

LA NATURALESA DE L'ENLLAÇ QUÍMIC. CONTRIBUCIONS DE LINUS PAULING

J. C. PANIAGUA

Departament de Química Física, Universitat de Barcelona
C/ Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona

J. PUY

Departament de Química, Universitat de Lleida
Av. Rovira Roure, 177, 25198 Lleida

RESUM

Aquest treball comença amb un breu repàs de l'evolució històrica del concepte d'enllaç químic, seguit d'una introducció als dos models que, en el marc de la mecànica quàntica, es fan servir actualment per explicar aquell concepte (orbitals moleculars i enllaç-valència). Després d'aquesta introducció, es presenten les principals aportacions fetes per Linus Pauling en relació amb l'enllaç, la major part de les quals s'enquadren en el context enllaç-valència.

El treball de Heitler i London, considerat com l'inici del model enllaç-valència, posa de manifest que, quan els electrons que formen l'enllaç tenen els seus *spins* antiparalels, se situen preferentment entre els nuclis i poden llavors atreure'ls amb intensitat suficient per vèncer la repulsió internuclear. En paraules de Pauling, la força química és una força d'origen electrostàtic, que pot ser atractiva o repulsiva depenent de l'orientació relativa dels *spins* electrònics.

El treball de Pauling relacionat amb la comprensió de l'enllaç és molt ampli. Una de les claus per entendre el seu èxit es deu a la concurrència de dos factors: la seva condició de químic, d'una banda, i, de l'altra, el seu coneixement de la mecànica quàntica quan tot just s'estava desenvolupant en un restringit cercle de físics teòrics. Aquesta formació li permeté entroncar els conceptes quàntics amb el model de Lewis, ben conegut per la resta de químic.

Destaquem l'especial rellevància de les publicacions dels anys trenta, les quals inclouen les contribucions més importants en relació amb la naturalesa de l'enllaç. Una d'aquestes és el concepte d'hibridació, el qual, malgrat el seu actual desprestigi per part de molts químic quàntics, ha tingut una importància històrica cabdal, en permetre racionalitzar l'estructura de la major part de les molècules i, en particular, dels complexos dels metalls de transició. Una altra contribució rellevant és el concepte de ressonància, desenvolupat per explicar l'estructura de les molècules que, com el benzè, no es poden representar amb una sola estructura de Lewis. Una aplicació menys coneguda d'aquest concepte fou el model introduït per Pauling per explicar les especials propietats dels metalls.

El treball conclou amb una breu incursió en les actuals perspectives del mètode enllaç-valència. En els últims anys, aquest mètode ha recuperat interès gràcies als seus avantatges de cara a la interpretació dels resultats de sofisticats càlculs mecanoquàntics utilitzant les idees intuïtives que, de manera quasi constant, fan servir els químic en els seus raonaments. Aquest és, de fet, el punt clau que Pauling ha defensat al llarg de la seva carrera científica i que, malgrat el seu indiscutible interès, queda, de vegades, relegat a un segon terme a causa d'una excessiva preocupació per la precisió dels càlculs.

1. ELS PRECEDENTS DE LA CONCEPCIÓ MODERNA DE L'ENLLAÇ QUÍMIC

L'origen de les forces que mantenen units els àtoms que constitueixen la matèria —l'enllaç químic— ha estat, durant molt temps, un tema controvertit. Berzelius, el 1819, va atribuir l'enllaç a atraccions electrostàtiques entre àtoms carregats elèctricament. Aquesta conclusió era fruit de la informació llavors disponible: la majoria dels compostos de constitució coneguda eren inorgànics i es desconeixia de forma precisa la composició de la major part de les substàncies orgàniques. No obstant això, el model d'enllaç de Berzelius presentava dificultats amb alguns compostos ben coneguts: com es podia justificar, per exemple, que en la molècula de H_2 un àtom fos negatiu i l'altre positiu, si ambdós són idèntics? Aquestes dificultats van portar, cap al final del segle XIX, al convenciment que havien d'existir diferents tipus d'enllaç: d'una banda, l'*enllaç iònic*, originat per l'atracció electrostàtica entre àtoms carregats i, de l'altra, el que es va anomenar *enllaç covalent*. Aquesta classificació persisteix encara avui dia en textos elementals, si bé els anomenats *enllaços iònics i covalents* es consideren actualment casos extrems d'un únic tipus d'enllaç de naturalesa electromagnètica.

Durant un cert temps va ser difícil explicar la naturalesa de les forces implicades en l'enllaç covalent. Amb el descobriment de l'electró per J. J. Thomson el 1896, començaren els esforços per desenvolupar una teoria electrònica de l'enllaç químic. En aquest context, cal destacar la teoria de Lewis (1916),¹ segons la qual l'origen de l'enllaç està en una tendència dels àtoms a assolir la configuració electrònica de gasos nobles per cessió o compartició d'electrons amb els altres àtoms de la molècula. En el primer cas, es formen ions que es mantindran units per atracció electrostàtica (enllaç iònic), mentre que en el segon, els electrons compartits se situen entre els àtoms de què procedeixen tot mantenint-los enllaçats (enllaç covalent).

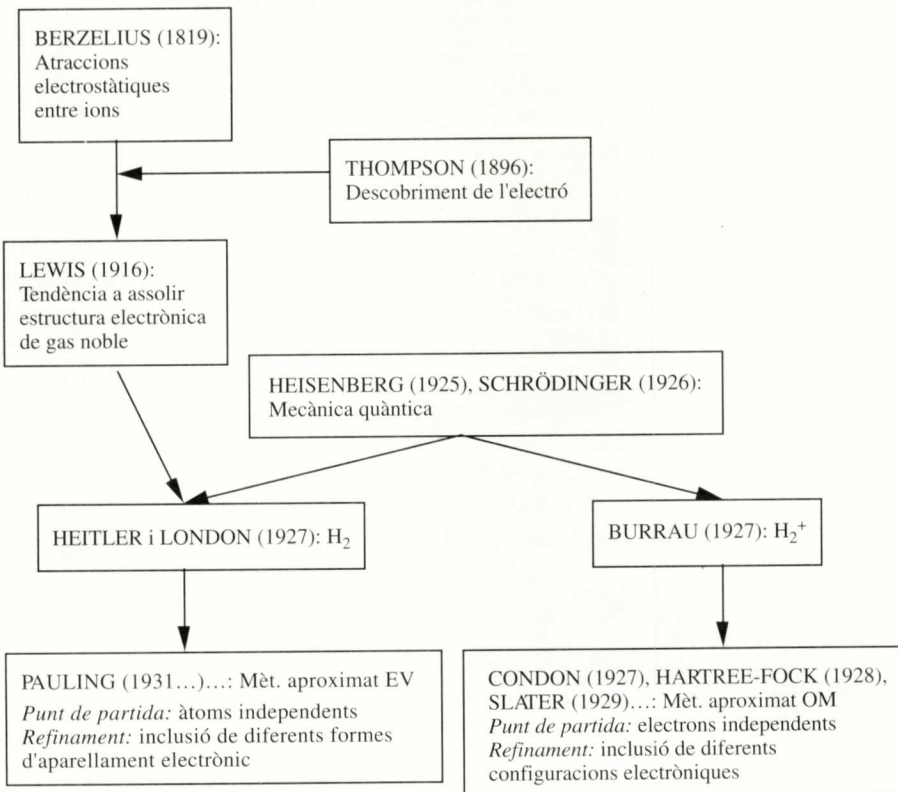
L'establiment de les bases de la *mecànica quàntica* amb els treballs de Heisenberg i Schrödinger els anys 1925-1926³ i, en particular, la introducció de l'equació que porta el nom d'aquest últim per determinar els nivells d'energia d'un sistema i les *funcions d'ona* que descriuen els corresponents estats, van fer evident que la nova teoria era el marc adequat per analitzar l'estructura molecular. El 1927, Ø. Burrau⁴ donà el primer pas en l'aplicació de la mecànica quàntica a l'estudi de l'enllaç: introduint les coordenades el·líptiques confocals, Burrau resolgué l'equació

Nota: La transcendència de G. N. Lewis en la química no ha estat suficientment reconeguda, tenint en compte que, a banda de contribucions a la química microscòpica de tant ressò com la seva teoria sobre l'enllaç, va fer importants aportacions a la química macroscòpica, com ara la introducció dels conceptes de fugacitat i activitat i la publicació el 1923, conjuntament amb M. Randall, del llibre *Thermodynamics and The Free Energy of Chemical Substances*, un veritable clàssic de la termodinàmica.²

de Schrödinger per al moviment de l'electró de la molècula H_2^+ per a una distància internuclear fixa (aproximació de Born-Oppenheimer).⁵

Per a molècules més complexes, no s'ha trobat cap solució analítica de l'equació de Schrödinger i cal recórrer a mètodes aproximats. Poc després del treball de Burrau, apareguren simultàniament dues aproximacions a l'estudi quàntic de la molècula d'hidrògen. En la primera, introduïda per Heitler i London,⁶ s'assigna un electró a cada nucli de la molècula, tal com es faria si els àtoms no estiguessin enllaçats, mentre que en la segona, proposada per E. U. Condon,⁷ s'adopta per a cada electró de la molècula una descripció similar a la que resulta de la solució de Burrau per a la molècula H_2^+ . Aquests treballs es consideren els embrions del que avui s'anomena *mètode d'enllaç-valència* i *mètode de l'orbital molecular*.

FIGURA 1
Evolució històrica de la concepció de l'enllaç químic



En els punts 2 i 3 presentem una breu descripció d'aquests dos mètodes. La lectura d'aquests apartats és prescindible de cara al seguiment de la major part del punt 4, on discutirem les contribucions de Pauling a la comprensió de l'enllaç químic.

