



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



DIEGO EDUARDO DA SILVA

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE LIGAÇÕES QUÍMICAS TETREL EM
TETRAFLUORETOS**

**CAMPINA GRANDE
2021**

DIEGO EDUARDO DA SILVA

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE LIGAÇÕES QUÍMICAS TETREL EM
TETRAFLUORETOS**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Teórica e Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior

CAMPINA GRANDE
2021

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S586e Silva, Diego Eduardo da.
Estudo computacional de Ligações químicas Tetrel em tetrafluoretos [manuscrito] / Diego Eduardo da Silva. - 2021.
96 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação : Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior, Departamento de Química - CCT."

1. Ligação de Tetrel. 2. Modelo de recobrimento. 3. Modelo QTAIM. 4. Química Computacional. I. Título

21. ed. CDD 540

DIEGO EDUARDO DA SILVA

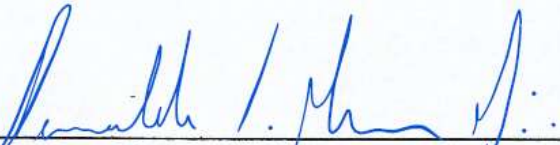
**ESTUDO COMPUTACIONAL DE LIGAÇÕES QUÍMICAS TETREL EM
TETRAFLUORETOS**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

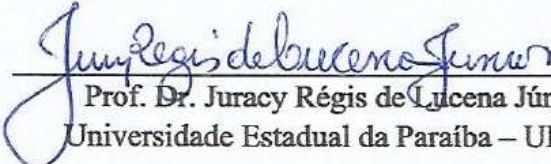
Área de concentração: Química Teórica e Computacional

Aprovado em: 22/02/2021.


BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Jr. (Orientador)
Universidade Federal da Paraíba – UFPB



Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior
Universidade Estadual da Paraíba – UEPB



Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva
Universidade Federal de Alagoas – UFAL

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por tudo que conquistei nessa caminhada, por toda proteção concedida. Em cada etapa realizada, reconheço tua boa vontade sobre minha vida.

Aos meus pais, Geraldo Silva e Maria Isabel e a minha irmã Daniele Silva por todo apoio e incentivo.

Ao meu orientador Renaldo Tenório, por orientar este trabalho e pela confiança, incentivo e compreensão.

A banca examinadora composta pelo professor Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior e o Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva que se prontificaram em avaliar este trabalho, trazendo suas contribuições para melhoria do mesmo.

Ao secretário do PPGQ-UEPB, David, por toda ajuda.

Aos professores que fazem parte do PPGQ, em especial a Renaldo Tenório, Maria da Conceição, Juracy Régis, Ricardo Olímpio, Germano Vêras, Simone Simões e Mary Cristina, por contribuir com minha formação acadêmica.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UEPB pelo apoio financeiro de 12 meses de bolsa. Também quero agradecer ao Grupo de Pesquisa em Química Teórica e Computacional-UFPB pelos recursos computacionais disponibilizados.

Aos amigos e amigas, Em ESPECIAL: Mayara Macedo, Lucilane Gomes, Luana Lima, Welida Tamires, Jéssica Luiza, Odilon Lima, Danúbio Leonardo, Antonio Júnior, Ewerton Matias, Patrícia Fernandes, Gutemberg Mendonça, Rénally Marraly, Elizandro Lima, Paula Brandão, Joellyson Ferreira.

As amigas alcançadas no Grupo de Pesquisa em Química Teórica e Computacional-UFPB: Vinicius Henrique, Levi Felizardo, Franciele Machado, Carlos Júnior.

A Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

A Universidade Federal da Paraíba - UFPB.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram diretamente ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

A minha família, pela dedicação,
companheirismo e amizade, DEDICO.

“Que todos os nossos esforços estejam sempre
focados no desafio à impossibilidade.
Todas as grandes conquistas humanas vieram
daquilo que parecia impossível.”
(Charles Chaplin)

