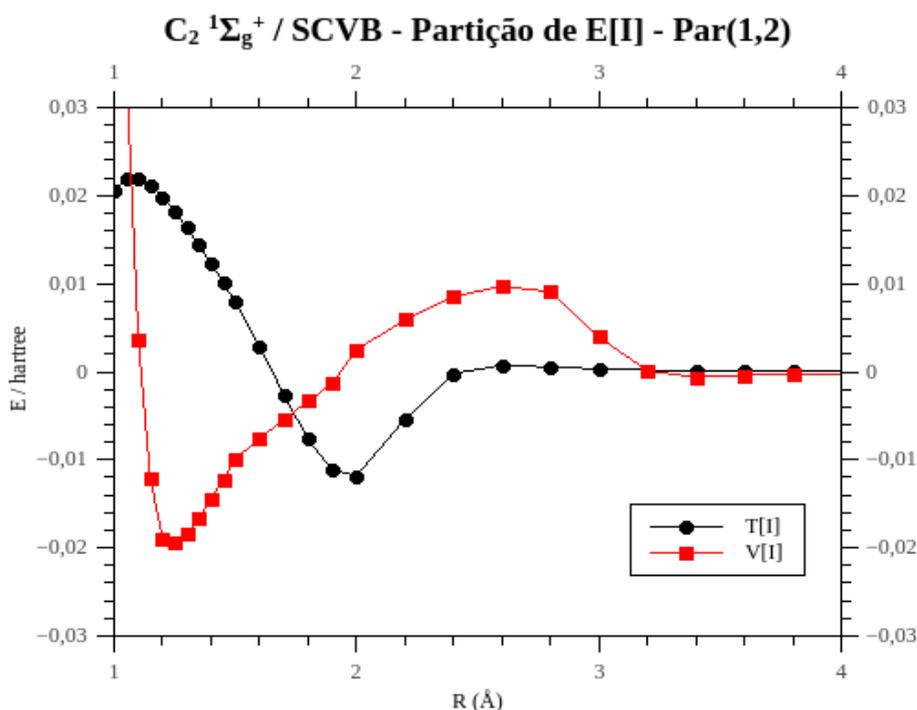


Figura 5.26. Partição da energia de interferência no par (1,2) em termos cinético e potencial.

Assim como na seção 5.2, os resultados para os estados excitados do C_2 serão vistos em menos detalhe devido ao fato de terem sido utilizadas apenas funções GVB-PP para a descrição destes estados. É possível que a partição da energia não forneça resultados tão ricos quanto acabamos de relatar para o estado fundamental.

5.3.2. Estado $^3\Sigma_u^+$

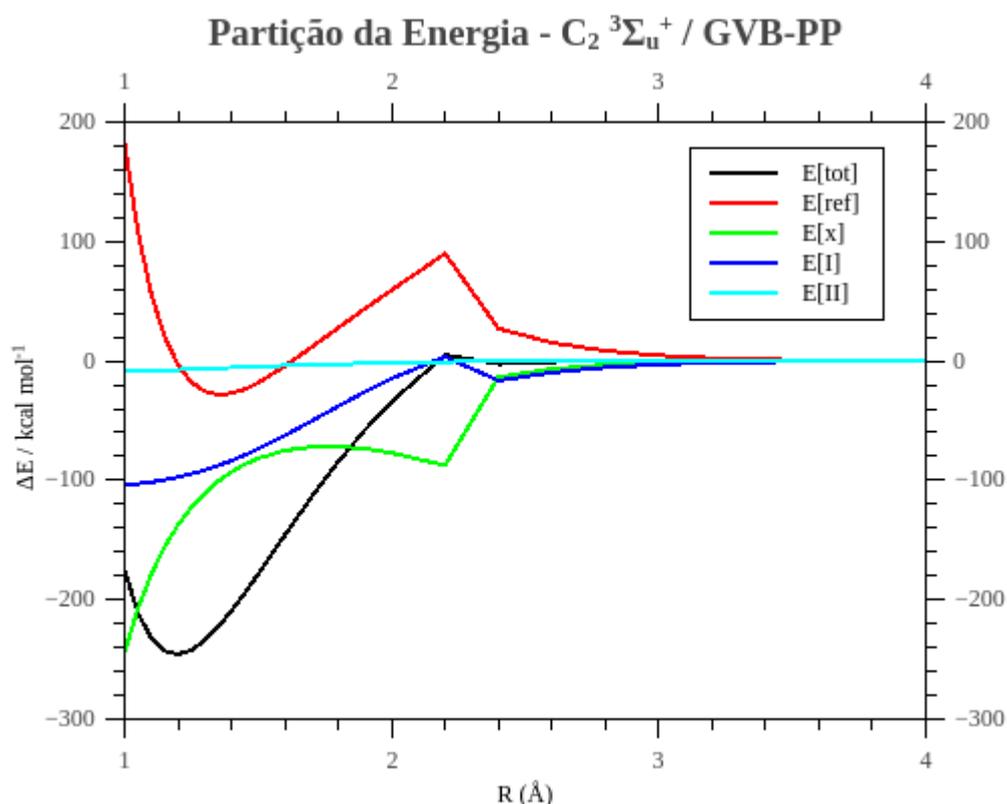


Figura 5.27. Partição da energia total para o estado $^3\Sigma_u^+$ do C_2 em nível GVB-PP.

A partir da Figura 5.27, mostrada acima, constatamos o mesmo problema para o estado $^3\Sigma_u^+$ do C_2 em relação à observação de descontinuidades nas curvas, que neste caso ocorrem entre 2,2 Å e 2,4 Å. Mais uma vez, podemos associar esta descontinuidade à ocorrência do reacoplamento dos orbitais para formar as ligações σ .

Neste resultado também observa-se que a forma aproximadamente simétrica das curvas da parcela de referência e de troca intergrupo. Um resultado aparentemente paradoxal neste caso é o de a soma das parcelas quase-clássicas ser maior em módulo do que a energia de interferência. Na verdade isto ocorre porque, neste caso, está se tomando como zero neste caso as energias no limite da dissociação, sendo que para este estado do C_2 a SEP calculada

em GVB-PP leva à dissociação em um átomo de carbono no estado excitado, que não é a referência mais adequada para analisar as variações das parcelas de energia. Ainda assim pode-se extrair informações relevantes da partição da parcela de interferência por grupo, da mesma forma que foi realizada para o estado fundamental do C_2 :

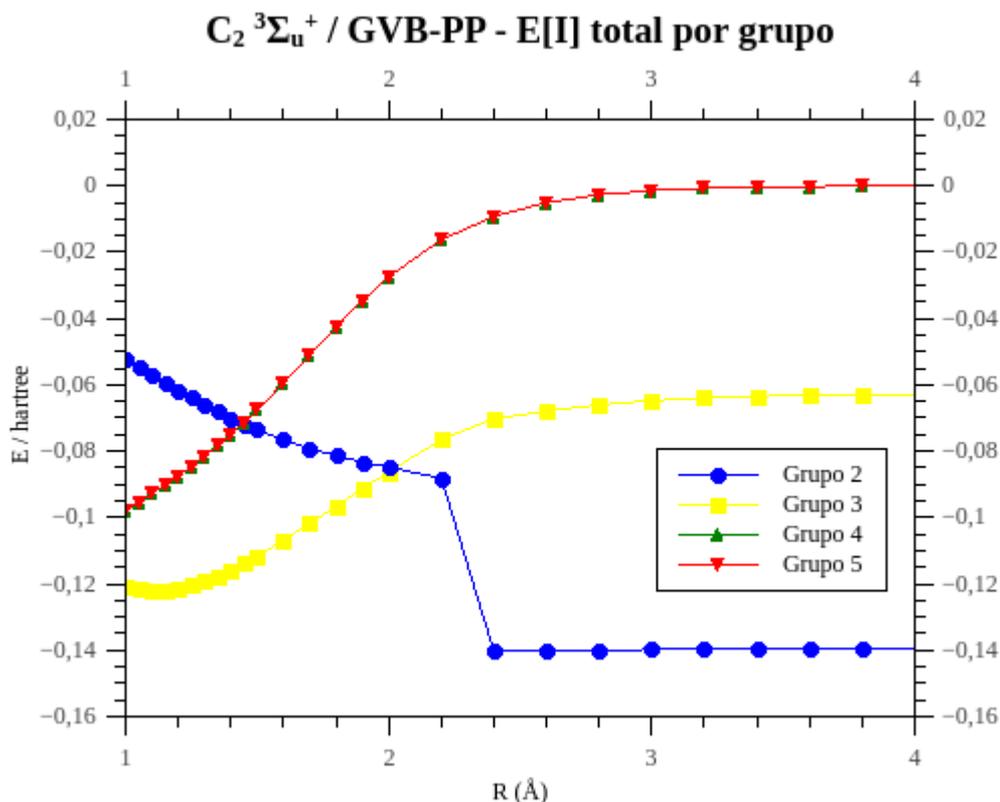


Figura 5.28. Energias totais de interferência por grupo para o estado $^3\Sigma_u^+$ do C_2 em GVB-PP.

Comparando as Figuras 5.21 e 5.28, observa-se que os comportamentos das parcelas de interferência são quase que absolutamente idênticos para os três pares de elétrons sabidamente envolvidos em ligação química. Como era esperado, a diferença surge apenas no quarto par de elétrons (grupo 2), que aqui está acoplado em tripleto. Até a ocorrência de reacoplamento, a energia de interferência permanece constante, indicando que os orbitais não mudam de forma. Quando ocorre o reacoplamento, ocorre uma descontinuidade na curva e a energia de interferência diminui drasticamente em módulo, e continua diminuindo com a aproximação dos átomos. É digno de nota que mesmo seguindo esta tendência, o valor da energia de interferência para o grupo 2 neste estado ainda é superior ao do estado fundamental.

A partição da energia de interferência não revela aparentemente nada novo nos três grupos que representam as ligações químicas. Para o grupo 2 observa-se que apesar de E[I]

permanecer constante até 2,4 Å, há variações nas parcelas de energia potencial, que se cancelam. Na região de formação da molécula, Ven[I] cresce a uma taxa alta e T[I] decresce com a aproximação dos átomos, mas o comportamento das curvas não chega a reproduzir o perfil de uma ligação química comum. Deve haver algum tipo de estabilização do sistema provocado pelo acoplamento destes orbitais em tripleto, mas nada que seja suficiente para que se possa considerar tal interação como uma ligação.