2. EL MÈTODE DE L'ORBITAL MOLECULAR

En el mètode de l'orbital molecular (OM), s'adopta com a punt de partida per descriure l'estructura electrònica molecular una hipotètica molècula els electrons de la qual no interaccionen entre si. Aquesta suposició permet descriure individualment el moviment dels electrons: l'estat de cada una d'aquestes partícules es descriu mitjançant una funció de les seves coordenades de posició anomenada *orbital molecular*: $\phi(x, y, z) = \phi(\vec{r})$. La descripció global dels n electrons de la molècula s'expressa matemàticament per mitjà de la *funció d'ona total* $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$, el quadrat de la qual representa la probabilitat per unitat de volum de trobar l'electró 1 a la posició \vec{r}_1 , l'electró 2 a la posició \vec{r}_2 , i així successivament. Si els electrons fossin independents, aquesta probabilitat hauria de ser igual al producte de les probabilitats per unitat de volum de trobar cada electró en el corresponent punt de l'espai. Això es pot aconseguir escrivint la funció d'ona electrònica total com a producte d'un orbital per a cada electró de la molècula:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n).$$

Com que l'orbital que descriu un electró és independent de les coordenades dels electrons restants, aquest model permet que dos electrons es trobin al mateix temps en el mateix punt de l'espai, esdeveniment que no és físicament possible a causa de la repulsió interelectrònica. Per aquesta raó, el mètode OM proporciona sempre una aproximació a la descripció exacta de la molècula, si bé es pot introduir parcialment l'efecte de la interacció interelectrònica optimitzant la forma de les funcions ϕ_1, \dots, ϕ_n .

Així doncs, una primera descripció OM dels dos electrons de la molècula H_2 en el seu estat d'energia més baixa es faria mitjançant la funció d'ona

$$\Psi_{1\sigma^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{1\sigma}(\vec{r}_1) \phi_{1\sigma}(\vec{r}_2) \quad [1]$$

on $\phi_{1\sigma}(\vec{r}_i)$ és la funció trobada per Burrau com a solució de l'equació de Schrödinger per a l'electró del H_2^+ en el seu estat fonamental. Fent servir un llenguatge molt estès en la química, l'expressió [1] indica que els dos electrons de la molècula d'hidrogen «ocupen» l'orbital molecular $\phi_{1\sigma}$. Aquest procediment és similar al tractament elemental que s'utilitza per predir la configuració dels àtoms

polieletrònics, consistent a «afegir» electrons als orbitals calculats per al corresponent sistema monoelètrònic: l'àtom d'hidrogen.

Atès que $\phi_{1\sigma}(\vec{r}_i)$ pren valors no nuls a qualsevol punt de l'espai (si bé decreix ràpidament en allunyar-nos dels nuclis), la funció d'ona $\Psi_{1\sigma^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ dona una imatge dels electrons deslocalitzats per tota la molècula. Això és encara més significatiu en les molècules poliatòmiques: els orbitals moleculars s'estenen, normalment, per tota la molècula, la qual cosa sembla que està en contradicció amb el fet experimental que les propietats d'un determinat enllaç es mantenen força constants en diferents entorns moleculars (fet que el model de Lewis explica de manera molt senzilla). Aquesta contradicció és, però, aparent: la descripció OM de l'estructura elèctrica d'una molècula no és única, ja que es poden escollir diferents conjunts d'orbitals moleculars ϕ_1, \dots, ϕ_n que donen lloc a la mateixa funció d'ona total, que és la que determina les propietats de la molècula. Un d'aquests conjunts és el format pels orbitals moleculars *localitzats*, que proporcionen una imatge dels electrons formant enllaços, parells no enllaçants i parells interns molt propera a la del model empíric de Lewis. En certa manera, podem considerar que els diferents conjunts d'orbitals que podem escollir per descriure una molècula corresponen a diferents particions de la densitat elèctrica total (que és la magnitud mesurable experimentalment) en contribucions monoelèctriques.

Els orbitals moleculars $\phi_{1\sigma}(\vec{r}_i)$ es poden aproximar com a sumes d'orbitals atòmics de tipus $1s$ centrats a cada nucli: $\phi_{1\sigma}(\vec{r}_i) = N [\phi_{1s_A}(\vec{r}_i) + \phi_{1s_B}(\vec{r}_i)]$ (aproximació CLOA) i, l'efecte de la repulsió entre els electrons es pot introduir de manera aproximada ajustant el valor de la càrrega nuclear (Z) que apareix en l'expressió d'aquells orbitals atòmics:

$$\phi_{1s}(\vec{r}_i) = (Z^3/\pi a^3)^{1/2} e^{-Zr_i/a}. \quad [2]$$

Al marge de les aproximacions esmentades, la funció d'ona [1] presenta una limitació important des del punt de vista de la teoria quàntica. D'acord amb aquesta teoria no es pot predir amb precisió la trajectòria de les partícules microscòpiques, la qual cosa fa impossible distingir partícules idèntiques que es mouen a distàncies relatives petites. La funció d'ona ha de reflectir aquest fet i la manera de fer-ho és, d'acord amb els postulats de la teoria, exigir que aquella funció canviï de signe (és a dir, que sigui antisimètrica) en intercanviar les coordenades de dos electrons. D'altra banda, l'existència de l'*spin* dels electrons, un moment angular intrínsec de cada partícula, obliga a afegir a les coordenades de posició de cada electró una coordenada de *spin* (ω_i) que indica l'orientació del vector *spin* relativa a un eix de referència (les funcions de *spin* α i β corresponen, respectivament, a orientacions paral·lela i antiparal·lela a l'eix). Ambdós problemes se solucionen multiplicant la funció [1] per una funció antisimètrica de l'*spin* dels electrons:

$$\Psi_{1\sigma 2}(\vec{r}_1, \omega_1, \vec{r}_2, \omega_2) = \phi_{1\sigma}(\vec{r}_1) \phi_{1\sigma}(\vec{r}_2) [\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)], \quad [3]$$

ja que aquesta nova funció compleix

$$\Psi_{1\sigma 2}(\vec{r}_2, \omega_2, \vec{r}_1, \omega_1) = -\Psi_{1\sigma 2}(\vec{r}_1, \omega_1, \vec{r}_2, \omega_2).$$

La funció d'ona [3] es pot millorar, sempre dins el model orbital, optimitzant la funció que defineix l'orbital molecular $\phi_{1\sigma}$ mitjançant un mètode iteratiu desenvolupat independentment per J. C. Slater⁸ i per D. R. Hartree⁹ i V. Fock,¹⁰⁻¹¹ encara que, a causa de l'aproximació inherent al model de partícules independents, l'energia electrònica molecular calculada amb aquest mètode diferirà sempre del valor experimental. La diferència entre ambdós valors rep el nom d'*energia de correlació* i, per a distàncies internuclears properes a la d'equilibri, sol representar prop de l'1% de l'energia total. Tot i sent petita, aquesta proporció és significativa en comparació amb les energies d'enllaç o amb els intercanvis energètics que acompanyen les reaccions químiques.

Els procediments per millorar el model orbital impliquen una notable complicació dels càlculs i de la forma de la funció d'ona. Un dels més utilitzats és el *mètode d'interacció de configuracions*, consistent a afegir a la funció del tipus [3] altres termes similars en els quals un o més electrons ocupen orbitals diferents. D'aquesta manera, podem acostar-nos tant com vulguem a la descripció exacta de la molècula, però perdem la senzillesa del model de partida, ja que la funció d'ona deixa de ser un producte d'orbitals.

El mètode OM, però, ha assolit una gran popularitat ja que, malgrat les seves limitacions, permet de predir amb força precisió certes propietats moleculars, com ara les geometries d'equilibri o els moments dipolars, i proporciona una interpretació senzilla de molts fets experimentals (diagrames de Walsh, regles de Woodward i Hoffmann, etc.). Una notable limitació del mètode és, no obstant això, la seva incapacitat de descriure els processos de dissociació. Així, el model orbital prediu probabilitats iguals per als processos de dissociació de l'estat fonamental del H_2 en àtoms neutres ($H + H$) i en ions ($H^+ + H^-$), en tant que experimentalment només s'observa el primer procés.

3. EL MÈTODE DE L'ENLLAÇ-VALÈNCIA

Si el model orbital considera, en primera aproximació, cada electró movent-se al llarg de la molècula independentment dels altres electrons, el mètode de l'enllaç-valència (EV) parteix, com a punt de referència, d'una descripció de la molècula en què cada àtom conserva la seva identitat. L'enllaç s'esdevé com a conseqüència de la interacció entre els electrons de valència de parelles d'àtoms,

tot mantenint-se intactes els electrons interns. Aquesta visió és molt més propra a la dels químics del començament de segle, allunyats dels formalismes de la mecànica quàntica (que descriuen els electrons mitjançant ones) i familiaritzats, en canvi, amb les idees de Lewis, a les quals de fet dóna suport dins el marc d'aquella teoria.

Ja hem esmentat que l'embrió del mètode EV és el treball que Heitler i London varen enviar al *Zeitschrift für Physik* el 30 de juny del 1927,⁶ data que es considera com la del naixement del mètode.¹²

Heitler i London prenen com a punt de partida per a l'estudi de la molècula de H_2 dos àtoms d'hidrogen separats una distància infinita. En aquesta situació ambdós àtoms són independents, i cada electró ocupa un orbital atòmic d'un dels àtoms que, en l'estat d'energia més baixa, serà l'orbital ϕ_{1s} . Com hem discutit en relació amb el mètode OM, la funció d'ona que descriu un sistema que consta de dues parts independents és el producte de les funcions d'ona de cada part:

$$\Psi_{1s_A, 1s_B}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{1s_A}(\vec{r}_1) \phi_{1s_B}(\vec{r}_2) \quad [4]$$

i l'energia electrònica total serà la suma de les energies electròniques de cada àtom:

$$E = 2 E_{1s} = 2 \times (-13,6 \text{ eV}) = -27,2 \text{ eV}$$

on E_{1s} és l'energia de l'electró de l'àtom d'hidrogen en l'estat $1s$.