RESUMO

O estudo de ligações químicas despertou o interesse de muitos cientistas antes mesmo da criação da mecânica quântica. Nos últimos anos, várias teorias foram estabelecidas na mecânica quântica que buscavam descrever o tipo de interação presente na ligação química. Tradicionalmente, as ligações entre átomos são uma das bases da Química, sendo capazes de explicar e compreender as principais propriedades das substâncias. Dentre os diferentes tipos de ligações químicas que são relatados na literatura, pode-se observar que as ligações de hidrogênio são amplamente investigadas, sendo de fundamental importância para a explicação de diversos processos químicos e bioquímicos. Além disso, existe um tipo significativo de interação, denominado não covalente, que tem chamado a atenção de muitos pesquisadores devido às suas extensas aplicações na química, física, biologia e áreas afins. Tal interação é chamada de ligação tetrel, que foi definida como uma interação entre um elemento do Grupo 14, atuando como um centro ácido de Lewis e uma base de Lewis, que pode interagir por pares de elétrons isolados. Esta pesquisa teve como objetivo aplicar o modelo OP, que é um método de análise de ligações químicas baseado nas propriedades de sobreposição, para analisar as interações dos tetrafluoretos com os ligantes NH_3 , PH_3 e AsH_3 . O objetivo foi também comparar os resultados do modelo de sobreposição com os resultados obtidos com o modelo QTAIM. Nesse sentido, as geometrias dos complexos analisados foram otimizadas no nível $\omega\text{B97X-D}$ com o conjunto de base aug-cc-pVDZ usando o programa GAMESS. Os orbitais moleculares localizados foram utilizados no escopo do modelo de recobrimento, onde foram obtidos pelo método de Pipek-Mezei. As propriedades de sobreposição foram calculadas usando o software ChemBOS, enquanto as propriedades do modelo QTAIM foram obtidas usando o software MULTIWFN. Os resultados indicam que os centros de ácido de Lewis interagindo com apenas uma base sempre adotam uma geometria tetraédrica ou bipiramidal com uma base triangular distorcida. Por outro lado, a interação com duas bases induziu a planaridade do ácido de Lewis. Para o modelo de recobrimento, os valores mais baixos de α_{OP} indicaram uma sobreposição de ligação menos polarizável. Os valores ρ_{OP} e $J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$, por outro lado, indicam uma mudança intensa no compartilhamento de densidade e compactação de recobrimento. Em relação aos resultados do modelo QTAIM, os complexos com valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ em um BCP, indicam que as concentrações de densidade estão mais localizadas próximo aos núcleos atômicos (interação de camada fechada, caracterizando uma ligação menos covalente) e quando os valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, indicam que as maiores concentrações de densidade nas regiões próximas ao BCP (interação compartilhada, ou seja, ligação covalente). Diante do exposto, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM na maioria das análises são convergentes. É notório que os resultados de ambos os modelos indicam que a maioria das interações analisadas tem um caráter menos covalente. Portanto, a interpretação de ambos os resultados, em parte, abordam uma compatibilidade de informações que auxilia no entendimento sobre as interações de ácidos e bases de Lewis.

Palavras-Chave: Ligação de Tetrel. Modelo de Recobrimento. Modelo QTAIM. Química Computacional.

ABSTRACT

The study of chemical bonds has been of interest to many scientists even before the creation of quantum mechanics. In recent years, several theories have been established in quantum mechanics that sought to describe the type of interaction present in the chemical bond. Traditionally, the bonds between atoms are one of the bases of Chemistry, being able to explain and understand the main properties of substances. Among the different types of chemical bonds that are reported in the literature, it can be observed that hydrogen bonds are extensively investigated, being of fundamental importance for the explanation of several chemical and biochemical processes. In addition to this, there is a significant type of interaction, called non-covalent, that has attracted the attention of many researchers due to its extensive applications in chemistry, physics, biology and related fields. Such an interaction is called tetrel bond, which was defined as an interaction between an element of Group 14, acting as a Lewis acid center and a Lewis base, which can interact by isolated electron pairs. This research aimed to apply the OP model, which is a method of analyzing chemical bonds based on the overlap properties, to analyze the interactions of tetrafluorides with NH_3 , PH_3 and AsH_3 ligands. The objective was also to compare the results of the overlap model with the results obtained with the QTAIM model. In this sense, the geometries of the analyzed complexes were optimized at the $\omega\text{B97X-D}$ level with the aug-cc-pVDZ base set using the GAMESS program. The localized molecular orbitals were used in the scope of the overlap model, where they were obtained using the Pipek-Mezei method. Overlap properties were calculated using ChemBOS software, while properties of the QTAIM model were obtained using MULTIWFN software. The results indicate that Lewis acid centers interacting with only one base always adopt a tetrahedral or bipyramidal geometry with a distorted triangular base. On the other hand, the interaction with two bases induced the Lewis acid flatness. For the overlap model, the lower values of α_{OP} indicated a lesser polarizable bond overlap. The values $J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$ and ρ_{OP} , on the other hand, indicate an intense change in the sharing of density and compactness of the overlap. Regarding the results of the QTAIM model, the complexes with values of $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ in a BCP, indicate that the density concentrations are more located close to the atomic nuclei (closed layer interaction, characterizing a less covalent bond) and when the values of $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, indicate that the highest density concentrations in the regions close to the BCP (shared interaction, that is, covalent bonding). In view of the above, the results of the properties of the overlap model and the QTAIM model in most of the analyzes are convergent. It is notorious that the results of both models indicate that most of the interactions analyzed have a less covalent character. Therefore, the interpretation of both results, in part, addresses a compatibility of information that helps in understanding about Lewis acid and base interactions.