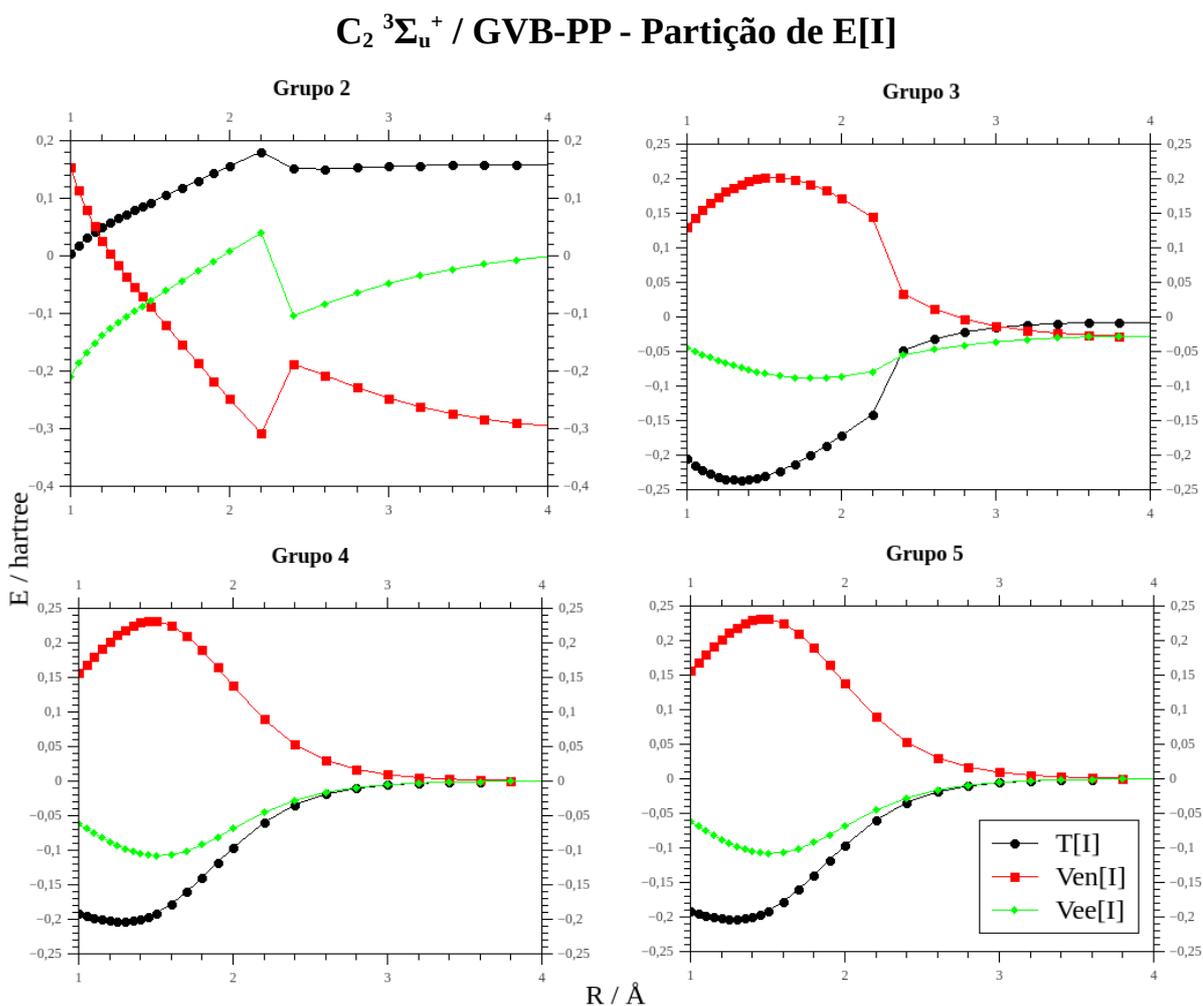


Figura 5.29. Partição da energia de interferência em cada grupo no estado $^3\Sigma_u^+$ do C_2 .

5.3.3. Estado $^3\Pi_u$

Neste estado a ocorrência de descontinuidades nas curvas da partição total não é tão evidente, talvez exceto para a curva de energia de referência em 1,9 Å. As energias de interferência de primeira ordem e segunda ordem seguem um perfil típico observado nos casos de estados ligados.

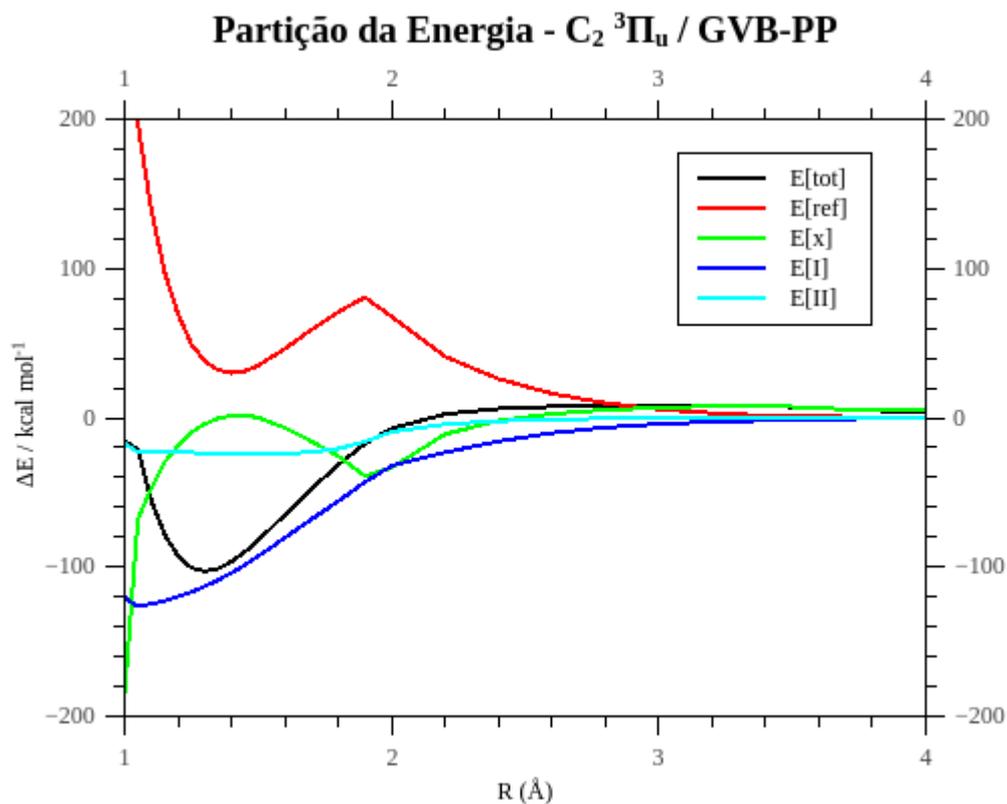


Figura 5.30. Partição da energia total para o estado $^3\Pi_u$ do C_2 em nível GVB-PP.

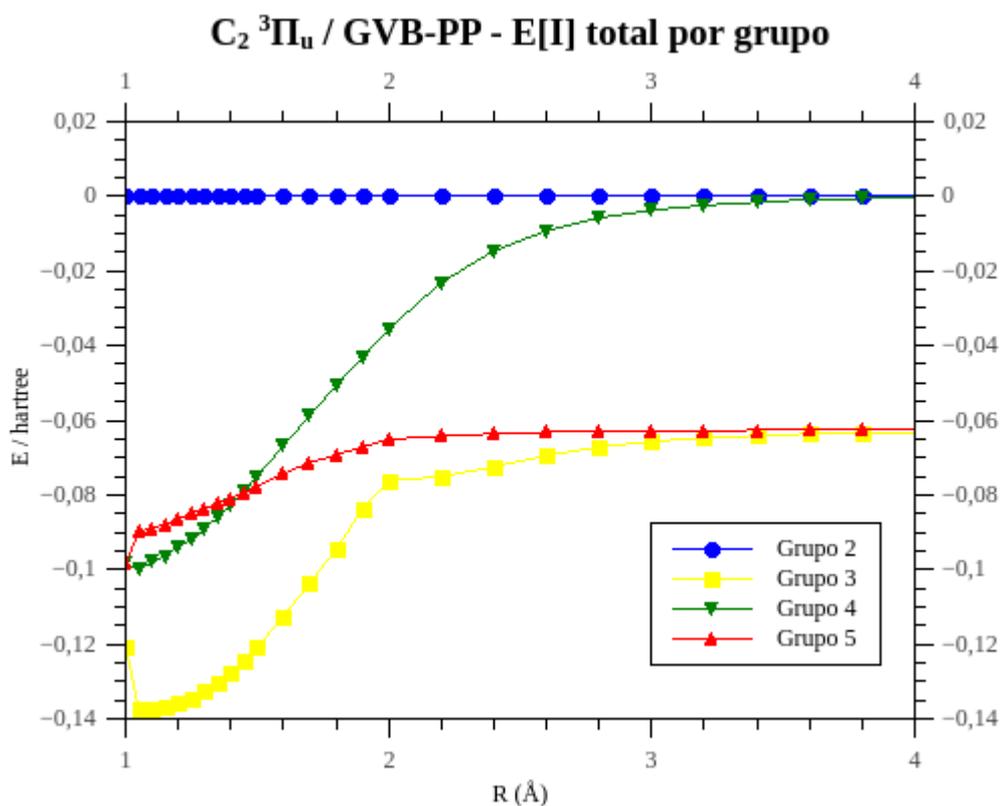


Figura 5.31. Energias totais de interferência por grupo para o estado $^3\Pi_u$ do C_2 em GVB-PP. A partição da parcela de interferência por grupo revela alguns resultados interessantes.

O grupo 2, que no caso representa o par de elétrons acoplado em triplete, não apresenta interferência significativa entre os orbitais que o compõem. A análise dos orbitais mostra que eles permanecem ortogonais entre si ao longo de toda a SEP. Os grupos 3 e 4 representam as ligações σ e π , respectivamente. O grupo 5 é formado pelos orbitais lobo de um dos átomos que se mantém acoplados internamente. A energia de interferência torna-se levemente mais negativa com a aproximação dos átomos, o que deve ser uma consequência da reorientação dos orbitais desse grupo, que aumenta a integral de sobreposição para os orbitais do grupo de 0,73 com os átomos separados a 0,80 na geometria de equilíbrio da molécula (veja a Figura 5.16).