Si apropem els dos àtoms d'hidrogen, apareix una interacció entre ells i la funció d'ona [4] deixa de descriure exactament el sistema. No obstant això, podem considerar-la com una primera aproximació a la funció d'ona exacta, la qual cosa permet d'obtenir l'expressió següent per a l'energia de la molècula:

$$E = 2 E_{1s} + Q$$

on Q engloba tres termes que representen la interacció entre els àtoms. Dos d'aquests termes són sempre de signe positiu i representen, respectivament, la repulsió coulombiana entre els nuclis ($e^2/4\pi\epsilon_0 R$) i la repulsió coulombiana entre els electrons, que és igual a la repulsió clàssica entre les densitats de càrrega electròniques corresponents als dos àtoms ($-e[\phi_{1s_A}]^2$ i $-e[\phi_{1s_B}]^2$). El tercer terme és negatiu i dóna compte de l'atracció entre la densitat de càrrega electrònica d'un àtom i el nucli de l'altre. Si el valor resultant de Q és negatiu, l'energia que s'obté per a la molècula serà més petita que la dels àtoms allunyats i aquests s'haurien d'enllaçar, mentre que un valor positiu de Q correspondria a una molècula inestable respecte dels nuclis separats, i no s'hauria de formar enllaç d'acord amb el

present model. L'explicació física de l'enllaç segons aquest model fóra, doncs, molt simple: els electrons situats entre dos nuclis actuarien tot atraient-los elèctricament com una molla que els mantindria units.

Per a la molècula H_2 el valor que s'obté per a Q és negatiu i, per tant, el model prediu la formació d'un enllaç; la distància internuclear d'equilibri resultant és de 0,9 Å, bastant propera a l'experimental, però l'energia de dissociació predita és unes deu vegades més petita que l'experimental.

Per millorar el model anterior, podem fer una consideració que ja hem esmentat en parlar del model orbital: quan els àtoms estan a prop l'un de l'altre, hem de tenir en compte la indistingibilitat dels seus electrons i, de la mateixa manera que hem assignat l'electró 1 a l'àtom A i el 2 a l'àtom B en la funció d'ona [4], podríem haver fet l'assignació inversa:

$$\Psi_{1s_B, 1s_A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{1s_B}(\vec{r}_1) \phi_{1s_A}(\vec{r}_2). \quad [5]$$

D'acord amb això, cap de les funcions [4] o [5] descriu correctament la molècula, i s'ha de construir a partir d'aquestes una funció que inclogui les coordenades de *spin* dels electrons i que canviï de signe en intercanviar les coordenades d'aquests. Considerarem dues maneres de fer-ho, que donen lloc a dues funcions d'ona diferents:

$$\begin{aligned} \Psi_+(\vec{r}_1, \omega_1, \vec{r}_2, \omega_2) &= \{\phi_{1s_A}(\vec{r}_1) \phi_{1s_B}(\vec{r}_2) + \phi_{1s_B}(\vec{r}_1) \phi_{1s_A}(\vec{r}_2)\} [\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)] \quad [6] \\ \Psi_-(\vec{r}_1, \omega_1, \vec{r}_2, \omega_2) &= \{\phi_{1s_A}(\vec{r}_1) \phi_{1s_B}(\vec{r}_2) - \phi_{1s_B}(\vec{r}_1) \phi_{1s_A}(\vec{r}_2)\} [\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)]. \quad [7] \end{aligned}$$

Aquestes funcions condueixen a valors diferents per a l'energia de la molècula i representen, doncs, estats diferents:

$$E_{\pm} = 2 E_{1s} + \frac{Q \pm J}{1 \pm S^2}.$$

El paràmetre S pren, en aquest cas, un valor positiu més petit que la unitat, i J , que es coneix per integral de bescanvi, pren un valor negatiu. Com que el valor de Q és negatiu per al H_2 , E_+ serà més petit que $2E_{1s}$, i caldrà preveure la formació d'un enllaç entre els àtoms en l'estat descrit per la funció d'ona Ψ_+ . El punt interessant és, però, que el terme d'intercanvi representa el 90 % de l'energia de dissociació i es constitueix en el principal responsable de la formació de l'enllaç. Els valors de S , Q i J tendeixen a zero en créixer la distància internuclear, de manera que l'enllaç s'anirà debilitant a mesura que augmenta aquella distància.

La importància del terme J ha portat a buscar un sentit físic per a aquest paràmetre, per tal de trobar una explicació física de l'enllaç químic. Algunes interpretacions han estat errònies: per exemple, atès que la part espacial de les funcions [6] i [7] conté, a més de la funció [5], un terme semblant a aquesta en el qual els electrons han intercanviat llurs posicions, s'ha relacionat J amb un

intercanvi físic d'aquestes partícules, la qual cosa no té sentit a causa de la seva indistingibilitat. De fet, l'origen d'aquell paràmetre està relacionat amb un fenomen quàntic difícil d'interpretar en un context clàssic: les propietats matemàtiques que ha de tenir la funció d'ona en relació amb el bescanvi de partícules idèntiques. Analitzem, doncs, les implicacions físiques d'aquest requisit quàntic.

Les funcions [6] i [7] són productes d'una part espacial i una de *spin*. Es pot comprovar fàcilment que, en l'estat descrit per la funció Ψ_+ , els *spins* dels electrons són antiparal·lels entre si i donen lloc a un *spin* total nul. En canvi, aquests *spins* són paral·lels en l'estat Ψ_- . Tanmateix, ambdues funcions condueixen a densitats electròniques diferents. En efecte, el quadrat de la part espacial determina la probabilitat per unitat de volum de trobar un electró en el punt \vec{r}_1 i l'altre en el punt \vec{r}_2 . Els corresponents quadrats per a aquelles funcions són:

$$= \phi_{1s_A}^2(\vec{r}_1) \phi_{1s_B}^2(\vec{r}_2) + \phi_{1s_B}^2(\vec{r}_1) \phi_{1s_A}^2(\vec{r}_2) \pm 2 \times \phi_{1s_A}(\vec{r}_1) \phi_{1s_B}(\vec{r}_2) \phi_{1s_B}(\vec{r}_1) \phi_{1s_A}(\vec{r}_2)$$

i es diferencien pel valor del terme

$$2 \times \phi_{1s_A}(\vec{r}_1) \phi_{1s_B}(\vec{r}_2) \phi_{1s_B}(\vec{r}_1) \phi_{1s_A}(\vec{r}_2), \quad [8]$$

que tendeix a zero quan creix la distància internuclear. Això es deu al fet que, per a distàncies internuclears grans, sempre hi ha algun factor petit que fa menyspreable el valor del producte [8]: les funcions ϕ_{1s} decreixen ràpidament en allunyar-nos del nucli on estan centrades (vegeu l'equació [2]); així, la funció $\phi_{1s_A}(\vec{r}_1)$ només prendrà valors apreciables quan l'electró 1 es trobi prop del nucli A. En aquests casos, però, el valor de $\phi_{1s_B}(\vec{r}_1)$ serà molt petit, ja que el nucli B es troba molt lluny del nucli A. El mateix raonament es pot aplicar als factors del producte [8] que depenen de \vec{r}_2 .

Els estats Ψ_+ i Ψ_- donaran, doncs, distribucions de probabilitat molt similars a distàncies internuclears grans. En canvi, quan s'acosten els nuclis i augmenta el solapament entre els orbitals ϕ_{1s_A} i ϕ_{1s_B} , s'aprecia una clara diferenciació d'aquelles distribucions: la probabilitat de trobar els electrons en la zona de solapament (la zona internuclear) augmenta per a l'estat Ψ_+ i disminueix per a l'estat Ψ_- .

Els fets anteriors permeten, doncs, relacionar la formació de l'enllaç químic amb l'augment de la densitat electrònica en la zona internuclear que es produeix en acostar-se els àtoms amb els *spins* dels respectius electrons antiparal·lels (*aparellament electrònic*), la qual cosa reforça el paper dels electrons com a lligam entre els nuclis. L'aproximació amb *spins* paral·lels, en canvi, va acompanyada d'una disminució d'aquella densitat i d'un debilitament del consegüent efecte atractiu entre els nuclis, la qual cosa comporta un augment energètic i no condueix a la formació d'una molècula estable.

La funció d'ona [6] es pot millorar fent servir una funció d'ona més complexa que inclogui termes iònics, és a dir, termes que representin situacions en què els dos electrons estan en un dels nuclis en comptes de ser compartits pels dos:

$$\Psi = \lambda_1 \Psi_{\text{covalent}} + \lambda_2 \Psi_{\text{iònica}} \quad [9]$$

amb Ψ_{covalent} donada per l'equació [6] i

$$\Psi_{\text{iònica}} = \{\phi_{1sA}(\vec{r}_1) \phi_{1sA}(\vec{r}_2) + \phi_{1sB}(\vec{r}_1) \phi_{1sB}(\vec{r}_2)\} [\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)],$$

així com nous termes covalents o iònics construïts a partir d'altres orbitals dels àtoms enllaçats. Els quadrats dels coeficients λ_i determinen el pes relatiu dels diferents termes. Així, $(\lambda_1)^2$ és el pes de l'estructura covalent H–H en la funció d'ona [9] i $(\lambda_2)^2$ el de les formes iòniques H–H⁺ i H⁺H–.

Per al cas de molècules poliatòmiques el mètode EV s'aplica estenent la idea de l'aparellament electrònic a cada enllaç. Es pot construir una funció d'enllaç-valència per a cada estructura de Lewis, i la funció EV més general serà una suma de funcions d'aquest tipus multiplicada per coeficients λ_i adients. Cada forma d'aparellament es pot associar amb una estructura de Lewis, i l'estat electrònic de la molècula es pot interpretar con una barreja d'aquestes estructures. Es diu llavors que l'estat de la molècula és un *hibrid de ressonància* entre estructures que no tenen existència individual.