Keywords: Tetrel Bond. Overlay Model. QTAIM Model. Computational Chemistry

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Classificação de interações dos grupos 11-18.....21
- Figura 2.** Representação esquemática do σ -hole (a) lateralmente e (b) frontal.....22
- Figura 3.** Esquema das moléculas estudadas $Y = N, P, As.$; $Tr = C, Si, Ge$; $X = F, Cl, Br.$...23
- Figura 4.** Parâmetros resultantes da formação da ligação de hidrogênio para o dímero de água e formação de ligação de halogênio para o complexo.....24
- Figura 5.** Geometrias otimizadas com receptores ditópicos (distâncias em Å).....25
- Figura 6.** Estrutura geométrica representativa do complexo $FH_3X \cdots HM$26
- Figura 7.** Os MEPs de CH_3F e SiH_3F . As faixas de cores (em eV), são vermelhas, maior que 0,04; amarelo, entre 0,04 e 0,02; verde, entre 0,02 e 0; azul, menos de 0.....26
- Figura 8.** Estruturas dos complexos com energias de ligação.....27
- Figura 9.** Representação esquemática dos complexos contendo um ligante (NH_3 ou AsH_3)..28
- Figura 10.** Estruturas cristalinas representativas de complexos ligados por tetrel com centros hexacoordenados onde existe átomo tetrel Ge em dois modos de ligação: cis (esquerda) e trans (direita).28
- Figura 11.** Estrutura representante do conjunto geral de complexos de tetrel de $H_3FSi \cdots GeLiH_3$29
- Figura 12.** Exemplos de complexos mais importantes (tetrel, pnico gênio e ligações de hidrogênio).30
- Figura 13.** Representação esquemática dos complexos 1-35 com cargas atômicas da análise natural populacional calculada no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.....31
- Figura 14.** Representação esquemática dos Complexos estudados, onde tem-se o ácido de Lewis ($XF_4 = C, Si, Ge$) e a base de Lewis ($YH_3 = N, As$ ou P).....32
- Figura 15.** Representação da ligação de dois átomos de hidrogênio formando a ligação σ33

Figura 16. Representação da ligação de dois átomos de Nitrogênio formando a ligação π	34
Figura 17. Representação da sobreposição de dois orbitais 1s.....	36
Figura 18. Representação de orbitais sobrepostos com funções de onda com sinais opostos.	37
Figura 19. Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes.....	38
Figura 20. Funcionais mais utilizados na DFT.....	43
Figura 21. Esquematização da determinação de propriedades de recobrimento.....	47
Figura 22. Mapa de densidade eletrônica do $\text{SiF}_4 \cdots \text{NH}_3$ gerado pelo programa ChemBOS. .	48
Figura 23. Representação dos CPs de uma molécula de tetrafluoreto.	50
Figura 24. Distribuição da densidade eletrônica, linhas de contorno (a) e mapa de relevo (b).	52
Figura 25. Esquematização das etapas da metodologia computacional.	53
Figura 26. Geometrias moleculares dos sistemas estudados.	54
Figura 27. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å ³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos isolados.....	58
Figura 28. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å ³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de carbono interagindo com uma base (NH_3 , PH_3 e AsH_3)..	60
Figura 29. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å ³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de carbono interagindo com duas bases (NH_{3_2} , PH_{3_2} , AsH_{3_2}).	62

Figura 30. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de Silício interagindo com uma base (NH₃, PH₃, AsH₃)..... 64

Figura 31. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de silício interagindo com duas base (NH_{3_2}, PH_{3_2}, AsH_{3_2}). 65

Figura 32. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de Germânio interagindo com uma base (NH₃, PH₃, AsH₃). 67

Figura 33. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de silício interagindo com duas base (NH_{3_2}, PH_{3_2}, AsH_{3_2}). 69

Figura 34. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de carbono, silício, germânio interagentes com duas amônias..... 71

Figura 35. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de carbono, silício, germânio interagentes com duas fosfinas. 74

Figura 36. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å ³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de carbono, silício, germânio interagentes com duas arsinas.	76
Figura 37. Representação dos LMO's obtidos para as geometrias otimizadas.	78
Figura 38. Localização dos pontos críticos de ligação, encontrados para todos os sistemas estudados.	79
Figura 39. Densidades eletrônicas de recobrimento dos sistemas moleculares estudados. Mapas de cores em RGB no intervalo de 0 à $0,06 \frac{e}{a_0^3}$	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Apresentação dos tipos de pontos críticos.....51

Tabela 2. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP.....57

LISTA DE ABREVIATURAS

AM1 – Austin Model 1
BCP – Bond Critical Point
BOVB – Método de Ligação de Valência Orbital Respiratória
BP – Bond Paths
ChemBOS – Chemical Bond Overlap Software
CMO – Canonical Molecular Orbital
CP – Critical Point
DFT – Density Functional Theory
EP – Potencial Eletrostático
GEA – Gradient Expansion Approximation
GGA – Generalized Gradient Approximation
HF – Hartree-Fock
INDO – Intermediate Neglect of Differential Overlap
LCAO – Linear Combination Of Atomic Orbitals
LCAO-MO – Orbital Molecular Gerado da Combinação Linear de Orbitais Atômicos
LDA – Local Density Approximation
LMO – Localized Molecular Orbital
LSDA – Local Spin-Density Approximation
MNDO – Modified Neglect Of Differential Overlap
Modelo OP – Overlap Properties Model
OP – Overlap Properties
PM3 – Parametric Method 3
QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules
SE – Semi-Empíricos
TLV – Teoria da Ligação de Valência
TOM – Teoria do Orbital Molecular