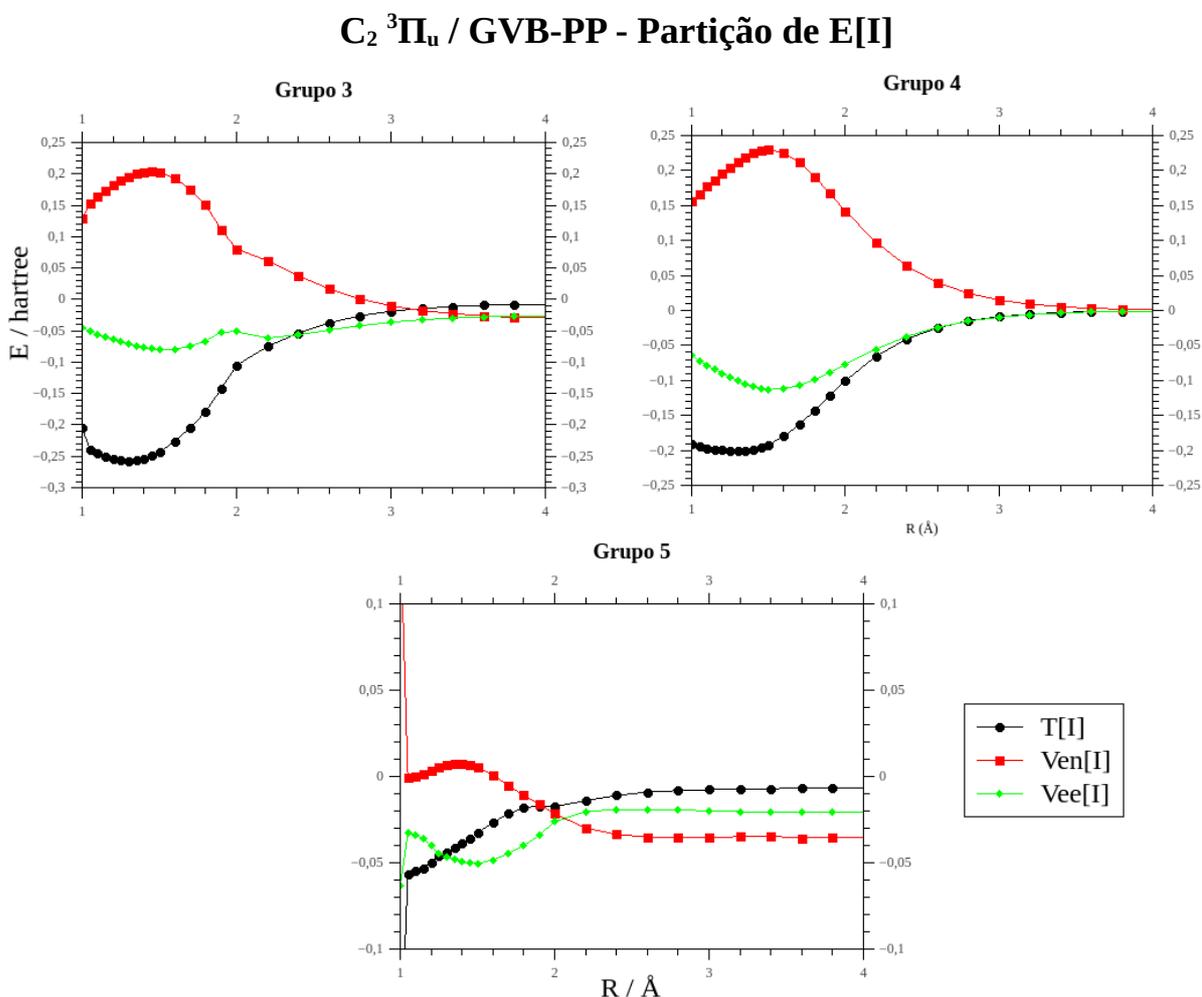


Figura 5.32. Partição da energia de interferência em cada grupo para o estado $^3\Pi_u$ do C_2 .

A partição da energia de interferência não revela claramente que duas ligações químicas são formadas neste sistema. O grupo 5, curiosamente, apresenta um perfil característico de ligação química, embora os dois orbitais deste grupo estejam localizados no

mesmo átomo. O conceito de *ligação intra-atômica* já foi usado para denominar acoplamentos internos em átomos na dissertação de mestrado de Freitas (2010), entretanto preferimos não levar adiante esta terminologia.

5.3.4. Estado $^3\Sigma_g^-$

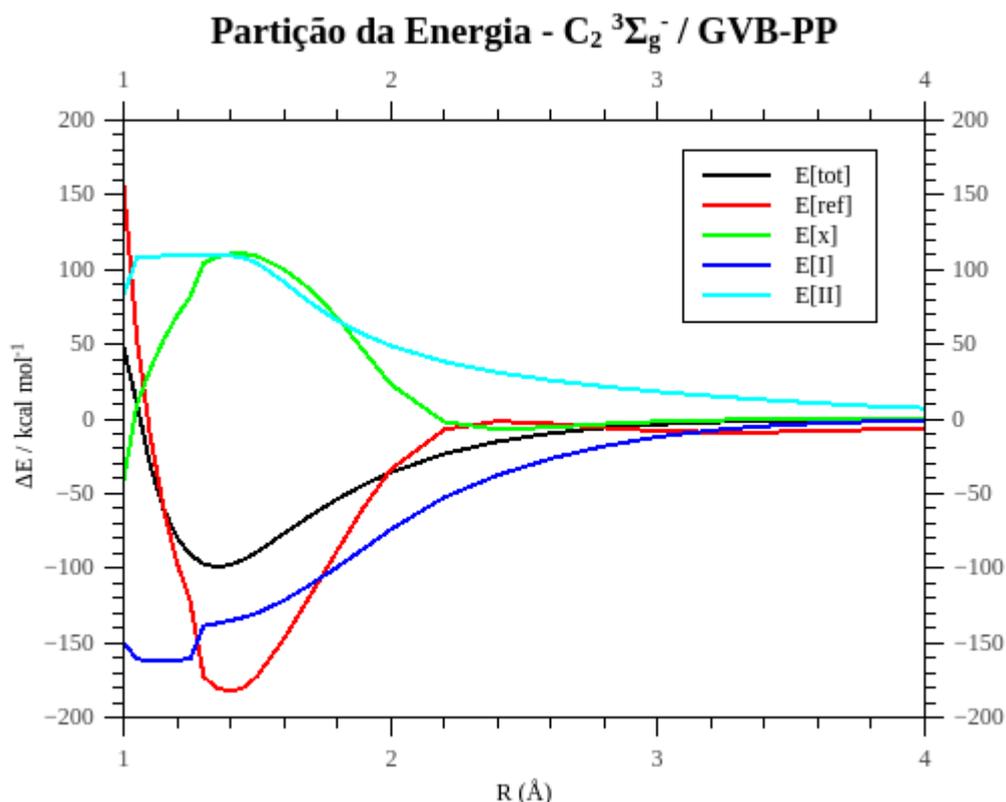


Figura 5.33. Partição da energia total para o estado $^3\Sigma_g^-$ do C_2 em nível GVB-PP.

A partição da energia para este estado apresentou resultados bastante intrigantes, e diferentes do que seria esperado. A maior contribuição para a energia total seria da parcela de referência, que apresenta um mínimo bem próximo à geometria de equilíbrio. A energia de troca possui um máximo bem pronunciado, mas que não cancela totalmente a parcela de referência. A energia de interferência de primeira ordem decresce com a aproximação dos átomos, e apresenta uma pequena descontinuidade quando os átomos são aproximados além da distância de equilíbrio. A energia de interferência de segunda ordem é bastante relevante e apresenta uma contribuição grande e positiva.

A análise da interferência de primeira ordem por grupo não é muito diferente do que foi observado no estado $^3\Pi_u$: os orbitais acoplados em tripleto não sofrem interferência, existe uma ligação σ bem definida e os dois acoplamentos internos, neste caso, apresentam um

caráter de ligação intra-atômica bem definido.

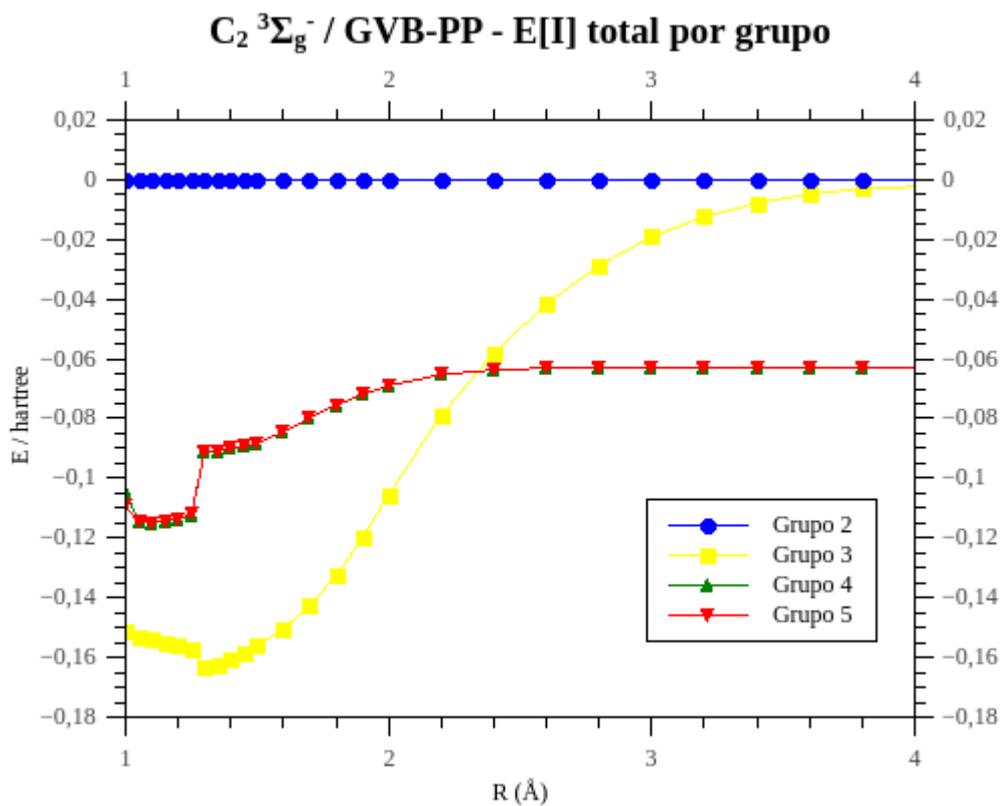


Figura 5.34. Energias totais de interferência por grupo para o estado $^3\Sigma_g^-$ do C_2 em GVB-PP.

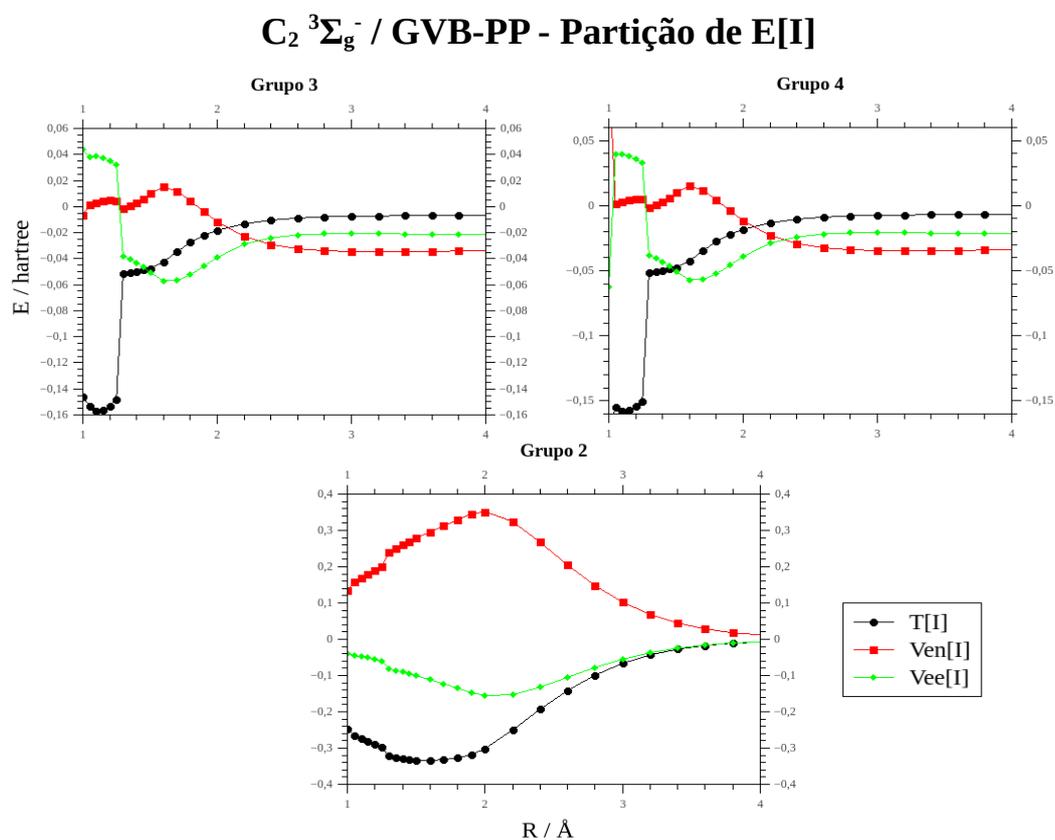


Figura 5.35. Partição da energia de interferência em cada grupo para o estado $^3\Sigma_g^-$ do C_2 .