Un inconvenient del mètode EV és que el nombre d'estructures possibles creix de tal manera amb la mida de la molècula que es fan impracticables els càlculs acurats per a sistemes moderadament grans. Per a moltes molècules, però, és una bona aproximació considerar una única forma d'aparellament. Aquesta forma d'aparellament privilegiada es pot trobar aplicant el criteri de màxim solapament entre els orbitals atòmics que s'aparellen, atès que en augmentar el solapament augmenta el valor absolut de la integral de bescanvi. El procediment resultant, anomenat aproximació d'*aparellament perfecte* dels electrons, permet simplificar notablement els càlculs EV, tot i conduir a resultats qualitativament vàlids per a un gran nombre de molècules. Aquestes idees van arrelar profundament en els químics teòrics de la dècada dels trenta i, fins als cinquanta, el mètode EV va dominar el camp de l'estructura molecular. La situació s'invertí a partir d'aquesta data a causa de l'aparició d'eines computacionals que permeteren realitzar càlculs quantitius amb el mètode OM; però les idees qualitatives derivades del mètode EV subsisteixen encara, han arribat a formar una part important de la «intuïció química» i s'han integrat plenament en el llenguatge quotidià dels químics.

4. PRINCIPALS CONTRIBUCIONS DE LINUS PAULING A L'ESCLARIMENT DE LA NATURALESA DE L'ENLLAÇ QUÍMIC

Un cop introduït el marc general en què s'enquadra la descripció de l'enllaç químic, analitzarem breument les contribucions que hi va fer Linus Pauling.

Pauling fou un científic més preocupat pel sentit físic i per la interpretació de les teories que pels aspectes més quantitius de la seva aplicació. De fet, dedicà la major part de la seva tasca al desenvolupament de criteris qualitius i semiquantitius per sistematitzar l'enllaç a partir del model EV, preocupació que mantingué fins i tot quan, com a conseqüència del desenvolupament de les eines informàtiques, la comunitat científica s'afanyà a crear metodologies per portar a terme càlculs cada vegada més precisos. Per extrapolació de resultats obtinguts a partir de molècules petites, abordà l'estudi de l'estructura de les macromolècules i, en particular, de les proteïnes, i utilitzà aquesta informació per explicar les reaccions bioquímiques. En un article de revisió publicat el 1992 diu: «Pensant en la història de la ciència dels anys trenta, he arribat a la conclusió que molt del progrés que es va fer fou el resultat de dur a terme càlculs mecanico-quàntics aproximats. Tinc la impressió que en els darrers anys l'esforç més gran ha estat encaminat a portar a terme càlculs quantitius tan acurats com ha estat possible [...] Recordo haver llegit algun treball amb càlculs que utilitzen funcions d'ona que contenen milions de termes. No dubto que tals resultats coincideixen amb els experimentals, però amb funcions tan complicades és gairebé impossible interpretar els resultats en els termes d'un model del sistema».¹³

Dedicarem especial atenció als articles publicats per Pauling els anys trenta, que van ser bàsics per a la comprensió de l'enllaç químic. El treball que es recull en aquestes publicacions s'inicia amb la seva estada a Munic durant l'any 1926, la qual va tenir una gran influència en la seva trajectòria posterior: Aquesta estada es gestà mentre estava a Caltech (EUA) on conegué els treballs de Heisenberg i Born sobre la mecànica de matrius (precedent immediat de la mecànica quàntica de Schrödinger) per l'entusiasme que despertaren en els seus companys de la Divisió de Física, i per una visita del mateix Born al centre. Contagiat per aquest entusiasme, Pauling decidí viatjar cap a Europa. En unes entrevistes biogràfiques, Pauling es considera un privilegiat i un home de sort perquè, la primavera de 1926, es trobava a Munic amb Sommerfeld, el qual, envoltat d'un excel·lent grup de física teòrica, havia organitzat uns seminaris sobre els articles de Schrödinger, que acabaven d'aparèixer. La gran capacitat del grup, junt amb la manca de formació física de Pauling (l'únic químic entre ells) li produí una forta depressió. Aquesta sensació s'esvaí en trobar un error en un article de Wentzel sobre el càlcul de constants d'apantallament, fet que l'impulsà a desenvolupar el seu propi mètode de càlcul d'aquelles constants. Pauling va suggerir d'enviar

l'article al *Physical Review*, però Sommerfeld li donà una contesta que reflecteix la bona impressió que li va causar el manuscrit: «Acabo de ser elegit membre estranger de la Royal Society, amb dret a publicar treballs. Per què, doncs, no enviem aquest treball a la Royal Society?».¹⁴

Pauling conegué a Heitler durant l'estada a l'Institut de Sommerfeld. Ambdós mantenien una bona relació d'amistat: celebraren junts la lectura de tesi de Heitler i mantenien freqüents i llargues converses al voltant de la situació de la física mentre passejaven. No obstant això, no solien parlar del treball concret de cada un, i Pauling es mostrà sorprès pel treball de Heitler i London, al qual de seguida concedí gran importància de cara a la comprensió de l'enllaç químic.

El 1935, Pauling, juntament amb Wilson, afirmava que el treball de Heitler i London era «la major contribució a l'aclariment del concepte químic de la valència».¹⁵ Aquesta opinió era compartida per altres grans científics de l'època. Així, a propòsit de la concessió a Pauling del Premi Nobel de Química el 1954 per «la seva recerca en la naturalesa de l'enllaç químic i la seva aplicació en l'elucidació de l'estructura de substàncies complexes», Max Born¹⁶ va dir que s'hauria de concedir el Premi Nobel de Física a Heitler i London per l'aportació del seu treball a la comprensió de l'enllaç químic.

El treball de Heitler i London despertà en Pauling un entusiasme per les idees de la mecànica quàntica que contrasta amb l'actitud de la majoria dels químics de l'època, que desconeixien el llenguatge matemàtic necessari per entendre els articles o preferien la teoria de Bohr davant el tractament ondulatori del moviment electrònic. En aquest sentit, cal destacar la tasca de Pauling tant pels elements que introdueix per explicar l'enllaç químic, com perquè contribueix de manera decisiva a convèncer els químics que la mecànica quàntica era el marc adequat per entendre l'enllaç. Les contribucions de Pauling més rellevants en aquest context daten del 1931 al 1933 i porten com a títol genèric *The Nature of the Chemical Bond*.¹⁷⁻²³ Aquests articles constitueixen la base principal del text publicat el 1939 amb el mateix títol,²⁴ el qual, juntament amb el text que Pauling va escriure amb E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*,¹⁵ foren eines clau per a l'apropament dels nous conceptes de la mecànica quàntica a la comunitat de químics de l'època.

4.1. Propietats de l'enllaç químic

El primer, i més famós, dels articles de la sèrie abans esmentada,¹⁷ comença reconeixent la contribució de Heitler i London com a fonamentació del treball pioner de G. N. Lewis. Així mateix, destaca que l'energia d'enllaç és principalment deguda al fenomen de l'intercanvi (que interpreta com un cas més de ressonància) i parla de la força química com una força d'origen elèctric, encara

TAULA 1
Sèrie de publicacions de Pauling amb el títol The Nature of the Chemical Bond

Núm.	Data recepció	Autors	Referència	Títol específic
1	17 febrer 1931	Pauling	JACS, 53 (1931), 1367	«Application of results obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of molecules»
2	11 juny 1931	Pauling	JACS, 53 (1931), 3225	«The one electron and the Three-electron Bond»
3	9 nov. 1931	Pauling	JACS, 54 (1932), 988	«The transition from one extreme bond type to another»
4	18 maig 1932	Pauling	JACS, 54 (1932), 3570	«The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms»
5	21 març 1933	Pauling Wheland	<i>J. Chem. Phys.</i> , 1 (1933), 362	«The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naftalene and the Hydrocarbon Free Radicals»
6	13 abril 1933	Pauling Sherman	<i>J. Chem. Phys.</i> , 1 (1933), 606	«The Calculation from Thermochemical Data of the Energy of Resonance of Molecules among Several Electronic Structures»
7	3 juliol 1933	Pauling Sherman	<i>J. Chem. Phys.</i> , 1 (1933), 679	«The Calculation of Resonance Energy in Conjugated Systems»

que el moment magnètic de l'*spin* dels electrons és el que determina si aquella força esdevé atractiva o repulsiva. A més a més, resumeix les propietats de l'enllaç en sis regles, que es poden entendre com una versió actualitzada de les regles de Lewis.

Una conclusió important de l'article és la constatació que els anomenats *enllaços iònics i covalents* no són altra cosa que casos extrems d'un únic tipus d'enllaç. Pauling proposa quantificar el caràcter iònic d'un enllaç a partir del pes de les estructures iòniques enfront de les covalents en la funció d'ona, però reconeix que aquesta mesura del caràcter iònic té l'inconvenient de no ser susceptible de determinació experimental directa. El grau d'ionicitat així definit varia segons la distància internuclear, la qual cosa permet d'explicar que hi hagi compostos amb un elevat grau d'ionicitat que es dissociïn en àtoms neutres (per exemple, la molècula gasosa NaCl).

El segon article de la sèrie *The Nature of the Chemical Bond*⁸ tracta de l'enllaç en molècules amb nombre imparell d'electrons i, en particular, d'enllaços amb un o tres electrons. Aquesta qüestió no ha tingut tanta transcendència en la química com els aspectes anteriorment considerats, i no serà discutida aquí.

El caràcter gradual de la transició entre l'enllaç covalent i l'iònic es torna a tractar de manera extensa en el tercer article de la sèrie, on s'observa que moltes propietats moleculars estan profundament influenciades pel tipus d'enllaç. Aquest estudi s'amplia en diferents publicacions posteriors²⁵⁻²⁷ que queden recollides en el quart article de la sèrie.²⁰ En aquest es tracten les energies dels enllaços simples, els radis atòmics, les distàncies d'enllaç i l'electronegativitat relativa dels àtoms, aspectes que detallarem una mica a continuació.

L'aproximada constància de la distància internuclear d'equilibri d'un parell d'àtoms en diferents molècules suggereix la possibilitat de definir radis atòmics tals que sumats donin distàncies d'enllaç aproximades. Pauling, en col·laboració amb Huggins, féu un estudi d'aquest tema orientat a la predicció de distàncies d'enllaç del qual resultà una àmplia tabulació de radis atòmics obtinguts dividint per dos les distàncies dels corresponents enllaços homonuclears.²⁶ El quart article de la sèrie en conté un resum.