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1 Métodos aplicados em química teórica e computacional.....	19
3.2 Interações de ligações químicas tetrel em complexos.....	20
3.2.1 Descrição dos sistemas – complexos com um e dois ligantes	32
3.3 Teoria da ligação de valência.....	32
3.4 Teoria do orbital molecular usando LMO's	35
3.5 Teoria do funcional da densidade	39
3.6 Funcionais da densidade	42
3.6.1 Funcionais locais (LDA e LSDA)	43
3.6.2 Funcionais dependentes do gradiente (GGA e GEA)	44
3.6.3 Funcionais não locais (híbridos DFT e meta-GGA).....	45
3.7 Chemical Bond Overlap Software (ChemBOS)	47
3.8 Modelo de recobrimento usando LMO	47
3.8.1 Densidade eletrônica de recobrimento.....	48
3.8.2 Repulsão da densidade de recobrimento.....	48
3.8.3 Polarizabilidade de recobrimento	49
3.9 Modelo QTAIM	50
4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	53
4.1 Otimização da geometria	55
4.2 Localização de orbitais moleculares - LMO	55
4.3 Cálculo das propriedades de recobrimento usando o ChemBOS.....	55
4.4 Análise de topologia QTAIM.....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6 CONCLUSÕES.....	84
REFERÊNCIAS	85
ANEXO A – INPUT PARA SUBMISSÃO DE CÁLCULOS.....	96

1 INTRODUÇÃO

A química é considerada uma ciência que estuda a matéria, sua forma, estrutura, transformações e propriedades. Apesar de toda a matéria ser composta por um pequeno número de elementos químicos, existe um número infinito de maneiras como esses elementos podem se unir para constituir novos tipos de matéria. O tipo de elemento e a característica da interação que mantém os átomos juntos definem, fundamentalmente, o que se chama de ligação química, a qual está presente na essência da química desde seu surgimento (MOURA JR, 2013). O estudo das ligações químicas tem sido de interesse de muitos cientistas antes mesmo da criação da mecânica quântica (GRABOWSKI, 2017b). Nos últimos anos, foram estabelecidas na mecânica quântica várias teorias que buscavam descrever o tipo de interação presente na ligação química (SHAIK *et al.*, 2009.; SCHNEIDER, 2009).

Diante desse pressuposto, Gilbert Newton Lewis (1916) estabeleceu em seu trabalho a primeira teoria sobre ligação química, em sua teoria caracterizava os tipos de ligações químicas (descrevendo fundamentalmente as interações entre substâncias iônicas, covalentes, moleculares e até mesmo metálicas). Dessa forma, o principal objeto de estudo seria a busca pelo entendimento acerca da natureza da ligação entre os átomos dos elementos químicos. Sendo assim, como os átomos, tendem a interagir, podem originar vários compostos, um aspecto interessante nos estudos que expõem a importância da natureza das ligações químicas está atrelada ao simples fato de fazer observações em um processo, como exemplo, a formação e ruptura de ligações, que é considerada uma das preocupações centrais da química. Em tal caso, observam-se as grandes contribuições de Lewis (FILGUEIRAS, 2016).

As ligações entre átomos constituem uma das bases elementares da Química, podendo explicar e entender as principais propriedades das substâncias (FREITAS, 1998). A partir disso, o entendimento das ligações químicas pode ser feita, através de duas teorias: A TLV (Teoria da Ligação de Valência) e a TOM (Teoria do Orbital Molecular). Neste caso, a TLV pode ser utilizada diretamente porque associa determinadas funções de onda eletrônicas ao modelo de Lewis (compartilhamento de pares de elétrons) (ATKINS, 2018). Por outro lado, a TOM requer manipulações dos orbitais moleculares e/ou da densidade eletrônica para estabelecer certas conexões com os modelos de ligações químicas (SHRIVER & ATKINS, 2003).

Dentre os diferentes tipos de interações que são relatadas na literatura, pode-se observar que as ligações de hidrogênio são bastante investigadas, sendo de fundamental importância para a explicação de diversos processos químicos e bioquímicos (ATKINS & JONES, 2012). Além desta, existe um tipo significativo de interação, denominado não-covalente, que têm atraído a

atenção de muitos pesquisadores devido às suas extensas aplicações na química, física, biologia e áreas afins. Tal interação é denominada de ligação de tetrel (BAUZÁ *et al.*, 2016), que pode ser compreendida como uma interação ácido e base de Lewis (GRABOWSKI, 2017b; 2017c). Tradicionalmente, os ácidos e as bases são considerados espécies químicas que realizam a transferência de prótons. Tal conceito, foi ampliado pela teoria de Lewis, que classificou os ácidos como espécies químicas receptoras de pares de elétrons e as bases como espécies químicas doadoras de pares de elétrons (ATKINS & JONES, 2012).

A literatura tem reportado que a ligação de tetrel pode ser definida como uma interação entre um elemento do Grupo 14 atuando como um centro ácido de Lewis, por apresentar uma região de potencial eletrostático positivo (EP), ou seja, na extensão de uma das ligações do átomo, observa-se essa região positiva, a qual é denominada de σ -hole (buracos sigma) (POLITZER *et al.*, 2013) e uma espécie rica em elétrons que irá desempenhar o papel da base de Lewis (GRABOWSKI, 2014), as ligações de tetrel são altamente direcionais devido à presença desse σ -hole e são comparáveis, em termos de força, às ligações de hidrogênio e outros tipos de interações (MILLER & SISLER, 1955).