Na Figura 5.35, observa-se uma descontinuidade abrupta na descrição dos termos de interferência dos grupos que representam acoplamentos internos. Entretanto, isto não dá uma informação tão relevante porque acontece abaixo da distância internuclear de equilíbrio para este estado. A análise da forma dos orbitais nesta distância revela que a descontinuidade se deve a um colapso dos orbitais do acoplamento intra-atômico em uma única direção, isto é, eles se sobrepõem ao máximo.

A julgar pela partição total, existe a suspeita de haver algum erro neste resultado. Entretanto, o fato de não haver nada de estranho na forma dos orbitais obtidos e de o padrão de energias de interferência mostrar informações claras aponta na direção contrária. Certamente este estado, por possuir uma descrição mais difícil, merece uma atenção maior, mas que infelizmente não será dada neste trabalho por não ir de encontro ao foco do estudo.

6 Discussão

6.1. Sobre os resultados da literatura

Aqui entraremos em uma breve descontinuidade na ordem lógica do trabalho, para voltar à discussão em relação aos artigos que foram citados na revisão bibliográfica sobre a ligação na molécula de C_2 . Isto é necessário para que se possa relacionar aqueles resultados com os obtidos no trabalho, e para sanar eventuais contradições entre os resultados, tentando não extrair conclusões além do que cada modelo nos permite tirar, e utilizando a linguagem dos modelos de partícula independente, sem os quais é impossível se descrever ou mesmo falar em ligação química.

O primeiro trabalho a ser citado na revisão bibliográfica discutia sobre a natureza da ligação química no C_2 , em contraste com o acetileno, utilizando cálculos GVB (FORNI e SIRONI, 1995). Foi importante a contribuição dele em notar que a descrição desta molécula em nível PP é insuficiente para um resultado acurado. Contudo, a análise dos cálculos GVB para o C_2 mostra que esta diferença entre o resultado GVB-PP e *full*-GVB é apenas quantitativa, do valor da energia na geometria de equilíbrio. A estrutura química descrita pelo modelo GVB-PP continua sendo de longe a mais importante quando a parte de spin da função de onda é otimizada e a forma dos orbitais obtidos é essencialmente a mesma. A descrição GVB-PP é ótima para o C_2 , portanto, do ponto de vista qualitativo.

Foi destacada neste trabalho uma citação do artigo de Forni e Sironi que de alguma forma buscava reconciliar os resultados para o C_2 previstos pelos modelos MO e VB: o modelo GVB-PP e o modelo VB clássico preveem uma ordem de ligação 3 para o C_2 , enquanto a abordagem MO tradicional prevê uma ordem de ligação 2. A ideia deles seria que versões mais desenvolvidas dos dois modelos iriam convergir para uma ordem de ligação intermediária entre 2 e 3. Há dois possíveis problemas em assumir este posicionamento. O primeiro é que se está considerando aqui métodos pós-HF como CI e suas variações (CASSCF, MCSCF, etc.) como sendo meros aperfeiçoamentos do modelo MO, mantendo a mesma base teórica. Qualquer um destes métodos é construído sob a base do conceito de determinantes de Slater, orbitais duplamente ocupados e todo este arcabouço teórico advindo do formalismo HF. Entretanto, a capacidade de extrair informações destes métodos não é a mesma que no modelo HF. Modelos multiconfiguracionais são geralmente construídos expandindo a função de onda em uma combinação linear de determinantes de Slater, com a

ideia de tentar descrever uma parcela da correlação eletrônica, colocando os elétrons em vários estados (orbitais) diferentes e criando combinações destes estados. A consequência disto é que se perde totalmente a interpretabilidade do resultado em termos de orbitais moleculares. Não se pode mais associar cada elétron ou par de elétrons a um orbital, porque na verdade a função de onda total é uma mistura de estados. O segundo problema, derivado deste, é que não se pode portanto extrair informações como ordem de ligação a partir de modelos multiconfiguracionais, já que não se pode falar nem de estados individuais para cada elétron. Em outras palavras, perde-se a visão de MPI nestes casos, e isto se aplica inclusive aos métodos VB que utilizam a abordagem multiconfiguracional. O ato de extrair o valor da ordem de ligação de uma molécula de uma função de onda VB genérica com N estruturas de ressonância a partir da média aritmética das ordens de ligação de cada estrutura é, portanto, um abuso das capacidades do que a teoria pode oferecer, e em se tratando do formalismo HF, torna-se pior ainda, já que neste caso o próprio conceito de ordem de ligação não faz sentido.

A afirmação de que o C_2 possui uma ordem de ligação intermediária entre 2 e 3 baseada na interpretação inadequada de funções de onda multiconfiguracionais não apareceu somente no trabalho de Forni e Sironi, mas também em alguns outros (SU *et al.*, 2011; FRENKING e HERMANN, 2013). Para eles, vale o mesmo argumento desenvolvido acima. O trabalho de Su e colaboradores é totalmente centrado nesta estratégia, utilizando o modelo VBSCF. O uso do conceito de energia de ligação *in situ*, neste artigo, merecia uma discussão mais aprofundada, que infelizmente não poderá ser feita aqui. Apesar de utilizar uma terminologia parecida com a do GPF-EP, como termos “quase-clássicos” e de “ressonância”, as duas teorias não são equivalentes. A energia de ligação *in situ* é definida como a diferença entre a energia exata do estado ligado e a energia do estado quase-clássico, ou seja, na ausência do fenômeno quântico responsável pela ligação química, que no formalismo de Shaik e Hiberty é a troca de spin entre os elétrons (SHAIK e HIBERTY, 2007). Conforme foi observado por Frenking e Hermann (2013), parece realmente haver certa arbitrariedade na formulação deste conceito, basicamente na definição do estado de referência. Prova disto é que neste artigo de 2011, a energia de ligação *in situ* do C_2 foi calculada como a soma de energias *in situ* da ligação σ e de duas ligações π ; e um ano mais tarde, foi incluída a quarta ligação na descrição e o estado de referência *mudou* para dois átomos de carbono no estado 5S (SHAIK *et al.*, 2012). O motivo alegado para que este seja o estado de referência é que este supostamente seria o *estado dos átomos* de carbono dentro da molécula de C_2 (SHAIK *et al.*, 2013). Embora tal afirmação possa fazer sentido dentro da terminologia VB clássica, onde os orbitais da molécula permanecem com a mesma identidade de orbitais atômicos ortogonais e

duplamente ocupados, isto não é rigorosamente correto dentro do modelo GVB. Embora os orbitais na molécula permaneçam com um caráter essencialmente atômico, os orbitais se ajustam ao campo em que estão submetidos e sofrem distorções na forma original. O espaço de valência da molécula de C_2 contém 8 orbitais, e mesmo que fosse considerado que cada quatro pertencem a um átomo de carbono, não é possível associar um estado a este átomo, porque para formar a molécula necessariamente teve de haver uma quebra do acoplamento interno entre os orbitais lobos, embora não tenha ocorrido inversão de spin em qualquer dos orbitais. O máximo que se poderia dizer é que a multiplicidade total do átomo seria um tripleto, mas não existe o acoplamento entre os orbitais lobos. Isto não corresponde a nenhum estado conhecido do átomo de carbono, na verdade seria mais parecido com um estado quase-clássico onde não há a “troca” entre os orbitais lobos. Shaik e colaboradores ainda usam um argumento baseado em análise populacional do orbital 2s para dizer que o estado do átomo de carbono na molécula de C_2 é $2s^1 2p^3$. Isto consiste em uma mistura de metodologias com premissas antagônicas a fim de chegar em uma conclusão que não pode ser rigorosamente obtida.

Shaik e colaboradores calcularam a energia *in situ* da suposta quarta ligação do C_2 utilizando o estado de referência onde os elétrons estão emparelhados, mas não existe ressonância (troca) entre os spins (SHAIK *et al.*, 2012). Isto leva a um valor de 14,30 kcal/mol, que é reobtido a partir de outras metodologias. É evidente que um acoplamento entre um par de elétrons leva a uma diminuição da energia total. Mas o simples cálculo através desta metodologia não consegue alcançar as razões pelas quais isso ocorre com profundidade, da mesma forma que o método GPF-EP oferece. Além disso, os resultados obtidos pelo método GPF-EP destoam com os resultados aqui discutidos. Isso será avaliado mais adiante.

O uso do método FCI neste artigo repete a argumentação equivocada de utilizar tais modelos para falar de ordem de ligação. Mesmo que eles transformem uma versão truncada da função de onda CI em uma função GVB-PP, o máximo que eles conseguem obter é uma descrição aproximada do quarto par de elétrons da molécula de C_2 , com um *overlap* de 0,44, bem diferente de quando a função GVB-PP é calculada em todo o espaço de valência (0,32) ou do resultado do cálculo *full*-GVB (0,16).

O argumento em favor da quarta ligação no C_2 considerando as entalpias de reação de perda sucessiva de hidrogênio no C_2H_2 não atende rigorosamente aos critérios para se estudar uma ligação química. Afinal, a diferença de calor liberado nas reações $HCCH \rightarrow HCC + H$ e $HCC \rightarrow C_2 + H$ não pode ser associada simplesmente à formação de uma ligação. A hipótese

de que a diferença de energia se deve ao relaxamento da geometria foi descartada por cálculos realizados no artigo, mas ainda pode estar relacionada a outros fatores, como o reajuste dos orbitais ao novo ambiente molecular. É fato que um novo acoplamento em singlete é formado na molécula de C_2 e que ele de certa forma estabiliza energeticamente o sistema, mas não necessariamente isto corresponde a uma *ligação química* – para que seja, deve-se observar alguns aspectos específicos na formação da ligação, como a redução da componente cinética da energia de interferência.