Respecte de les energies d'enllaç, Pauling considera que la independència dels enllaços d'una molècula s'ha de reflectir en la possibilitat d'expressar la seva energia de formació com a suma d'energies característiques de cada enllaç, i troba que, per a molècules que es puguin representar per una sola estructura de Lewis, aquestes energies es mantenen efectivament constants dins un marge que rarament excedeix d'un 2 o un 3 %. Això li permet avaluar energies d'enllaç a partir de dades calorimètriques, incloent en el quart article de la sèrie els valors calculats per a 21 enllaços.²⁰

Tanmateix, en l'article quart, es relaciona el grau d'ionicitat d'un enllaç A-B amb la diferència Δ_{AB} entre el valor de l'energia d'enllaç determinada calori-

mètricament ($E(AB)$) i la del corresponent *enllaç covalent normal* ($E_{cov}(AB)$), que representaria l'energia de l'enllaç AB suposat purament covalent:

$$\Delta_{AB} \equiv E(AB) - E_{cov}(AB) .$$

Per a enllaços entre àtoms idèntics $E_{cov}(AA) = E(AA)$ i, per a enllaços entre dos àtoms A i B diferents, Pauling proposa calcular $E_{cov}(AB)$ com la mitjana aritmètica de les energies dels enllaços A–A i B–B:

$$E_{cov}(AB) \equiv [E(AA) + E(BB)] / 2 .$$

Al seu torn, el grau d'ionicitat d'un l'enllaç estarà relacionat amb la diferència entre la capacitat d'atracció dels electrons d'enllaç per part dels àtoms enllaçats, la qual cosa permet d'establir una escala d'electronegativitats (EN). Pauling va observar que els valors de $\Delta^{1/2}$ complien aproximadament la regla d'additivitat següent:

$$\Delta_{AB}^{1/2} + \Delta_{BC}^{1/2} = \Delta_{AC}^{1/2} ,$$

on A, B i C estan ordenats amb electronegativitats creixents, la qual cosa li suggerí definir les electronegativitats relatives a partir dels valors de $\Delta^{1/2}$:

$$EN(B) - EN(A) \equiv \Delta_{AB}^{1/2} .$$

La regla d'additivitat abans esmentada garanteix la independència de $EN(A)$ respecte de l'àtom B de l'enllaç escollit per determinar-la. En tractar-se d'una escala relativa, cal l'assignació arbitrària de l'electronegativitat d'un dels àtoms per obtenir una escala absoluta. El 1934, Mulliken²⁸ va introduir una nova escala d'electronegativitats que dona directament valors absoluts, calculats com la mitjana entre el potencial d'ionització i l'afinitat electrònica de l'àtom. La relació entre ambdues escales és gairebé lineal, la qual cosa corrobora l'encert de l'escala més teòrica proposada per Pauling.

La determinació experimental de les energies d'enllaç dels hidrurs, posterior a la introducció per Pauling de la seva escala d'electronegativitats, va revelar que Δ_{AB} podia prendre valors negatius, la qual cosa limitava l'aplicabilitat d'aquella escala. Per posar-hi remei Pauling i Sherman²⁹ van proposar una modificació de l'escala consistent a redefinir l'energia $E_{cov}(AB)$ com la mitjana geomètrica entre les energies d'enllaç de les molècules A–A i B–B; d'aquesta manera s'obtenen sempre valors positius per a Δ_{AB} i desapareix l'esmentada limitació en l'escala d'electronegativitats resultant.²⁴

4.2. La hibridació

En la secció anterior hem vist que és possible portar a terme una sistematització considerable de les propietats de l'enllaç químic en les molècules que es poden representar amb una sola estructura de Lewis o, expressat en un llenguatge més tècnic, en les molècules que es poden descriure amb una funció EV amb *aparellament perfecte* dels electrons. En la secció següent veurem que el concepte de ressonància permet estendre el tractament EV a molècules que no es poden representar amb una sola estructura de Lewis. En tots els casos, però, la possibilitat de representar adequadament la molècula amb un nombre reduït d'estructures d'aparellament és fortament dependent de l'elecció dels orbitals atòmics amb què es construirà la funció EV, i s'ha de fer sovint un tractament previ d'aquests orbitals. Aquest tractament, conegut per *hibridació*, fou introduït per Pauling en el primer dels treballs de la sèrie *The Nature of the Chemical Bond*¹⁷ i ha estat un concepte clau en la comprensió de l'enllaç químic dins el model EV i en l'estimació qualitativa de moltes propietats associades a l'enllaç. La seva incidència en la química és, encara avui dia, molt important.

Il·lustrarem aquest concepte amb l'ajut d'un exemple concret: la molècula CH₄. El carboni presenta en l'estat fonamental una configuració $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, amb dos electrons desaparellats. En aquest estat el carboni fóra divalent, i l'aparellament perfecte dels *spins* donaria lloc a dos enllaços amb angle de 90° entre si. Per obtenir un àtom tetravalent, hem de «promocionar» un electró 2s a un orbital 2p i obtindrem una configuració excitada que anomenarem *estat de valència*: $(1s)^2 (2s) (2p_x) (2p_y) (2p_z)$ seguint la nomenclatura introduïda per J. H. Van Vleck.³⁰

Fent servir l'aproximació d'aparellament perfecte a partir d'aquesta configuració, s'obté un comportament tetravalent amb un enllaç diferent dels altres tres, ja que els quatre electrons disponibles per a formar enllaços ocupen tres orbitals equivalents (els 2p) i un de no equivalent als anteriors (el 2s), mentre que les dades experimentals indiquen que els quatre enllaços C–H són equivalents i que la molècula té geometria tetraèdrica. Per obtenir aquesta equivalència entre enllaços emprant una sola estructura ressonant, s'han de substituir els orbitals 2s i 2p del carboni per quatre combinacions d'aquests que s'anomenen *orbitals híbrids sp³*. Des d'un punt de vista energètic es pot justificar la despesa energètica que s'ha fet en considerar la promoció a l'estat de valència per l'estabilització que suposa l'increment en la força dels enllaços formats a partir dels orbitals híbrids. En efecte, la substitució dels orbitals 2s i 2p pels híbrids *sp³* implica un repartiment diferent de la densitat de càrrega, ja que aquells híbrids presenten densitats concentrades al voltant de les direccions dels vèrtexs d'un tetraedre. Aquest increment de la direccionalitat dels orbitals del carboni permet un major solapament entre aquests

Nota: De fet, en aquest article no es fa servir encara el terme *hibridació*, i es parla, de «canvi en la quantització de les funcions pròpies d'enllaç».

orbitals i els dels hidrògens amb què s'han d'aparellar per formar els enllaços C-H i, consegüentment, aconseguir un augment de la força d'aquests enllaços.

Això planteja una qüestió interessant: és possible predir el tipus d'hibridació adient per descriure una molècula sense conèixer prèviament de la seva geometria? Pauling i Sherman²⁹ van desenvolupar un criteri de màxim solapament per determinar el tipus d'hibridació adient per a cada molècula. Aquest criteri es basa en la definició, per a cada orbital atòmic, d'un paràmetre, que anomenaren *força orbital*, proporcional al valor màxim que pren l'orbital a una determinada distància del nucli. El producte de les *forces* dels orbitals que formen un enllaç es correlaciona bé amb l'energia de l'enllaç, la qual cosa proporciona un criteri per comparar les diferents hibridacions possibles per a una molècula. Aquest criteri fou refinat més tard amb la substitució dels productes de forces orbitals per integrals de solapament entre els orbitals atòmics, que es correlacionen millor amb les energies d'enllaç.³¹

El concepte de la hibridació ha estat àmpliament utilitzat, i hi ha un gran nombre de treballs del mateix Pauling i d'altres autors on es determinen els tipus d'hibridació adequats per descriure estructures concretes, les corresponents geometries i altres característiques relacionades amb l'enllaç. Com que la promoció electrònica prèvia a la hibridació altera la densitat electrònica de l'àtom, afectarà el seu radi i la seva electronegativitat, els quals, al seu torn influiran en els desplaçaments químics en ressonància magnètica nuclear, en l'efecte inductiu dels substituents orgànics, en el moment dipolar dels enllaços, etc. La justificació d'aquestes propietats fa necessari, de vegades, considerar hibridacions intermèdies entre els tipus més usuals. Així, la justificació de l'estructura tetraèdrica de la molècula P_4 ,³² exigeix la consideració d'enllaços entre orbitals híbrids del fòsfor formats a partir dels atòmics $3p$ amb una petita barreja dels $3s$ i $3d$.

Un dels èxits més importants de la hibridació fou la justificació de l'enllaç en els complexos dels metalls de transició, tema que tractarem més endavant.

4.3. La ressonància

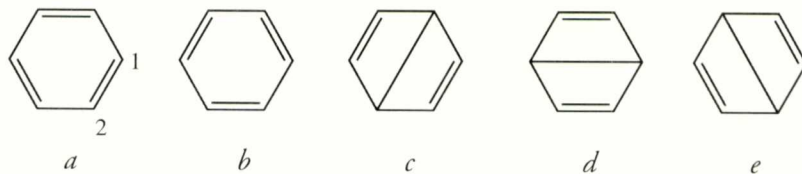
Certes molècules no es poden descriure adequadament mitjançant una única estructura d'enllaç-valència amb aparellament dels electrons, i s'ha de recórrer a funcions d'ona que incloguin diverses estructures per poder descriure-les correctament. Pauling introduí el concepte de *ressonància* entre estructures EV per referir-se a aquesta situació. En el primer article de la sèrie clàssica¹⁷ fa servir aquest concepte en relació amb la molècula de H_2 , però és en el cinquè article²¹ on Pauling i Wheland mostren com el mètode EV resol un problema molt vell: el de les estructures del benzè i d'altres substàncies aromàtiques.