Portanto, o σ -hole ocorre devido à uma distribuição da carga do átomo, ou seja, possuem características e propriedades que podem ser completamente explicadas em termos de potencial eletrostático e polarização mais dispersa. As intensidades presentes nestas interações geralmente se correlacionam bem com as magnitudes entre potenciais eletrostáticos positivos e negativos. Diante disso, quando a polarização do sítio negativo atinge um nível em que pode ser visto como um grau de compartilhamento dativo, o que chama-se de covalência coordenada (POLITZER *et al.*, 2013).

Além disso, a literatura tem reportado que a ligação de tetrel foi analisada pela primeira vez em termos do conceito de σ -hole por Murray e colaboradores (MURRAY *et al.*, 2009), que descreveram um estudo computacional com complexos que apresentavam σ -holes no átomo de silício ou germânio ligado ao centro de nitrogênio de espécies NH_3 ou HCN . Alguns estudos mostram que este tipo de interação pode ser tratada como uma fase preliminar da reação $\text{S}_{\text{N}}2$ (GRABOWSKI & LESZCZYNSKI, 2006.; DAVIS *et al.*, 2008). Nesta situação, a química computacional surgiu como uma alternativa teórica para auxiliar vários estudos com técnicas já aplicadas na química, com a finalidade de explicar diversos fenômenos que ocorrem na natureza (SHRIVER & ATKINS, 2003). Com isso, a partir da modelagem computacional usando modelos matemáticos que muitos cientistas e pesquisadores exploram as estruturas e propriedades dos mais variados sistemas moleculares.

Um dos métodos utilizados no estudo das ligações químicas deste trabalho foi desenvolvido por Moura Jr e colaboradores (MOURA JR, 2013.; MOURA JR *et al*, 2020), o qual usa as contribuições de recobrimento para extrair informações da situação das ligações químicas em sistemas moleculares, aqui chamado de modelo OP (*Overlap Properties*). O *Chemical Bond Overlap Software* (ChemBOS) permite a aplicação do modelo de recobrimento, utilizando cálculos de orbitais moleculares localizados obtidos a partir do programa GAMESS (GORDON *et al.*, 2001). As propriedades de recobrimento disponíveis para obtenção no ChemBOS são: a polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}), repulsão intra-recobrimento (J_{OP}^{intra}) e Densidade de recobrimento (ρ_{OP}). Além dessas propriedades, também é possível a obtenção de um mapa topológico da densidade de recobrimento da ligação química (MOURA JR, 2013).

Uma metodologia de análise de ligações químicas bem estabelecida na literatura na descrição de sistemas moleculares é a análise de topologia da densidade eletrônica total para o sistema de interesse (BADER, 1991). Tal metodologia se chama QTAIM (do inglês, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) desenvolvida por BADER, a qual busca uma descrição de propriedades eletrônicas de sistemas moleculares a partir da análise topológica da densidade eletrônica. A densidade eletrônica é analisada nos pontos críticos (definidos como pontos de máximo, mínimo ou ponto de sela), sendo, na referida teoria, aquelas regiões nas quais podem ocorrer mudanças de densidade eletrônica em função da situação do ambiente químico no qual a ligação se insere. Neste sentido, estudos comparativos do modelo OP com as análises QTAIM em sistemas com ligações de tetrel revelam aspectos chave do modelo OP, bem como estabelecem correlações interessantes entre esses dois modelos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Esta pesquisa objetiva a aplicação do modelo OP, método de análise de ligações químicas baseado nas propriedades de recobrimento, para analisar as interações de tetrafluoretos com ligantes de NH_3 , PH_3 e AsH_3 . Objetiva-se, também, comparar os resultados do modelo de recobrimento com os resultados obtidos com as análises QTAIM.

2.2 Objetivos específicos

1. Obter a geometria otimizada dos sistemas moleculares;
2. Obter os orbitais moleculares localizados para todos os sistemas moleculares;
3. Obter as propriedades de recobrimento das ligações químicas do modelo OP;
4. Obter as propriedades das ligações químicas com o modelo QTAIM;
5. Realizar o estudo comparativo entre as propriedades modelo OP e modelo QTAIM.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, com o aporte da literatura, serão apresentados apontamentos que servem de base para melhorar a compreensão sobre as interações descritas nesse estudo computacional. Serão apresentados alguns Métodos Aplicados em Química Teórica e Computacional, Interações de Ligações Químicas Tetrel em Complexos, Teoria da Ligação de Valência, Teoria do Orbital Molecular usando LMO's, Teoria do Funcional da Densidade, Funcionais da Densidade, *Chemical Bond Overlap Software*, Modelo OP e o Modelo QTAIM.

3.1 Métodos aplicados em química teórica e computacional

Nas últimas décadas, observou-se um avanço significativo da química teórica e computacional que ocasionou grandes contribuições para o desenvolvimento em diferentes áreas da química. Essa área da química se fundamentou na realização de cálculos matemáticos combinados com princípios da física clássica e moderna (JENSEN, 2006). Os métodos computacionais têm adquirido cada vez mais destaques na comunidade científica, a partir do desenvolvimento tecnológico provocado por uma grande expansão no século XXI, foi o que proporcionou aumento do poder computacional, redução dos custos na aquisição dos materiais e equipamentos eletrônicos e também o acesso à informação (ALCAMÍ *et al.*, 2001).