Quanto ao artigo de Matxain e colaboradores descrevendo a molécula de C_2 pela NOFT, é preciso verificar se é possível extrair tal informação como a natureza da ligação química desta teoria. Embora o formalismo da teoria trabalhe com matrizes de densidade reduzidas, assim como o GPF-EP, a parte espacial da função admite uma representação que não é unívoca, de modo que, a princípio, não se poderia falar de estrutura química utilizando o NOFT. Além disso, a definição utilizada para ordem de ligação no artigo segue a mesma lógica que no modelo MO: de subtrair populações de orbitais ligantes e antiligantes. Na avaliação desta grandeza surgem orbitais com populações fracionárias, o que não é aceitável dentro de um modelo de partícula independente, já que o estado individual de cada elétron não é bem definido. Embora não se esteja questionando aqui a validade do NOFT para se descrever sistemas e grandezas moleculares de modo geral, acreditamos que não é rigorosamente possível extrair informação acerca de estrutura e ligação química utilizando as definições e métodos desta teoria.

Finalmente, o artigo de Xu e Dunning Jr. (2014) é um dos mais interessantes acerca do assunto, já que é recente e reporta resultados *full-GVB* para a molécula de C_2 . O maior problema em relação à análise realizada no artigo é que na verdade os orbitais GVB que eles utilizam são aproximados, obtidos a partir de um cálculo CASSCF e que cuja univocidade e interpretabilidade são questionáveis. Seria proveitoso se fosse possível reproduzir os dados dele a partir dos nossos resultados, mas isto não foi possível até o momento porque o VB2000 trabalha apenas com a base de Rumer de autofunções de spin.

Ignorando, por agora, a origem dos orbitais GVB nos cálculos realizados, há outro detalhe importante que parece não ter sido respeitado no artigo. A mudança no ordenamento dos orbitais deveria gerar uma mudança (permutação) equivalente no espaço das funções de spin, para que a função permaneça obedecendo as simetrias inerentes ao hamiltoniano. Não está claro no trabalho deles se esta permutação foi realizada nas autofunções de spin. Se porventura não o foi, o peso determinante obtido para o acoplamento antiferromagnético seria tão somente um erro de cálculo.

Apesar de tudo, o artigo vem com uma discussão muito interessante e proveitosa a respeito da estabilidade da estrutura em emparelhamento perfeito. De fato, o par de elétrons fracamente acoplado em singleto, por distribuir suas densidades eletrônicas no mesmo eixo que na ligação σ , poderia contribuir para uma desestabilização da estrutura eletrônica da molécula, levando possivelmente a consequências importantes, que serão discutidas mais adiante.

Até onde foi possível analisar os resultados publicados na literatura, não foram encontrados argumentos suficientes para que se possa considerar que o C_2 é formado por uma ligação quádrupla, nem que possui ordem de ligação intermediária entre 2 e 3. Em muitos dos artigos verificou-se o uso indevido de certas metodologias, visando a obtenção de resultados que elas não poderiam oferecer. Para descrever estrutura química, é necessário utilizar um modelo de partícula independente; para se obter uma descrição adequada de um sistema quântico de muitas partículas, deve-se utilizar um modelo que respeite as exigências de simetria impostas pelo hamiltoniano e pela própria mecânica quântica ao sistema, o que irá se refletir na forma da função de onda; e para estudar a formação de ligações químicas, é preciso analisar quantitativamente os fenômenos físicos responsáveis por ela, a saber, a interferência quântica e a energia envolvida neste processo.

6.2. Sobre os resultados deste trabalho

A descrição do estado fundamental do C_2 revelou aspectos bastante interessantes nas duas metodologias principais em que a molécula foi descrita. É inegável que há uma diferença quantitativa não desprezível entre o resultado GVB-PP e o *full*-GVB para esta molécula. O cálculo GPF(3) mostra que esta diferença, na geometria de equilíbrio, não está relacionada com o reacoplamento entre os orbitais na formação da ligação, visto que a diferença de energia GPF(5) – GPF(3) é relevante apenas na região dissociativa da SEP. Poderia-se pensar que a diferença na descrição entre as duas metodologias vem da aproximação σ - π , mas a forma dos orbitais nos dois casos é praticamente idêntica. A diferença é portanto mais complexa de se analisar, e deve estar relacionada com a contribuição, individualmente pequena, mas não desprezível ao todo, de todas as outras estruturas na função de onda total. Esperava-se ver, a partir da partição da energia em cada caso, qual termo contribuiria majoritariamente para a estabilização do C_2 em *full*-GVB. A separação da energia, no entanto, foi bastante diferente e desbalanceada entre os dois métodos. A única contribuição que se pode colocar como relativamente relevante de um caso para o outro é o da energia de

interferência de segunda ordem. Embora precise ser analisado com mais detalhes, isto leva a crer que é uma mistura complexa entre todas as estruturas possíveis que leva à energia de estabilização do C_2 em *full-GVB* ser alta em relação ao GVB-PP, já que a energia de interferência de segunda ordem não pode a princípio ser associada a um único elétron, mas advém de termos cruzados intragrupo e intergrupo. Por fim, ainda que haja um ganho significativo no valor da energia total, a autofunção de spin com a maior contribuição na função de onda total *full-GVB* continua sendo a de emparelhamento perfeito, ao menos usando a base de Rumer. Não haveria maiores problemas em considerar, portanto, a estrutura química do C_2 como correspondente ao emparelhamento perfeito, de um ponto de vista qualitativo.

O comportamento observado para as componentes da energia de interferência entre os orbitais acoplados mostra claramente que apenas três pares de elétrons estão contribuindo para a ligação química no estado fundamental. Todavia, o papel desempenhado pelo quarto par de elétrons ainda não ficou muito claro. O cálculo *full-GVB* mostra que, na geometria de equilíbrio, há uma minimização da energia *potencial* de interferência, em vez da energia cinética. Tais casos ocorrem geralmente em moléculas não-ligadas como o HeH e He₂ no estado fundamental (CARDOZO, 2009). Os orbitais do quarto par de elétrons possuem uma sobreposição significativamente menor que no GVB-PP, o que mostra que quando a estrutura eletrônica do C_2 é descrita mais detalhadamente, a importância do acoplamento entre o quarto par de elétrons diminui. Quando é dada uma maior liberdade variacional para o sistema, o quarto par de elétrons concentra uma menor parte da sua densidade eletrônica na região internuclear, onde ocorre a ligação σ .

A descrição do estado $^3\Sigma_u^+$ seria fundamental para entender o papel do quarto par de elétrons do C_2 na ligação química no estado fundamental, através da comparação direta do papel deste par de elétrons nos dois estados, já que ele é basicamente a única diferença entre os dois. Infelizmente, dentro deste trabalho não foi possível obter uma descrição precisa o suficiente, em nível *full-GVB* para que se pudesse comparar com o estado fundamental. Apesar disto, algo que pode ser observado mesmo no resultado GVB-PP é que o quarto par de elétrons no estado $^3\Sigma_u^+$ apresenta uma sobreposição maior entre os orbitais, o que inclusive explica a parcela maior na energia de interferência deste grupo e leva a crer que o desacoplamento destes orbitais de alguma forma permite que eles se sobreponham mais sem prejudicar a estabilidade eletrônica do sistema.

No geral, os resultados do modelo GVB-PP na descrição dos estados foram bastante razoáveis. Em todos os estados calculados do C_2 o modelo GVB-PP chegou a cerca de 60% da

energia de dissociação experimental, certamente bem superior ao que seria calculado pelo modelo HF. Utilizando o *full*-GVB no estado fundamental, este valor chegou a 78%, de forma que pode-se atribuir o resto à energia de correlação.

Quanto aos estados ${}^3\Pi_u$ e ${}^3\Sigma_g^-$ do C_2 , apesar de não ter sido usada a representação da função de onda como uma combinação de duas estruturas, o que leva a uma aproximação adicional, isto não trouxe um prejuízo quantitativo muito grande aos resultados. A partição das energias permitiu identificar claramente que para o ${}^3\Pi_u$ há dois pares de elétrons envolvidos na ligação química e para o ${}^3\Sigma_g^-$ há apenas um par de elétrons participando da ligação. Para estes dois casos, os acoplamentos internos desempenham certo papel na estabilização do sistema, que é devido à formação de ligações intra-atômicas. Isto foi verificado pelos perfis característicos que estes acoplamentos apresentam, a saber, a redução de $T[I]$ e aumento de $Ven[I]$ na geometria de equilíbrio, mas com os orbitais centrados no mesmo átomo.

Já foi mencionado que no estado ${}^3\Sigma_g^-$ existe a suspeita de haver algum erro nos resultados, a julgar pelas formas irregulares das curvas de partição da energia total. Entretanto, isto não prejudicou as conclusões gerais do trabalho.

6.3. Uma breve comparação dos resultados deste trabalho com resultados da literatura

Para fins de comparação, alguns valores de propriedades moleculares do C_2 calculados por várias metodologias computacionais de alto nível são dados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Parâmetros moleculares calculados para o C_2 em algumas metodologias de alto nível computacional (a base utilizada é a cc-pVTZ, exceto para o método *full*-CI).

Método	R_0 (Å)	ω_0 (cm-1)	D_0 (kcal/mol)
VBSCF(92)	1,252	1996	133,8
CASSCF(8,8)	1,256	1840	142,5
CCSD(T)	1,245	1869	143,2
IMRCI	1,252	1841	140,4
IMRCI+Q	1,253	1840	138,6
FCI/6-31G*	1,260	1859	138,4
(<i>experimental</i>)	1,2425	1855	144,0

Apesar de todos os métodos mostrados na Tabela fornecerem valores mais acurados de energia de dissociação, nenhum destes possui a vantagem de possuir uma interpretabilidade em nível de MPI, ou seja, a vantagem de levar em conta parcelas da energia de correlação

acompanha o ônus de o resultado não ser traduzível em uma estrutura química bem definida. Além disso, a qualidade dos resultados de geometria e frequências vibracionais é muito dependente do método, como se pode observar na Tabela. Um método que dê um resultado melhor para uma destas grandezas não necessariamente dará valores ótimos para a outra.

Há algumas particularidades interessantes ao se comparar os resultados do grupo de Shaik e Hiberty com os obtidos neste trabalho. Por exemplo, a sobreposição entre os orbitais GVB da “4ª ligação” calculada por eles é de 0,44, enquanto os resultados obtidos neste trabalho são de 0,32 em GVB-PP e 0,16 em *full*-GVB. Isto ocorreu porque o cálculo realizado por eles foi a partir de uma função de onda TCSCF, que considerava portanto apenas um par GVB. O resultado, portanto, era apenas uma aproximação da função de onda total GVB, que levou a um valor bem maior para o recobrimento entre estes orbitais.