Durant els anys 1931-1932, E. Hückel havia publicat una sèrie de treballs³³⁻³⁵ en què feia servir el mètode OM per estudiar el sistema π del benzè. Pauling i

Wheland, igual que Hückel, limitaren el seu estudi al sistema π de la molècula, però feren servir el mètode EV, el qual els permeté d'estendre fàcilment l'estudi a altres hidrocarburs conjugats, com ara el naftalè, i fins i tot a sistemes radicalaris.

En el context EV, la geometria plana del benzè s'obté com a conseqüència de la hibridació sp^2 dels àtoms de carboni. Els híbrids sp^2 formen enllaços de tipus σ entre carbonis adjacents i amb els orbitals $1s$ dels hidrògens, i queda per a cada carboni un electró que ocupa un orbital $2p_\pi$ perpendicular al pla de la molècula. Emprant el criteri d'aparellament electrònic per formar enllaços π amb aquests orbitals, obtenim les dues estructures *a* i *b* de la figura adjunta, les quals, com que són equivalents, han de tenir el mateix pes en la funció d'ona EV. Diem aleshores que l'estructura real de la molècula «ressona» entre les estructures *a* i *b*. Es pot demostrar (fent servir el teorema variacional) que l'energia que s'obté amb una funció d'ona que inclogui les dues estructures és més baixa i més propera al valor experimental que la que s'obtindria amb la funció EV corresponent a una sola de les estructures. La diferència entre l'energia experimental i la calculada fent servir l'estructura EV més important es coneix per *energia de ressonància*. Aquesta diferència permet explicar l'especial estabilitat del benzè i, en general, de les anomenades *molècules aromàtiques*. Les principals propietats de les molècules amb una energia de ressonància significativa no es poden predir a partir d'una funció EV amb una sola estructura d'aparellament (pel benzè, per exemple, no s'obtindria una geometria hexagonal regular) i per això es diu que no es aplicable l'aproximació d'aparellament perfecte.

En el treball sobre el benzè²¹, Pauling i Wheland consideren, de fet, les cinc estructures EV de la figura. Les estructures *a* i *b* no són altres que les que va proposar Kekulé el 1865, però, així com aquest imaginava una interconversió dinàmica entre aquestes, el model EV descriu la molècula com un intermedi de les formes ressonants, sense que aquestes tinguin existència individual; això explica, per exemple, que les sis distàncies d'enllaç C-C siguin totes iguals i que el seu valor sigui intermedi entre el típic d'un enllaç senzill i el d'un enllaç doble. D'acord amb aquesta interpretació, la ressonància rep també el nom de *mesomerisme* (del grec *meso*, 'mig' i *meros*, 'forma'). Les estructures *c*, *d* i *e* de la figura es coneixen per estructures de Dewar i, encara que hi ha altres esquemes d'aparellament possibles, es pot demostrar que qualsevol altra estructura d'aparellament neutra (sense separació de càrregues) per al sistema π del benzè s'ha de poder expressar com a combinació lineal d'aquelles cinc.



En el sisè article de la sèrie,²² Pauling i Sherman tracten el càlcul de l'energia de ressonància a partir de dades termoquímiques. Emprant taules d'energies d'enllaç, mostren que aquestes permeten de reproduir amb fiabilitat les energies de formació de les molècules que es poden descriure amb una única estructura de Lewis, però, en tots els casos, les energies calculades a partir d'energies d'enllaç indiquen una estabilitat menor que els valors experimentals. Pauling i Sherman interpreten aquest resultat com a fruit de la ressonància, i calculen energies de ressonància com a desviacions dels valors experimentals respecte dels calculats sumant energies d'enllaç. Tot reconeixent que hi ha altres factors que poden influir en la no-additivitat de les energies d'enllaç, suposen que el seu efecte és petit atenent el fet que les energies de ressonància de les molècules que es poden descriure bé amb una sola estructura de Lewis són petites.

En el darrer article de la sèrie²³ Pauling i Sherman estenen el càlcul d'energies de ressonància a altres sistemes aromàtics i aporten una discussió general de les propietats dels sistemes conjugats i radicalaris.

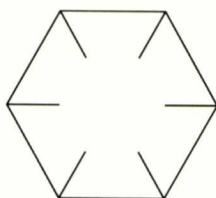
Treballs posteriors³⁶⁻³⁹ se centren a racionalitzar la reactivitat dels compostos conjugats: paral·lelament a l'anàlisi de la població electrònica, introduït per Mulliken en el context OM, Pauling i Brockway³⁶ defineixen el concepte d'ordre fraccional d'enllaç a partir dels pesos de les diferents estructures i de la disposició dels enllaços en cada una d'aquestes. Això els permet establir una relació quantitativa entre longituds d'enllaç i calors de formació, d'una banda, i ordres d'enllaç, de l'altra.

El concepte de ressonància originà una forta polèmica que fins i tot depassà l'àmbit científic. Cal dir que alguns defensors d'aquest concepte no el diferenciaren suficientment del tautomerisme, que consisteix en la interconversió física d'una molècula entre diferents estructures, dites *tautomèriques*. Així, Hinselwood deia que les molècules oscil·len ràpidament entre les possibles estructures ressonants,⁴⁰ mentre que Sidgwick,⁴¹ dos anys més tard, estimava que, o la freqüència d'oscil·lació havia de ser més gran que 10^{15} s^{-1} o, més probablement, l'estructura real de la molècula havia de ser intermèdia entre les ressonants. El mateix Pauling interpreta la ressonància en el tercer article de la sèrie clàssica¹⁹ com una ràpida fluctuació entre diferents formes d'aparellament dels electrons, si bé suposa fixa la geometria nuclear. Tot això féu que l'existència real de les formes ressonants esdevingués una creença força comuna i difícil d'eradicar.

Al final dels anys quaranta i inici dels cinquanta, el concepte de ressonància va caure en un notable desprestigi, a causa, en part, del ràpid desenvolupament de la teoria OM. Així Dewar en el prefaci del seu llibre *Electronic Theory of Organic Chemistry*, publicat el 1949⁴², argumenta la seva decisió de desenvolupar només la teoria OM basant-se en el fet que aquesta no necessita el concepte de ressonància, del qual diu: «examinant la literatura, es veu com n'és de difícil per als químics diferenciar el concepte de ressonància, involucrat en la teoria EV, del de tautomerisme».

4.3.1. L'atac polític a la ressonància

Fins i tot hi va haver un atac de tipus filosòfic o polític; en efecte, la ciència soviètica declarà inacceptable el concepte de ressonància: l'ús d'estructures imaginàries o ideals per descriure molècules reals es considerava incompatible amb la dialèctica materialista de Marx, Engels i Lenin. En aquesta línia, Chelintsev el 1949 publica un llibre d'assaig sobre la teoria de la química orgànica⁴³ atacant frontalment el concepte de ressonància en tant que teoria físicament idealista i metodològicament estèril. En aquest llibre Chelintsev proposa per al benzè la fórmula



basada en l'enllaç iònic i que permet l'acord amb l'ideal de Butlerov «una substància, una fórmula». L'atmosfera que es vivia a l'URSS en l'època posterior a la Segona Guerra Mundial, amb una forta campanya promoguda per Stalin contra tot el que provenia d'occident, permeté elevar la polèmica fins a nivells filosòfics i donà lloc al que s'anomenà *controvèrsia de la ressonància*. En un article titulat «On a Machist Theory in Chemistry and Its Propagandists» els químics soviètics Tatevskii i Shakhparanov titllen Pauling i Wheland de científics burgesos decadents, i consideren la teoria de la ressonància com a fruit d'una deducció física i ideològicament inadmissible, vinguda d'una comparació superficial entre el principi de superposició i el principi variacional.⁴⁴

Amb motiu de la celebració del 70è aniversari del naixement de Stalin (desembre del 1949) hi hagué un ampli debat en el *Pravda* i altres mitjans de comunicació en què s'expressaren opinions de fort rebuig al concepte de ressonància. Els anys 1950 i 1951 representen el clímax d'aquest estat d'opinió, com a conseqüència del qual no es permet als químics soviètics l'ús de formes ressonants com a ajudes visuals educatives.⁴⁵⁻⁴⁶

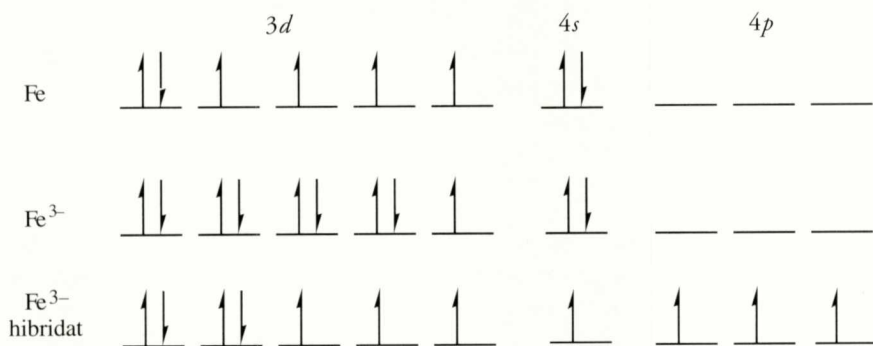
Però després de la mort de Stalin el 1953, la polèmica va anar minvant fins al punt que, el 1969 Pauling va poder donar una conferència a l'Institut de Química Orgànica de Moscou. Encara que aquesta conferència fou ben acollida, no serví per revifar la teoria de la ressonància a l'URSS, on els químics s'havien decantat ja per l'ús del mètode OM que, aleshores, havia adquirit una importància notable enfront del mètode EV.

4.4. L'enllaç en els complexos dels metalls de transició

L'aprofundiment en el concepte d'hibridació permeté a Pauling abordar l'estudi sistemàtic de l'enllaç en els complexos dels metalls de transició.