Dentre os mais variados métodos computacionais, existem os métodos semi-empíricos (SE) que são descritos a partir de parâmetros experimentais (GILBERT, 2007). Esses métodos são baseados na resolução da equação de Schrödinger, em destaque, estes cálculos são muito mais rápidos do que o *ab initio*, principalmente porque o número de integrais a serem tratadas são bastante reduzidas (LEWARS, 2016c). Dentre os mais variados métodos SE relatados na literatura por muitos pesquisadores, pode-se citar: Austin Model 1 ou AM1 (DEWAR, 1985); Parametric Method 3 ou PM3 (STEWART, 1989); Modified Neglect of Differential Overlap ou MNDO (DEWAR & THIEL, 1977); Intermediate Neglect of Differential Overlap ou INDO (POPLE *et al.*, 1967), entre outros.

Por outro lado, os métodos não empíricos, a exemplo do *ab initio*, foram desenvolvidos exclusivamente com base em dados teóricos, pois não apresentam subsídios experimentais (GILBERT, 2007). O método *ab initio* baseia-se efetivamente na resolução da equação de Schrödinger, pois descreve precisamente a natureza das aproximações necessárias que determinam o nível do cálculo. Em uma abordagem mais simples, a função de onda molecular Ψ total no método Hartree-Fock é aproximada com um determinante de Slater composto de

orbitais de spin ocupados. O termo *Ab Initio* vem do latim e significa “*desde o princípio*”. Sendo assim, os principais usos desses métodos são em cálculos de geometrias moleculares, energias, frequências vibracionais, energias de ionização, entre outros (LEWARS, 2016a). Neste método, aplicam-se aproximações bem definidas, as quais podem ser sistematicamente melhoradas até um resultado convergente dos cálculos realizados (THIEL, 2005).

Com relação a um outro método, o qual é conhecido como a teoria do funcional da Densidade, observa-se que seu sucesso está atrelado efetivamente no funcional de troca-correlação, sendo que nesse modelo a densidade eletrônica é utilizada para caracterizar o efeito de muitos corpos com o formalismo de uma partícula (COHEN *et al.*, 2012). Portanto, a escolha de um método apropriado para um determinado tipo de problema é um trabalho que requer conhecimento científico da área, que na maioria dos casos pode se tornar uma tarefa complexa. O custo computacional associado à metodologia escolhida também deve ser levado em consideração, pois determina o tempo de processamento e a demanda computacional necessária para a realização de todos os cálculos necessários (ATKINS *et al.*, 2009).

3.2 Interações de ligações químicas tetrel em complexos

No decorrer dos últimos anos, houve um interesse significativo sobre o estudo de interações não-covalentes, onde alguns estudos descrevem que esse tipo de interação desempenha um papel imprescindível na descrição de propriedades da matéria, bem como, pequenas moléculas ou até mesmo sistemas supramoleculares como DNA e proteínas (SCHEINER, 2017a). Uma série de diferentes tipos de interações não covalentes foram relatadas na literatura, a exemplo: a ligação de hidrogênio (LIPKOWSKI *et al.*, 2006), as ligações pnictogênicas (SCHEINER, 2013), a ligação de carbono ou de tetrel (MANI & ARUNAN, 2013), entre outras.

Diante disso, essas interações foram muitas das vezes descritas dentro de uma perspectiva que englobava questões relacionadas somente com aspectos de doador-aceitador, em que uma ligação poderia ser classificada como covalente ou um componente significativo de transferência de carga para a ligação, ou até mesmo, através de uma interação eletrostática (por exemplo σ -hole). Os termos: ligação triel (grupo 13), ligação de tetrel (grupo 14), ligação pnictogênio / pnictogênio (grupo 15), ligação calcogênio (grupo 16) e ligação aerogênica (grupo 18) começaram a ser usados por similaridade ao termo ligação de halogênio para as interações que agora são bem estabelecidas envolvendo elementos do grupo 17 (BRAMMER, 2017). Essas interações são usadas para descrever interações não covalentes dos átomos que

pertencem aos grupos citados anteriormente (FRONTERA, 2020). A seguir na Figura 1 serão representados aspectos relacionados à classificação dessas interações de acordo com os respectivos grupos da tabela periódica.

Figura 1. Classificação de interações dos grupos 11-18.

Classification of interactions		IUPAC recommended					Noble gas (aerogen) bond
Coinage (regium) bond	Spodium bond	Triel bond	Tetrel bond	Pnictogen bond	Chalcogen bond	Halogen bond	
		TrB	TtB	PnB	ChB	HaB	NgB
		Group 13	Group 14	Group 15	Group 16	Group 17	Group 18
CiB	SpB	B Boron	C Carbon	N Nitrogen	O Oxygen	F Fluorine	He Helium
Group 11	Group 12	Al Aluminum	Si Silicon	P Phosphorus	S Sulfur	Cl Chlorine	Ne Neon
Cu Copper	Zn Zinc	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Selenium	Br Bromine	Ar Argon
Ag Silver	Cd Cadmium	In Indium	Sn Tin	Sb Antimony	Te Tellurium	I Iodine	Kr Krypton
Au Gold	Hg Mercury	Tl Thallium	Pb Lead	Bi Bismuth	Po Polonium	At Astatine	Xe Xenon
Rg Roentgenium	Cn Copernicium	Nh Nihonium	Fl Flerovium	Mc Moscovium	Lv Livermorium	Ts Tennessine	Rn Radon
							Og Oganesson

Fonte: Retirado de Frontera, (2020).