O grupo de Shaik e Hiberty calculou ainda um valor para a energia da 4ª ligação, isto é, o abaixamento da energia molecular devido à formação da ligação. Em contrapartida, nos resultados obtidos aqui, a partição da energia de interferência mostra que a interação entre os orbitais do quarto par de elétrons na verdade desestabiliza a ligação. De fato, existe um efeito de estabilização energética vindo do estado singlete – se não fosse assim, o estado $^3\Sigma_u^+$ seria menor em energia. Mas existe uma diferença entre estabilizar energeticamente a molécula como um todo e aumentar a ordem de ligação: *nem todo efeito estabilizante de uma molécula é uma ligação química*. Do mesmo modo, nem toda formação de ligação química será um efeito estabilizante para uma molécula. Um exemplo clássico deste último caso é a molécula de O₂, cujo estado fundamental é o $^3\Sigma_g^-$ e possui uma ligação apenas, sendo o estado $^1\Sigma_g^+$, com duas ligações, maior em energia (para mais informações sobre este caso, veja GODDARD III *et al.*, 1973).

Outro recurso frequentemente utilizado pelo grupo de Shaik e Hiberty é a classificação das ligações químicas em várias categorias, sendo uma delas a aqui citada *charge-shifting bond*. A análise dos orbitais σ e π do C₂ pelo método GPF-EP mostra que não há absolutamente nenhuma diferença no fenômeno responsável pela ligação química nos dois casos. Em ambos a ligação ocorre pela redução da componente cinética da energia de interferência entre os dois orbitais, de modo que não há motivo para usar nomes diferentes para cada ligação, ou dizer que uma é mais “*charge-shifting*” do que a outra, etc. O que ocorre na ligação π é que os orbitais possuem uma superposição bem menor do que os orbitais da ligação σ , de forma que eles apresentam uma forma de orbitais p ligeiramente polarizados na direção do outro átomo. Não há outra maneira de descrever isto, dentro das limitações do modelo VB clássico, do que adicionar uma contribuição de estruturas iônicas na expressão da

função de onda. Mas é justamente o aumento da contribuição da parte iônica na descrição de uma ligação que leva à classificação de uma ligação como *charge-shifting*, dentro da terminologia de Shaik e Hiberty! Entretanto, a interpretação deste fato como uma distorção na forma de um orbital monocupado e não-ortogonal é bem mais razoável do que a interpretação do aumento da contribuição de estruturas iônicas na função de onda total.

A questão da comparação das constantes de força, que foi propositalmente deixada de lado na discussão sobre os resultados da literatura, é retomada agora. Apesar de possuir a mesma ordem de ligação carbono-carbono, o acetileno possui a constante de força ligeiramente maior para esta ligação. Isto leva a crer que existe algum fator na estrutura eletrônica do C_2 que enfraquece a ligação tripla. Uma pista bem valiosa para a resolução deste enigma é que o estado $^3\Sigma_u^+$ também possui uma constante de força maior para a ligação $C\equiv C$! Nos resultados deste trabalho, observou-se que a quebra da ligação σ com a subsequente formação de acoplamento interno nos átomos de carbono ocorre em 1,77 Å no estado fundamental, enquanto no estado $^3\Sigma_u^+$ ocorre em aproximadamente 2,3 Å. Isto indica que a ligação σ no estado tripleto é mais forte. Logo, o acoplamento em singleto do quarto par de elétrons do C_2 promove o enfraquecimento desta ligação, justamente por concentrar densidade eletrônica na mesma região do espaço que a ligação σ , o que foi muito bem observado por Xu e Dunning Jr. (2014). Isto explica não só o fato de a constante de força do estado excitado $^3\Sigma_u^+$ ser maior que a do estado fundamental, mas também o fato de a constante de força do HCCH (que não possui este acoplamento) ser maior que a do C_2 .

6.4 Perspectivas

Devido à limitação de tempo, alguns aspectos deste trabalho não foram profundos o suficiente para alcançar um entendimento indubitável acerca do assunto, ou mesmo alguns detalhes que acrescentariam à discussão ficaram de fora. Por isso, formas de melhorar o alcance dos objetivos neste trabalho são sugeridas a seguir.

Em primeiro lugar, seria interessante mostrar, além da partição da energia, gráficos da partição da densidade eletrônica, particularmente da parcela de interferência para os orbitais do quarto par de elétrons do C_2 . Isto poderia dar uma pista a mais do papel deste par de elétrons na formação da molécula e na definição da estrutura química.

Os cálculos GPF(2) realizados no VB2000 utilizam-se do formalismo SCVB, que por sua vez só é rigorosamente equivalente ao *full-GVB* se a função de spin for expandida em uma base ortogonal, como a de Kotani. A base de Rumer, que foi utilizada neste trabalho, não

é necessariamente ortogonal (alguns pares de componentes da base podem apresentar produto interno -1, por exemplo). Todos os cálculos SCVB foram analisados supondo que a mudança para a base de Kotani não geraria uma grande mudança na interpretação do resultado. A conversão da base de spin utilizada nos resultados seria, portanto, um avanço desejável para este trabalho, inclusive para possibilitar a comparação com e a reprodução dos resultados recentes de Xu e Dunning Jr (2014). O VB2000 não faz esta conversão, mas existe um programa reportado na literatura dedicado a este tipo de operação, o SPINS (KARADAKOV *et al.*, 1995), que não foi utilizado por causa das limitações em relação ao tempo do trabalho.

É necessário também que haja uma descrição mais precisa dos estados excitados, particularmente do estado $^3\Sigma_u^+$ utilizando *full*-GVB. Isto poderia ser conseguido se houvesse alguma maneira de congelar alguns orbitais durante o processo de otimização, ou utilizando intervalos menores de R na construção da SEP.

Por fim, o trabalho almejava no início descrever uma quantidade maior de estados da molécula de C_2 , para demonstrar a capacidade do modelo GVB de descrever estrutura química, até mesmo de estados excitados. Além disso, era proposto também que se estudasse as análogas isoeletrônicas do C_2 , particularmente as moléculas que foram estudadas no artigo de Shaik e colaboradores de 2012, defendendo a existência de uma quarta ligação nestas espécies. Devido às limitações de espaço, preferiu-se dar prioridade aos temas que já foram discutidos neste trabalho, mas estas extensões ficam como uma possível perspectiva de continuação e ampliação deste estudo.

7 Conclusão

A natureza da ligação química na molécula de C_2 em seus estados de mais baixa energia foi estudada através de funções de onda GPF. Constatou-se que para o estado fundamental, a função *full*-GVB descreve melhor o sistema em termos quantitativos, embora a descrição GVB-PP seja praticamente equivalente em nível qualitativo. A análise da energia pelo método GPF-EP revelou que, neste estado, apenas três pares de elétrons contribuem para a estabilização do sistema pela formação de uma ligação química. O par restante, que consiste em um acoplamento em singlete, possui um comportamento diferente dos demais em relação às parcelas de energia de interferência. Embora o acoplamento em singlete estabilize energeticamente o sistema, ele enfraquece a ligação carbono-carbono, o que se reflete no valor da constante de força da ligação, menor em relação ao estado $^1\Sigma_u^+$ do C_2 e ao acetileno.

Foi realizada uma análise em detalhes dos principais e mais recentes resultados publicados na literatura sobre a ligação química na molécula de C_2 . Observou-se que tais resultados, em especial aqueles que defendem a existência de uma quarta ligação nesta molécula, frequentemente extraem informações a partir de metodologias que não se propõem a resolver os questionamentos por eles levantados: por exemplo, não se utilizam de modelos de partícula independente para falar em estrutura química. Sem a interpretabilidade do MPI, não é possível falar em ordens de ligação, pois não se pode definir autoestados individuais para cada elétron. Em termos de representação química, a qual sempre é uma aproximação (ainda que na maior parte das vezes seja uma aproximação muito boa), a ordem de ligação no C_2 deve ser considerada como igual a 3, pelos motivos aqui apresentados.

O modelo GVB-PP descreveu razoavelmente os estados excitados de baixa energia do C_2 . Foi mostrado que os estados $^3\Pi_u$ e $^3\Sigma_g^-$ do C_2 possuem respectivamente 2 e 1 par de elétrons contribuindo para a ligação química, e que há a formação de ligações intra-atômicas nestes estados.

8 Referências

AVOGADRO, A. Essay on a Manner of Determining the Relative Masses of the Elementary Molecules of Bodies, and the Proportions in Which They Enter into These Compounds. **Journal de Physique**, v. 73, p. 58-76, 1811.

Disponível em <http://web.lemoyne.edu/~giunta/AVOGADRO.HTML>. Acesso em jun. 2014.

BADGER, R.M. The Relation Between the Internuclear Distances and Force Constants of Molecules and Its Application to Polyatomic Molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 3, n. 11, p. 710-714, 1935.

BARBOSA, A.G.H. **Mecânica Quântica de Muitas Partículas e a Teoria da Ligação Química**. Rio de Janeiro, 2002. 118 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

BARLETT, R.J.; WATTS, J.D. Coupled-cluster calculations on the C₂ molecule and the C₂⁺ and C₂⁻ molecular ions. **J. Chem. Phys.** v. 96, n. 8, p. 6073-6084, 1992.

BLANKSBY, S.J.; ELLISON, G.B. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules. **Acc. Chem. Res.**, v. 36, n. 4, p. 255-263, 2003.

BOCHEVAROV, A.D.; HARDER, E.; HUGHES, T.F.; GREENWOOD, J.R.; BRADEN, D.A.; PHILIPP, D.M.; RINALDO, D.; HALLS, M.D.; ZHANG, J.; FRIESNER, R.A. Jaguar: A High-Performance Quantum Chemistry Software Program with Strengths in Life and Materials Sciences. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 113, n. 18, p. 2110-2142, 2013.

BODE, B.M.; GORDON, M.S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. **J. Mol. Graphics Mod.**, v. 16, n. 3, p. 133-138, 1998.

BOGGIO-PASQUA, M.; HALVICK, P.; RAYEZ, M.T.; RAYEZ, J.C. Ab Initio Study of the Potential Energy Surfaces for the Reaction C + CH → C₂ + H. **Phys. Chem. A** v. 102, n. 11, p. 2009-2015, 1998.

BOLTZMANN, L. **Vorlesungen über Gastheorie**. Leipzig: J. A. Barth, 1898.

Disponível em <https://archive.org/details/vorlesungenberg02boltgoog>. Acesso em jun. 2014.

BOYS, S.F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. **Proc. R. Soc. Lond. A** v. 200, n. 1063, p. 542-554, 1950.

BRAULT, J. W.; TESTERMAN, L.; GREVESSE, N.; SAUVAL, A. J.; DELBOUILLE, L.; ROLAND, G. Infrared bands of C₂ in the solar photospheric spectrum. **Astron. Astrophys.**, v. 108, n. 2, p. 201-205, 1982.

BOBROWICZ, F. A.; GODDARD III, W. A. The Self-Consistent Field Equations for Generalized Valence Bond and Open-Shell Hartree-Fock Wave Functions. *In*: SCHAEFER III, H. F. (Ed.). **Methods of Electronic Structure Theory**. New York; Plenum Press, 1977. p. 79-127.