Els orbitals que intervenen en una determinada hibridació han de tenir energies comparables, la qual cosa garanteix que la despesa energètica necessària per a la promoció electrònica prèvia es vegi compensada per l'estabilització que resulta del major solapament entre els orbitals híbrids disponibles per formar enllaços. En incrementar-se el nombre atòmic, l'energia dels orbitals de valència *s* i *p* s'acosta a la dels orbitals *d* de la capa anterior, la qual cosa va permetre a Pauling justificar l'existència de tipus de coordinació molt diversos en els complexos dels metalls de transició.¹⁷

Els tipus de coordinació més freqüent en aquests complexos són l'octaèdric i el planoquadrat, que es poden explicar fent servir les hibridacions d^2sp^3 i dsp^2 , respectivament. En efecte, les forces orbitals corresponents a aquestes hibridacions (2,923 i 2,694, respectivament) són bastant més elevades que les associades als orbitals *s*, *p* i *d* (1, 1,732 i 2,236, respectivament).



Veiem, per exemple, com es justifica l'estructura octaèdrica del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. La formació de sis enllaços covalents entre l'ió Fe^{3+} i els lligands CN^- donaria una càrrega formal -3 a l'ió, que quedaria amb una configuració $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$, com s'il·lustra a la figura adjunta. Per poder formar els sis enllaços, el Fe^{3+} ha de promoure electrons *3d* i *4s* a orbitals *4p* adoptant la configuració $[\text{Ar}] 3d^7 4s^1 4p^3$. Dels set electrons desaparellats d'aquesta configuració (figura), sis adoptaran la hibridació octaèdrica d^2sp^3 , i el setè quedarà desaparellat, d'acord amb les seves propietats magnètiques del ferro.

Un punt feble d'aquest esquema és l'elevada càrrega formal negativa que s'ha d'assignar a l'àtom central. Pauling⁴⁷⁻⁴⁸ proposa un «principi d'electroneutralitat»

segons el qual l'àtom central queda aproximadament neutre a causa de dos efectes: d'una banda, la asimetria en la compartició dels electrons enllaçants a causa de la diferència d'electronegativitats entre l'àtom central i els lligands, és a dir, el grau d'ionicitat dels enllaços i, de l'altra, el caràcter parcial doble dels enllaços a causa d'una certa implicació dels orbitals *d* restants de l'àtom central, que es corrobora pels valors observats de les longituds d'enllaç.

El problema de la càrrega formal negativa en un àtom central electropositiu no apareix en els mètodes del camp cristal·lí i del camp-lligand (dins el context OM),⁴⁹⁻⁵⁰ que són els que actualment s'adopten en la major part dels textos per explicar l'estructura dels complexos. En aquests mètodes es fa una estimació de l'efecte dels lligands sobre els orbitals de valència d'un àtom central carregat positivament, tenint en compte la disposició geomètrica dels primers entorn del segon. Si el grau d'ionització dels enllaços àtom central - lligand no és molt elevat, els orbitals de l'àtom central es combinaran amb els dels lligands per formar orbitals moleculars (mètode del camp-lligand) i, si els enllaços són molt iònics, es fan servir directament els orbitals de l'àtom central per descriure el complex (mètode del camp cristal·lí).

Aquests mètodes proporcionen una explicació qualitativa senzilla dels potencials d'ionització i dels espectres electrònics dels complexos (fent servir el teorema de Koopmans), però, a diferència del mètode EV, no permeten predir les seves geometries sense haver de recórrer a la realització de càlculs complexos.

4.5. *Enllaç metàl·lic*

Els metalls són clarament diferents de les estructures covalents que hem tractat, atesa la seva capacitat de conduir el corrent elèctric i l'elevat nombre de coordinació que presenten (fins a 12 o 14). Aquesta característica indica que els enllaços entre els àtoms d'un metall no s'ajusten als esquemes d'aparellament descrits anteriorment, ja que no es poden compartir tants parells d'electrons sense emprar orbitals d'energia molt elevada. Així doncs, cal parlar d'un altre tipus d'enllaç: l'enllaç metàl·lic.

Es curiós observar que Bloch el 1928,⁵¹ coetàniament al desenvolupament de les teories que permeteren la comprensió de l'enllaç covalent en molècules simples, va publicar el seu primer treball sobre l'estructura electrònica dels metalls, considerat actualment com l'aproximació OM a l'estudi de l'enllaç metàl·lic. En aquest treball introduí conceptes com el de CLOA que després s'utilitzaren en la descripció OM de l'enllaç covalent en les molècules. Podem dir, doncs, que el desenvolupament del model orbital de l'enllaç en els metalls precedí l'aplicació d'aquell model a l'estructura molecular, contràriament al que succeí en el cas del mètode EV.

Els treballs de Bloch condueixen al *model de bandes*, que prediu l'existència d'interval·ls continus en les energies dels OM que resulten de combinar els orbitals atòmics de cada àtom del metall. Aquestes bandes apareixen ja que, en créixer el nombre d'àtoms en el metall, augmenta el nombre dels nivells d'energies similars fins a esdevenir interval·ls continus en el límit de nombre d'àtoms infinit. L'existència de bandes parcialment ocupades dóna compte de la conductivitat elèctrica dels metalls, mentre que la no-existència de tals bandes indica que el sòlid es comportarà com a aïllant o semiconductor depenent de la separació energètica entre l'última banda ocupada i la primera buida. Altres fenòmens que s'expliquen fàcilment en aquest context són la fotoconductivitat i les fugues que es presenten en els dielèctrics a potencials elevats.

L'aplicació del mètode EV als metalls es deu a Pauling. El 1938 va publicar el seu primer treball sobre aquest tema⁵² —ampliat posteriorment durant els anys 1947-1950— amb el títol: «Teoria de l'enllaç covalent ressonant no sincronitzat dels metalls, aliatges i compostos intermetà·llics».⁵³ Curiosament, aquestes contribucions han romàs molt poc conegudes per la comunitat científica fins que a partir del 1987 han viscut un renovat ressò en ser utilitzades per construir el primer model capaç d'explicar, amb un cert èxit, les sorprenents propietats dels superconductors d'alta temperatura.⁵⁴⁻⁵⁷

L'aplicació del mètode EV als metalls es fa a partir del mateix principi que en les molècules: formació d'enllaços per aparellament de *spins*. El problema apareix, però, pel fet que no hi ha prou parelles d'electrons per mantenir enllaçats tots els veïns d'un àtom en una estructura metà·llica. Pauling proposa⁵² que aquesta situació s'entengui com un cas extrem de ressonància entre múltiples estructures. Per exemple, en el liti metà·llic, cada àtom té vuit veïns propers i sis una mica més lluny; com que la configuració de la capa més externa de l'àtom és $2s^1$, només es pot enllaçar amb un dels àtoms veïns per aparellament dels seus respectius electrons, però hi ha moltes maneres de col·locar aquests enllaços. La ressonància entre les corresponents estructures s'anomena de tipus *sincronitzat*, atès que el moviment d'un dels enllaços només es pot donar si se'n mou simultàniament almenys un altre. Això es pot veure fàcilment en un conjunt de quatre àtoms en disposició planoquadrada, que tindrà dues formes ressonants sincronitzades:



Per poder entendre moltes propietats dels metalls, s'han de tenir en compte, a més de les formes neutres sincronitzades, formes amb separació de càrregues, que impliquen ressonància no sincronitzada:

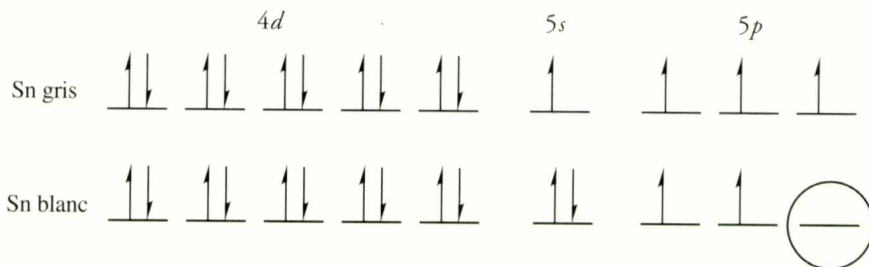


L'existència d'aquestes estructures requereix que l'àtom que ha de suportar la càrrega negativa de més disposi d'un orbital desocupat o parcialment ocupat d'energia propera, de tal manera que l'estabilització per ressonància superi el cost energètic de la promoció electrònica. Pauling,⁵³ l'anomena *orbital metàl·lic* i associa el caràcter metàl·lic a la presència d'aquest orbital. En el cas del Li, l'existència dels orbitals $2p$ buits a una energia moderadament (1,84 eV) superior a la dels $2s$ li conferirà propietats de metall.

Aquesta teoria és capaç d'explicar moltes propietats característiques dels metalls,⁵⁸ com són:

- el caràcter conductor resultant de l'existència de múltiples formes ressonants carregades;
- la major estabilitat de les estructures metàl·liques en relació amb les corresponents molècules diatòmiques, conseqüència de l'elevat nombre de formes ressonants en les primeres;
- la variació de radis metàl·lics que s'assignen als elements al llarg d'un període, relacionada amb la variació en la hibridació present;
- les propietats magnètiques, l'existència de varietats polimòrfiques, etc.

Vegem-ne un altre exemple. L'estany, que té valència 2 en la configuració de més baixa energia de l'àtom ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$), pot actuar amb valència 4 en la configuració que resulta de promoure un electró $5s$ a un orbital $5p$ (vegeu la figura).



En l'estany tetravalent cal esperar una estructura tetraèdrica amb hibridació sp^3 sense orbitals metàl·lics. Aquesta és l'estructura de l'anomenat *Sn gris*, estable per sota de 18 °C, que no presenta capacitat conductora. L'estany divalent té un

orbital metàl·lic i hauria de ser conductor. Aquesta és, segons Pauling, la principal estructura present en el Sn blanc, estable a temperatures superiors a 18 °C.

El mètode de Pauling s'aplica satisfactòriament a metalls, aliatges i compostos intermetàl·lics i és especialment interessant en el cas de metalls amb electrons *d*, atesa la gran varietat de propietats estructurals i magnètiques que presenten.⁵⁹

Posteriors refinaments del mètode⁶⁰⁻⁶³ van conduir (1984-1986) al desenvolupament de tècniques per avaluar el nombre d'estructures ressonants independents, ja siguin neutres o iòniques, així com d'una equació que relaciona les distàncies interatòmiques amb els radis iònics, els ordres de l'enllaç i les energies de ressonància.