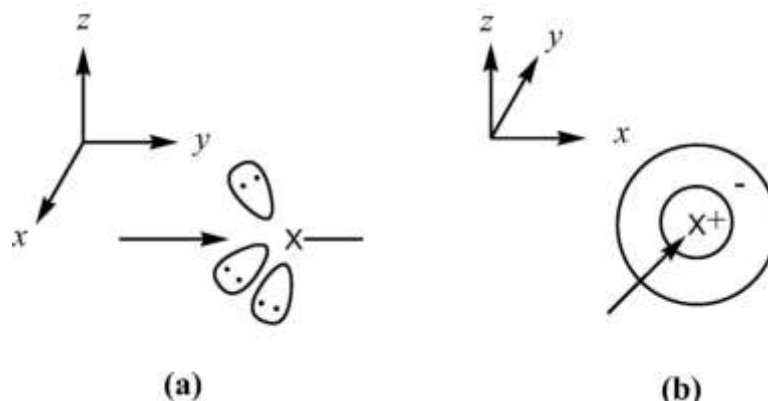
Diante do exposto, a interação de interesse neste estudo é chamada de ligação de tetrel, a qual pode ser compreendida como uma interação ácido e base de Lewis (GRABOWSKI, 2017b; 2017c). Particularmente, os ácidos e bases são caracterizadas como espécies químicas que consolidam a transferência de prótons. Este conceito com o passar dos anos, foi ampliado pela teoria de Lewis (1916), que descreveu os ácidos como espécies receptoras de pares de elétrons e as bases como espécies doadoras de pares de elétrons (ATKINS & JONES, 2012). O termo "*ligação de tetrel*" foi criado para descrever a tendência de átomos de tetrel considerados mais pesados interagirem com ânions ou átomos que possuem pares isolados. A palavra "*tetrel*"

vem do Grego “*tetra*” (significa simplesmente quatro) e é comumente usada para os elementos do grupo IV da tabela periódica (BAUZÁ *et al.*, 2016).

Nessa situação, a ligação de tetrel pode ser definida como uma interação entre um elemento do Grupo 14 agindo como o centro ácido de Lewis e uma espécie rica em elétrons desempenhando o papel de uma base de Lewis (GRABOWSKI, 2014, 2017b). Os átomos de tetrel em uma forma hibridizada com sp^2 também podem interagir com espécies ricas em elétrons (por exemplo, o chamado ânion ou par isolado) por meio de um “ σ -hole” (BAUZÁ *et al.*, 2013.; BAUZÁ *et al.*, 2016). De acordo com Bauzá e Colaboradores (2016), nem todos os átomos de tetrel assemelham-se e são igualmente adequados para ligação de tetrel, pois alguns expandem facilmente sua valência, engajando-se com facilidade na química mais tradicionalista (BAUZÁ *et al.*, 2016). É possível observar na literatura que essas interações são altamente direcionais devido à presença do que se chama de σ -hole e são comparáveis, em termos de força, às ligações de hidrogênio e demais tipos de interações (MILLER & SISLER, 1955).

O σ -hole ocorre devido à distribuição de carga do átomo, porque possuem características e propriedades que podem ser totalmente explicadas em termos de potencial eletrostático e polarização mais dispersa (POLITZER *et al.*, 2013). A partir disso, o surgimento do σ -hole ocorre devido à repulsão eletrostática dos pares isolados, ocasionado por um círculo de carga negativa em torno de um furo positivo na superfície externa ao longo do eixo de ligação. Tradicionalmente, essa característica ocorre devido à uma força eletrostática e de dispersão (RILEY & HOBZA, 2008), onde é possível observar que a transferência da carga se caracteriza como uma interação dominante responsável pela ligação X (WANG *et al.*, 2014) com aportes importantes de polarização (PALUSIAK, 2010) e rehibridização e/ou hiperconjugação (GRABOWSKI, 2013). A seguir na Figura 2 é possível observar o esquema representativo da interação σ -hole de forma lateral e frontal.

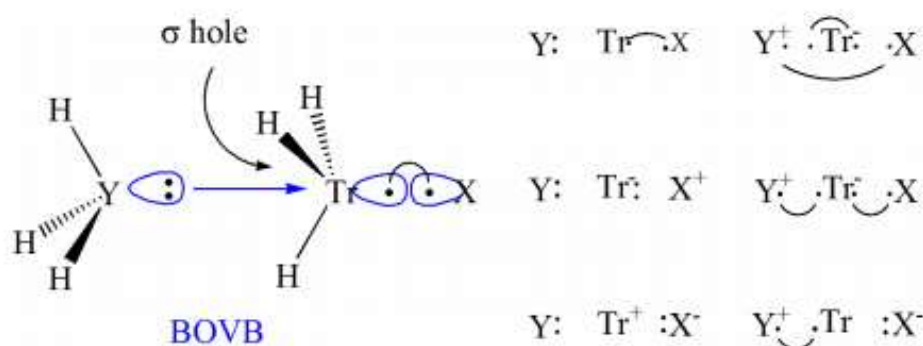
Figura 2. Representação esquemática do σ -hole (a) lateralmente e (b) frontal.