BRUSH, S.G. Dynamics of Theory Change in Chemistry: Part 2. Benzene and Molecular Orbitals. **Stud. Hist. Philos. Sci.** v. 30, n. 2, p. 263-302, 1999.

CARDOZO, T.M. **A Ligação Química Como um Fenômeno de Interferência**. Rio de Janeiro, 2009, 149 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

CARDOZO, T.M.; NASCIMENTO, M.A.C. Energy partitioning for generalized product functions: the interference contribution to the energy of generalized valence bond and spin coupled wave functions. **J. Chem. Phys.**, v. 130, n. 10, p. 104102, 2009. (a)

CARDOZO, T.M.; NASCIMENTO, M.A.C. Chemical bonding in the N₂ molecule and the role of the quantum mechanical interference effect. **J. Phys. Chem. A**, v. 113, n. 45, p. 12541-8, 2009. (b)

CARDOZO, T. M.; FREITAS, G.N.; NASCIMENTO, M. A. C. Interference effect and the nature of the pi-bonding in 1,3-butadiene. **J. Phys. Chem. A**, v. 114, n. 33, p. 8798-805, 2010.

CARDOZO, T. M.; FANTUZZI, F.; NASCIMENTO, M. A. C. The non-covalent nature of the molecular structure of the benzene molecule. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 11024-11030, 2014.

CHAUI, M. **Introdução à História da Filosofia: dos Pré-socráticos a Aristóteles**. v. 1, 2^a ed. São Paulo: Companhia das Letras, 2002.

COOPER, D.L.; GERRATT, J.; RAIMONDI, M. Spin-Coupled Valence Bond Theory. **Adv. Chem. Phys.**, v. 69, p. 319-397, 1987.

CURTIS, M.C.; SARRE, P.J. High-Resolution Laser Spectroscopy of the Swan System ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) of C₂ in an Organic Halide-Alkali Metal Flame. **J. Mol. Spectrosc.** v. 114, p. 427-435, 1985.

DANNOVICH, D.; SHAIK, S.; RZEPA, H.S.; HOFFMANN, R. A Response to the Critical Comments on "One Molecule, Two Atoms, Three Views, Four Bonds?". **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 52, p. 5926-5928, 2013.

DARWENT, B.B. **Bond Dissociation Energies in Simple Molecules**. U.S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS, 1970.

DIRAC, P.A.M. On the Theory of Quantum Mechanics. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 112, n.

762, p. 661-677, 1926.

DOUAY, M.; NIETMANN, R.; BERNATH, P.F. The discovery of two new infrared electronic transitions of C_2 : $B^1\Delta_g - A^1\Pi_u$ and $B'^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$. **J. Mol. Spec.**, v. 131, n. 2, p. 261-271, 1988.

DUNNING Jr., T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **J. Chem. Phys.** v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.

EISBERG, R. M.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos e Partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979.

FANTUZZI, F.; CARDOZO, T.M.; NASCIMENTO, M.A.C. The role of quantum-mechanical interference and quasi-classical effects in conjugated hydrocarbons. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, p. 5479-5488, 2012.

FANTUZZI, F. **A Natureza Quase-Clássica da Estrutura Molecular do Benzeno**. Rio de Janeiro, 2013, 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

FANTUZZI, F.; NASCIMENTO, M.A.C. The Description of Polar Chemical Bonds from the Quantum Mechanical Interference Perspective. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 10, n. 6, p. 2322-2332, 2014.

FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **z. Phys.**, v. Volume 61, n. 1-2, p. 126-148, 1930.

FORNI, A.; SIRONI, M. The nature of the carbon-carbon bond in the C_2 and C_2H_2 molecules. **Theor. Chim. Acta**, v. 92, p. 49-59, 1995.

FREITAS, G.N. **Hipervalência: um conceito necessário?** Rio de Janeiro, 2010. 219 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

FRENKING, G.; HERMANN, M. Critical Comments on “One Molecule, Two Atoms, Three Views, Four Bonds?”. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 52, n. 23, p. 5922–5925, 2013.

FUJITA, Y. Some Spectroscopic Problems of Carbon Stars. **Space Science Reviews**, v. 25 p. 89-154, 1980.

GERRATT, J.; LIPSCOMB, W.N. Spin Coupled Wave Functions for Atoms and Molecules. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 59, n. 2, p. 332–335, 1971.

GERRATT, J. General Theory of Spin Coupled Wave Functions for Atoms and Molecules. *In:*

BATES, D.R.; ESTERMAN, I. (Eds.) **Advances in Atomic and Molecular Physics**, v. 7, p. 141-221, 1971.

GINGERICH, K.A.; FINKBEINER, H.C.; SCHMUDE Jr., R.W. Enthalpies of Formation of Small Linear Carbon Clusters. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 116, n. 9, p. 3884-3888, 1994.

GODDARD III, W.A. Improved Quantum Theory of Many-Electron Systems. I. Construction of Eigenfunctions of \hat{S}^2 Which Satisfy Pauli's Principle. **Phys. Rev.**, v. 157, n. 1, p. 73-80, 1967. (a)

GODDARD III, W.A. Improved Quantum Theory of Many-Electron Systems. II. The Basic Method. **Phys. Rev.**, v. 157, n. 1, p. 81-93, 1967. (b)

GODDARD III, W.A. Improved Quantum Theory of Many-Electron Systems. III. The GF Method. **J. Chem. Phys.**, v. 48, n. 1, p. 450-461, 1968. (a)

GODDARD III, W.A. Improved Quantum Theory of Many-Electron Systems. IV. Properties of GF Wavefunctions. **J. Chem. Phys.**, v. 48, n. 12, p. 5337-5347, 1968. (b)

GODDARD III, W.A.; LADNER, R. Improved Quantum Theory of Many-Electron Systems. V. The Spin-Coupling Optimized GI Method. **J. Chem. Phys.**, v. 51, n. 3, p. 1073-1087, 1969.

GODDARD III, W.A. The Symmetric Group and the Spin Generalized SCF Method. **Int. J. Quantum Chem.**, v. III s, p. 593-600, 1970.

GODDARD III, W.A.; WILSON, C.W. The Role of Kinetic Energy in Chemical Binding: I. The Nonclassical or Exchange Kinetic Energy. **Theor. Chim. Acta**, v. 26, p. 195-210, 1972. (a)

GODDARD III, W.A.; WILSON, C.W. The Role of Kinetic Energy in Chemical Binding: II. Contragradiance. **Theor. Chim. Acta**, v. 26, p. 211-230, 1972. (b)

GODDARD III, W.A.; DUNNING Jr., T.H.; HUNT, W.J.; HAY, P.J. Generalized Valence Bond Description of Bonding in Low-Lying States of Molecules. **Acc. Chem. Res.**, v. 6, p. 368-376, 1973.

GODDARD III, W.A.; HARDING, L.B. The Description of Chemical Bonding from Ab Initio Calculations. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v. 29, p. 363-396, 1978.

GOEBEL, J.H.; BREGMAN, J.D.; COOPER, D.M.; GOORVITCH, D.; LANGHOFF, S.R., WITTEBORN, F.C. The C_2H , C_2 , and CN electronic absorption bands in the carbon star HD 19557. **Astrophysical Journal**, v. 270, p. 190-199, 1983.

GOEDECKER, S.; e UMRIGAR, C.J. Natural orbital functional for the many-electron

- problem. **Phys. Rev. Lett.**, v. 81, n. 4, p. 866-869, 1998.
- GOLUB, G.H.; VAN LOAN, C.F. **Matrix Computations**. 3rd ed. Baltimore: Johns Hopkins, 1996.
- GOODGAME, M.M.; GODDARD III, W.A. The "Sextuple" Bond of Cr₂. **J. Phys. Chem.**, v. 85, n. 3, p. 215-217, 1981
- GUGLIOTTI, M. Irving Langmuir: o Milagre da Ciência. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 568-572, 2001.
- HARTREE, D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Math. Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 24, p. 89-110., 1928. (a)
- HARTREE, D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. **Math. Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 24, p. 111-132., 1928 (b)
- HARTREE, D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra. **Math. Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 24, p. 426-437, 1928 . (c)
- HEISENBERG, W. Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik, I. und II. **Z. Phys.**, v. 38, p. 411, 1926.
- HEITLER, W.; LONDON, F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. **Z. Phys.** v. 44, n. 6-7, p. 455-472, 1927.
- HERZBERG, G. Zum Aufbau der Zweiatomigen Moleküle. **Z. Phys.** v. 57, n. 9-10, p. 601-630, 1929.
- HOFFMAN, R. Geometry Changes in Excited States. **Pure Appl. Chem.**, v. 24, n. 3, p. 567-584, 1970.
- HOFFMAN, R. C₂ in all its Guises. **American Scientist**, v. 83, p. 309-311, 1995.
- HOLLAUER, E.; NASCIMENTO, M.A.C. A generalized multi-structural wave-function. The He₂ molecule as an example. **Chem. Phys. Lett.**, v. 184, n.5-6, p. 470-478, 1991.
- HOLLAUER, E.; NASCIMENTO, M.A.C. A generalized Multistructural Description of the Photoelectron Spectra of the Trans-Glyoxal Molecule. **J. Chem. Phys.**, v. 177, p. 79-83, 1993.
- HU, R.; ZHANG, Q.; CHE, Y. Reaction of C₂ (a ³Π_u) with methanol: Temperature dependence

and deuterium isotope effect. **J. Chem. Phys.**, v. 133, n. 11, p. 114306, 2005.

HUBER, K.P.; HERZBERG, G., **Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979.

HUND, F. Zum Deutung der Molekelspektren. **Z. Phys.**, v. 51, n. 11, p. 759-795, 1928.

HUND, F. Zur Fragen der Chemischen Bindung. **Z. Phys.**, v. 73, n. 1-2, p. 1-30, 1932.

JOHNSON III, R.D. (Editor). **Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (CCDB)**. NIST Standard Reference Database Number 101. Release 16a, 2013. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/>. Acesso em jun. 2014.

KARADAKOV, P.B.; GERRATT, J.; COOPER, D.L.; RAIMONDI, M. SPINS: A collection of algorithms for symbolic generation and transformation of many-electron spin eigenfunctions. **Theor. Chim. Acta**, v. 90, p. 51-73, 1995.

KAUPP, M.; METZ, B.; STOLL, H. Breakdown of Bond Length-Bond Strength Correlation: A Case Study. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 39, n. 24, p. 4607-4609, 2000.

KRAMIDA, A.; RALCHENKO, Y.; READER, J. **NIST Atomic Spectra Database**. Version 5.1. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2013. Disponível em: <http://physics.nist.gov/asd>. Acesso em jun. 2014.

KRISHNASWAMY, K.S. On the Rotational Population Distribution of C₂ in Comets. **Astrophysical Journal**, v. 481, p. 1004-1006, 1997.

LANGMUIR, I. The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 41, n. 6, p. 868-934, 1919.

LEICESTER, H.M. **The Historical Background of Chemistry**. New York: Dover, 1956. Disponível em <https://archive.org/details/TheHistoricalBackgroundOfChemistry>. Acesso em jun. 2014.