5. EL RELLANÇAMENT DEL MÈTODE DE L'ENLLAÇ-VALÈNCIA

Com ja hem esmentat, el mètode EV assolí una gran difusió durant els anys trenta i quaranta ja que va permetre sistematitzar l'estudi de l'estructura de la matèria i fer prediccions qualitatives (i, de vegades, semiquantitatives) de moltes propietats fent servir raonaments molt senzills i càlculs realitzables fàcilment a mà. Amb el desenvolupament dels ordinadors a partir dels anys cinquanta, el mètode OM s'imposà clarament com a conseqüència de la certa facilitat amb què s'implementa en programes de càlcul per a ordinadors, almenys quan ens limitem al seu estadi més senzill: el model orbital.

La popularitat del model OM es deu, en bona part, al fet que proporciona una bona descripció de l'estructura i propietats moleculars per a distàncies internuclears properes a les d'equilibri amb un cost computacional relativament baix. En el mètode EV, en canvi, els càlculs necessaris per anar més enllà del tractament qualitatiu abans esmentat resulten força complicats, fins i tot comptant amb l'ajut dels ordinadors. Malgrat això, no ha deixat d'haver-hi, en tot aquest temps, un nombre apreciable de científics que han continuat treballant en la línia EV i han generat propostes tendents a superar els punts febles del mètode.⁶⁴⁻⁷¹ En particular, a partir dels anys vuitanta, s'ha produït un considerable relançament del mètode a causa bàsicament de la facilitat d'interpretació de les funcions d'ona EV, per complicades que siguin, segons estructures químiques amb un significat físic immediat, en la línia dels arguments que portaren Pauling a la seva defensa. El mètode OM, en canvi, va perdre la seva simplicitat a mesura que ens allunyem del model orbital, la qual cosa es fa necessària quan estudiem sistemes en geometries allunyades de la d'equilibri i, en particular, en el seguiment dels trencaments d'enllaços que acompanyen les reaccions químiques.

No obstant això, la realització de càlculs acurats dins el context EV segueix presentant més dificultats tècniques que les que comporta el mètode OM,⁷²⁻⁷⁵ el qual domina el panorama de la química quàntica actual.

REFERÈNCIES

1. LEWIS, G. N. *J. Amer. Chem. Soc.*, 38 (1916), p. 762.
2. LEWIS, G. N.; RANDALL, M. *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*. Nova York: McGraw-Hill, 1923.
3. SCHRÖDINGER, E. *Ann. Physik.*, 79 (1926), p. 734.
4. BURRAU, Ø. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab.*, 7 (1927), p. 14.
5. BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. *Ann. Physik.*, 84 (1927), p. 457.
6. HEITLER, W.; LONDON, F. *Z. Physik.*, 44 (1927), p. 455.
7. CONDON, E. U. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 13 (1927), p. 466.
8. SLATER, J. C. *Phys. Rev.*, 34 (1929), p. 1293.
9. HARTREE, D. R. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 (1928), p. 89.
10. FOCK, V. *Z. Phys.*, 61 (1928), p. 126.
11. FOCK, V. *Z. Phys.*, 62 (1930), p. 795.
12. SIMONETTA, Massimo. RICH, A.; DAVIDSON, N. [ed.], A: *Structural Chemistry and Molecular Biology*. San Francisco, 1968.
13. PAULING, L. *Foundations of Physics*, 22 (1992), p. 6.
14. PARADOWSKI, Robert J. *The Structural Chemistry of Linus Pauling*. Michigan: UMI Dissertation Services, 1995.
15. PAULING, L.; WILSON, E. B. *Introduction to Quantum Mechanics*. Nova York: McGraw-Hill, 1935.
16. «The Born-Einstein Letters», Londres, 1971, p. 115.
17. PAULING, L. *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931), p. 1367.
18. PAULING, L. *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931), p. 3225.
19. PAULING, L. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932), p. 988.
20. PAULING, L. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932), p. 3570.
21. PAULING, L.; WHELAND, G. W. *J. Chem. Phys.*, 1 (1933), p. 362.
22. PAULING, L.; SHERMAN, J. J. *J. Chem. Phys.*, 1 (1933), p. 606.
23. PAULING, L.; SHERMAN, J. J. *J. Chem. Phys.*, 1 (1933), p. 679.
24. PAULING, L. *The Nature of the Chemical Bond*. 1a ed. 1939. [2a ed. 1941; 3a ed. 1960]. Nova York: Cornell University Press.
25. PAULING, L. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 18 (1932), p. 293.
26. PAULING, L.; HUGGINS, M. L. *Z. Crist.*, 87 (1934), p. 205.
27. PAULING, L.; YOST, D. M. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 18 (1932), p. 414.
28. MULLIKEN, R. S. *J. Chem. Phys.*, 2 (1934), p. 782; 3 (1935), p. 573.
29. PAULING, L.; SHERMAN, J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937), p. 1450.
30. VAN VLECK, J. H. *J. Chem. Phys.*, 1 (1933), p. 177.
31. COULSON, C. A. *Valence*. 2a ed. Londres: Oxford University Press, 1961.
32. PAULING i SIMONETTA, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952), p. 29.
33. HÜCKEL, E. *Z. Physik.*, 70 (1931), p. 204.
34. HÜCKEL, E. *Z. Physik.*, 72 (1931), p. 310.
35. HÜCKEL, E. *Z. Physik.*, 76 (1932), p. 628.
36. PAULING, L.; BROCKWAY, L. O.; BEACH, J. Y. *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935), p. 2705.
37. PAULING, L. *Proc. Acad. Nat. Sci.*, 18 (1932), p. 293, 498.
38. PAULING, L.; YOST, D. M. *Proc. Acad. Nat. Sci.*, 18 (1932), p. 414.

39. PAULING, L.; BROCKWAY, L. O. *Proc. Acad. Nat. Sci.*, 19 (1933), p. 860.
40. HINSHELWOOD, C. N. *Ann. Rep. Chem. Soc.*, 29 (1932), p. 17.
41. SIDGWICK, N. V. *Ann. Rep. Chem. Soc.*, 31 (1934), p. 37.
42. DEWAR, M. J. S. *Electronic Theory of Organic Chemistry*. Oxford, 1949.
43. CHELINTSEV, G. V. *Ocherki po Teorii Organicheskoi Khimii*. Moscou, 1949.
44. Parts de l'article de Tatevskii i Shakhparanov estan reproduïts a *J. Chem. Educ.*, 29 (1952), p. 13-14.
45. GRAHAM, L. R. «A Soviet Marxist View of Structural Chemistry: The Theory of Resonance Controversy». *Isis*, 55 (1964), p. 20, 27.
46. GRAHAM, L. R. *Science and Philosophy in the Soviet Union*. Nova York, 1972.
47. PAULING, L. *Report of International Conference «Echanges isotopiques et structure moléculaire»*. París, 1948, p. 2.
48. PAULING, L. «Contribution a l'étude de la structure moléculaire». A: *Victor Henri Memorial Volume*. Lieja: Desoer, 1947, p. 1.
49. GRIFFITH, J. S. L. E. *ORGEL, Qu. Rev.*, 11 (1957), p. 381.
50. COTTON, F. A. *J. Chem. Educ.*, 41 (1964), p. 466.
51. BLOCH, F. *Z. Phys.*, 52 (1928), p. 555.
52. PAULING, L. *Phys. Rev.*, 54 (1938), p. 899.
53. PAULING, L. *Proc. Roy. Soc.*, A196 (1949), p. 343.
54. ANDERSON, P. W. *Science*, 235 (1987), p. 1196.
55. MOTT, N. *Nature*, 327 (1987), p. 185.
56. LITTLE, W. A. *Science*, 242 (1987), p. 1390.
57. RICE, T. M. *Nature*, 337 (1989), p. 686.
58. PAULING, L. *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947), p. 542-553.
59. PAULING, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 39 (1953), p. 551-560.
60. PAULING, L. *J. Solid State Chem.*, 54 (1984), p. 297-307.
61. KAMB, B. i PAULING, L. *Proc. Natl. Acad. Sci.* [EUA], 82 (1985), p. 8284-8285.
62. PAULING, L. i KAMB, B. *Proc. Natl. Acad. Sci.* [EUA], 82 (1985), p. 8286-8287.
63. PAULING, L. i KAMB, B. *Proc. Natl. Acad. Sci.* [EUA], 83 (1986), p. 3569-3571.
64. McWEENEY, R. *Proc. Roy. Soc.* [Londres], 63 (1954), p. A223, 306.
65. POSHUSTA, R. D.; MATSEN, F. A. *Phys. Rev.*, 132 (1963), p. 207.
66. MATSEN, F. A. *Adv. Quantum Chem.*, 1 (1964), p. 59.
67. KAPLAN, I. G. *Teoret. Eksp. Khim.*, 1 (1965), p. 608.
68. SUTCLIFFE, B. T. *J. Chem. Phys.*, 45 (1966), p. 235.
69. COOPER, I. L.; McWEENEY, R. *J. Chem. Phys.*, 45 (1966), p. 226.
70. SIMONETTA, M.; GIANINETTI, E.; VANDONI, I. *J. Chem. Phys.*, 48 (1968), p. 1579.
71. GALLUP, G. A. *Int. J. Quantum Chem.*, 6 (1972), p. 899.
72. KLEIN, D. J.; TRINAJSTIC, N. [ed.]. *Valence Bond Theory and Chemical Structure, studies in physical and theoretical chemistry*. Vol. 64. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1990.
73. GALLUP, G. A.; VANCE, R. L.; COLLINS, J. R.; NORBECK, J. M. *Adv. Quantum Chem.*, 16 (1982), p. 229.
74. RAIMONDI, M.; SIMONETTA, M.; TANDARDINI, G. F. *Computer Phys. Reports*, 2 (1985), p. 171.
75. COOPER, I. L.; GERRATT, J.; RAIMONDI, M. *Adv. Chem. Phys.*, 69 (1987), p. 319.