LENNARD-JONES, J.E. The electronic structure of some diatomic molecules. **Trans. Faraday Soc.**, v. 25, p. 668-686, 1929.

LEVINE, I.N. **Quantum Chemistry**. 7^a ed. New Jersey: Pearson, 2014.

LEWIS, G.N. The Atom and The Molecule. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 38, n. 4, p. 762-785, 1916.

Li, J.; MCWEENY, R. VB2000: Pushing Valence Bond Theory to New Limits. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 89, p. 208-216, 2002.

LI, J.; WU, W. New Algorithm for Nonorthogonal Ab Initio Valence Bond Calculations. I: New Strategy and Basis Expressions. **Theor. Chim. Acta**, v. 89, p. 105-121, 1994.

Li, J.; DUKE, B.; MCWEENY, R. **VB2000: An ab initio Valence Bond Program based on the Generalized Product Function Method and the Algebrant Algorithm**. Version 2.6 (Manual). San Diego: SciNet Technologies, 2012.

LÖWDIN, P. Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics. I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. *In*: PRIGOGINE, I. (ed.) **Advances in Chemical Physics**, v. 2, p. 207-322, 1959.

MAAR, J.H. **História da Química. Primeira Parte: Dos Primórdios a Lavoisier**. 2ª ed. Florianópolis: Conceito Editorial, 2008.

MARTIN, M. C₂ spectroscopy and kinetics. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 66, p. 263-289, 1992.

MATXAIN, J.M.; RUIPÉREZ, F.; INFANTE, I.; LOPEZ, X.; UGALDE, J.M.; MERINO, G.; PIRIS, M. Communication: Chemical bonding in carbon dimer isovalent series from the natural orbital functional theory perspective . **J. Chem. Phys.**, v. 138, p. 151102, 2013.

MAXWELL, J.C. Molecules. **Nature**, set. 1873. Disponível em <http://www.victorianweb.org/science/maxwell/molecules.html>. Acesso em mai. 2014.

McKELLAR, A. Some Topics in Molecular Astronomy. **J. Roy. Astron. Soc. Can.**, v. 54, n. 3, p. 97-109, 1960.

McWEENY, R. The Density Matrix in Many-Electron Quantum Mechanics. I. Generalized Product Functions. Factorization and Physical Interpretation of the Density Matrices . **Proc. R. Soc. A**, v. 253, n. 1273, p. 242-259, 1959.

MORSE, P.M. Diatomic Molecules According to The Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. **Phys. Rev.**, v. 34, p. 57-64, 1929.

MULLIKEN, R.S. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I. **Phys. Rev.**, v. 32, p. 186-222, 1928. (a)

MULLIKEN, R.S. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. II. Correlation of Molecular and Atomic Electron States. **Phys. Rev.**, v. 32, p. 761-772, 1928. (b)

MULLIKEN, R.S. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. III.

- Diatomic Hydrides. **Phys. Rev.**, v. 33, p. 730-747, 1929.
- MULLIKEN, R.S. Binding Power of Electrons and theory of Valence. **Chem. Rev.**, v. 9, n. 3, p. 347-388, 1931.
- MULLIKEN, R.S. Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. IV. Electronic States, Quantum Theory of the Double Bond. **Phys. Rev.**, v. 43, p. 279-302, 1933.
- MULLIKEN, R.S. Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence VI. On the Method of Molecular Orbitals. **J. Chem. Phys.**, v. 3, p. 375-378, 1935.
- MULLIKEN, R.S. Note on Electronic States of Diatomic Carbon, and the Carbon-Carbon Bond. **Phys. Rev.**, v. 56, p. 778-781, 1939.
- NASCIMENTO, M.A.C. A Função de Onda Generalized Valence Bond (GVB) e a Natureza da Ligação Química. In: Morgon, N.H., Coutinho, K. (Eds.) **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- NASCIMENTO, M.A.C. The Nature of Chemical Bond. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, n. 2, p. 245-256, 2008.
- NEWTON, I. **Opticks: or, a treatise of the reflections, refractions, inflections and colours of light**. 4th edition, corrected. London, 1730.
Disponível em <https://archive.org/details/opticksortreatis1730newt>. Acesso em jun. 2014.
- NICOL, M.; JOHNSON, M.L.; HOLMES, N.C. Chemiluminescence of Shock-Pyrolyzed Benzene. **Physica B + C** v. 139-140, p. 582-586, 1986.
- PAULING, L. The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 53, n. 4, p. 1367-1400, 1931. (a)
- PAULING, L. The Nature of the Chemical Bond. Ii. The One-Electron Bond and the Three-Electron Bond. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 53, n. 9, p. 3225-3237, 1931. (b)
- PAULING, L. The Nature of the Chemical Bond. Iii. The Transition from One Extreme Bond Type to Another. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, n. 3, p. 988-1003, 1932. (a)
- PAULING, L. The Nature of the Chemical Bond. Iv. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, n. 9, p. 3570-3582, 1932. (b)
- PAULING, L.; WHELAND, G.W. The Nature of the Chemical Bond. V. The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radicals. **J. Chem. Phys.**, v. 1, n. 6, p. 362-374, 1933.

PAUNCZ, R. **The Construction of Spin Eigenfunctions: An Exercise Book**. New York: Kluwer Academic/Plenum Press, 2000.

PLUMER, W. STRONG, J. The C₂ Swan Bands in Comets. **Astrophysical Journal**, v. 144, n. 1, p. 424-426, 1966.

ROOTHAAN, C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Rev. Mod. Phys.** v. 23, p. 69, abr. 1951.

RUEDENBERG, K. The Physical Nature of the Chemical Bond. **Rev. Mod. Phys.**, v. 34, n. 2, p. 326-376, 1962.

RUSSELL, C. A. **The history of valency**. New York: Humanities Press, 1971.

SANSONETTI, J.E.; MARTIN, W.C.; YOUNG, S.L. **Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data**. Version 1.1.2. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2005. Disponível em: <http://physics.nist.gov/Handbook>. Acesso em jun. 2014.

SHAIK, S.; HIBERTY, P.C. **A Chemist's Guide to Valence Bond Theory**. New Jersey: Wiley, 2007.

SCHMIDT, W.; BACKSAY, G.B. The 1⁵Π_g state of C₂. **J. Chem. Phys.**, v. 134, p. 224311, 2011.

SHAIK, S.; MAITRE, P.; SINI, G. HIBERTY, P.C. The Charge-Shift Bonding Concept. Electron-Pair Bonds with Very Large Ionic-Covalent Resonance Energies". **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 7861-7866, 1992.

SHAIK, S.; DANOVICH, D.; WU, W.; SU, P.; RZEPA, H.S.; HIBERTY, P.C. Quadruple Bonding in C₂ and Analogous Eight-Valence Electron Species. **Nature Chem.**, v. 4, p. 195-200, 2012.

SHAIK, S.; RZEPA, H.S.; HOFFMANN, R. One Molecule, Two Atoms, Three Views, Four Bonds? **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 52, p. 3020-3033, 2013.

DANOVICH, D.; HIBERTY, P.C.; WU, W.; RZEPA, H.S.; SHAIK, S. The Nature of the Fourth Bond in the Ground State of C₂: The Quadruple Bond Conundrum. **Chem. Eur. J.**, v. 20, p. 6220-6232, 2014.

SCHMIDT, M.W.; BALDRIDGE, K.K.; BOATZ, J.A.; ELBERT, S.T.; GORDON, M.S.; JENSEN, J.H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K.A.; SU, S.; WINDUS, T.L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure

System. **J. Comput. Chem.**, v. 14, p. 1347-1363, 1993.

SKELL, P.S.; WESCOTT Jr., L.D.; GOLDSTEIN, I.J.P.; ENGEL, R.R. Reactions of Carbon Vapor. I. Reactions of Triatomic Carbon with Olefins. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 87, n. 13, p. 2829–2835, 1965.

SKELL, P.S.; HARRIS, R.F. Some Chemistry of the C₂ Molecule. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 88, n. 24, p. 5933-5934. 1966.

SKELL, P.S.; PLONKA, J.H. Chemistry of the singlet and triplet C₂ molecules. Mechanism of acetylene formation from reaction with acetone and acetaldehyde. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 92, n. 19, p. 5620–5624, 1970.

SLATER, J.C. The self-consistent field and the structure of atoms. **Phys. Rev.**, v. 32, p. 339-348, 1928.

SLATER, J.C. The theory of complex spectra. **Phys. Rev.**, v. 34, p. 1293-1323, 1929.

SU, P.; WU, J.; GU, J.; WU, W.; SHAIK, S.; HIBERTY, P.C. Bonding Conundrums in the C₂ Molecule: A Valence Bond Study. **J.Chem. Theor. & Comput.**, v. 7, p. 121-130, 2011.

SUTCLIFFE, B.T. The Development of the Idea of a Chemical Bond. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 58, p. 645-655, 1995.

SZABO, A.; OSTLUND, N.S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. New York: Dover , 1996.

THORSTEINSSON, T.; COOPER, D.L.; GERRATT, J.; RAIMONDI, M. A New Approach to Valence Bond Calculations: CASVB. **Molecular Engineering** v. 7, n. 1-2, p. 67-85, 1997.

VAN LENTHE, J.H.; BALINT-KURTI, G.G. The Valence-Bond SCF (VB SCF) Method. Synopsis of Theory and Test Calculation of OH Potential Curve. **Chem. Phys. Lett.**, v. 76, n. 1, p. 138-142, 1980.

VAN LENTHE, J.H.; BALINT-KURTI, G.G. The valencebond selfconsistent field method (VB–SCF): Theory and test calculations. **J. Chem. Phys.**, v. 78, n. 9, p. 5699-5713, 1983.

VIEIRA, F.S. FANTUZZI, F.; CARDOZO, T.M.; NASCIMENTO, M.A.C. Interference Energy in C–H and C–C Bonds of Saturated Hydrocarbons: Dependence on the Type of Chain and Relationship to Bond Dissociation Energy. **J. Phys. Chem. A**, v. 117, p. 4025–4034, 2013.

WELTNER, W.; VAN ZEE, R.J. Carbon Molecules, Ions, and Clusters. **Chem. Rev.**, v. 89, p. 1713-1747, 1989.

WIBERG, K.B. Bent Bonds in Organic Compounds. **Acc. Chem. Res.**, v. 29, p. 229-234, 1996.

WIGNER, E. On the Interaction of Electrons in Metals. **Phys. Rev.**, v. 46, n. 11, p. 1002-1011, 1934.

WINICUR, D.; HARDWICK, J.L. MURPHY, S.N. Spectroscopic Studies of the Helium-Acetylene Flame. **Combustion and Flame**, v. 5, n. 3, p. 93-102, 1983.

WODTKE, A.M.; LEE, Y.T. Photodissociation of Acetylene at 193.3 nm. **J. Phys. Chem.**, v. 89, p. 4744-4751, 1985.

XU e DUNNING Jr., T.H. Insights into the Perplexing Nature of the Bonding in C₂ from Generalized Valence Bond Calculations. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 10, n. 1, p. 195–201, 2014.