Fonte: Retirado de Laconsay & Galbraith, (2017).

Neste sentido, o conceito de σ -hole foi estendido para além dos halogênios (CLARK *et al.*, 2007), resultando em novos conceitos de ligação, como ligações de calcogênio (CLARK *et al.*, 2008) e pnictogênio (SÁNCHEZ-SANZ *et al.*, 2013), a qual pode representar as ligações a átomos do Grupo V e VI, simultaneamente (GEORGE *et al.*, 2014). A ligação de tetrel algumas vezes foi referida como uma “*ligação de carbono*” para sistemas nos quais o átomo que contém o σ -hole é de carbono (MANI & ARUNAN, 2015). Na Figura 3 é possível observar o esquema para moléculas que foram relatadas na literatura com esse comportamento (LACONSAY & GALBRAITH, 2017).

Figura 3. Esquema das moléculas estudadas Y = N, P, As.; Tr= C, Si, Ge; X= F, Cl, Br.



Fonte: Retirado de Laconsay & Galbraith, (2017).

De acordo com Laconsay & Galbraith (2017), a energia da ligação Tr é tomada como a diferença entre um cálculo envolvendo ligação de valência, incluindo todas as seis estruturas na Figura 3 e a soma das energias da ligação dos fragmentos H₃Y e H₃TrX. Partindo dessa perspectiva, os autores relataram que o foco principal estava atrelado na interação Y···Tr. O BOVB (do inglês, *Breathing Orbital Valence Bond Method*) é descrito como um método moderno de ligação de valência que incorpora correlação dinâmica associada à formação e quebra de ligação. Portanto, o método visava combinar aspectos do método clássico de ligação de valência com precisão energética (HIBERTY & SHAIK, 2002).

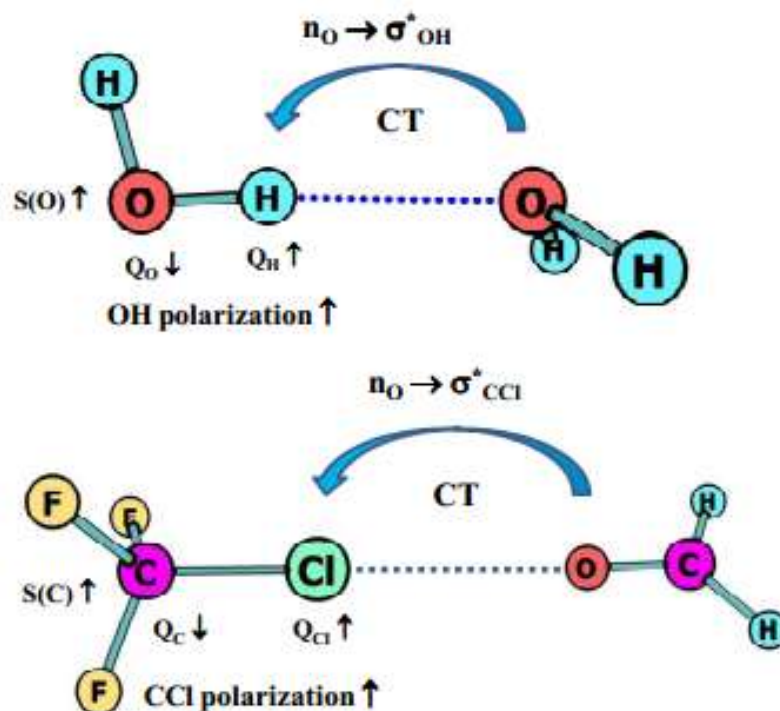
Existem numerosos estudos descritos na literatura, os quais relatam que diversos sistemas moleculares apontam ou são comparados aos termos de interações do tipo, ligação de tetrel, por exemplo, a interação da ligação de hidrogênio, bem como as ligações σ -hole e π -hole são direcionadas pelos mesmos mecanismos. Em tal mecanismo, existe a transferência de carga de elétrons da base de Lewis para o ácido de Lewis e/ou esses mecanismos tentam proteger a antiga estrutura eletrônica do centro de ácido de Lewis (GRABOWSKI, 2017a.; 2017b).

A partir disso, várias interações podem ser tratadas como estágios preliminares de reações químicas, como é o exemplo de: ligação de hidrogênio que ocorre por transferência de

prótons, a ligação dihidrogênio que é proveniente de liberação de hidrogênio molecular e a reação S_N2 que pode ser tratada como ligação de tetrel (GRABOWSKI, 2017a).

Na Figura 4 é possível observar o comportamento da fase preliminar da reação S_N2 que podem ser tratadas como ligação de tetrel.

Figura 4. Parâmetros resultantes da formação da ligação de hidrogênio para o dímero de água e formação de ligação de halogênio para o complexo.



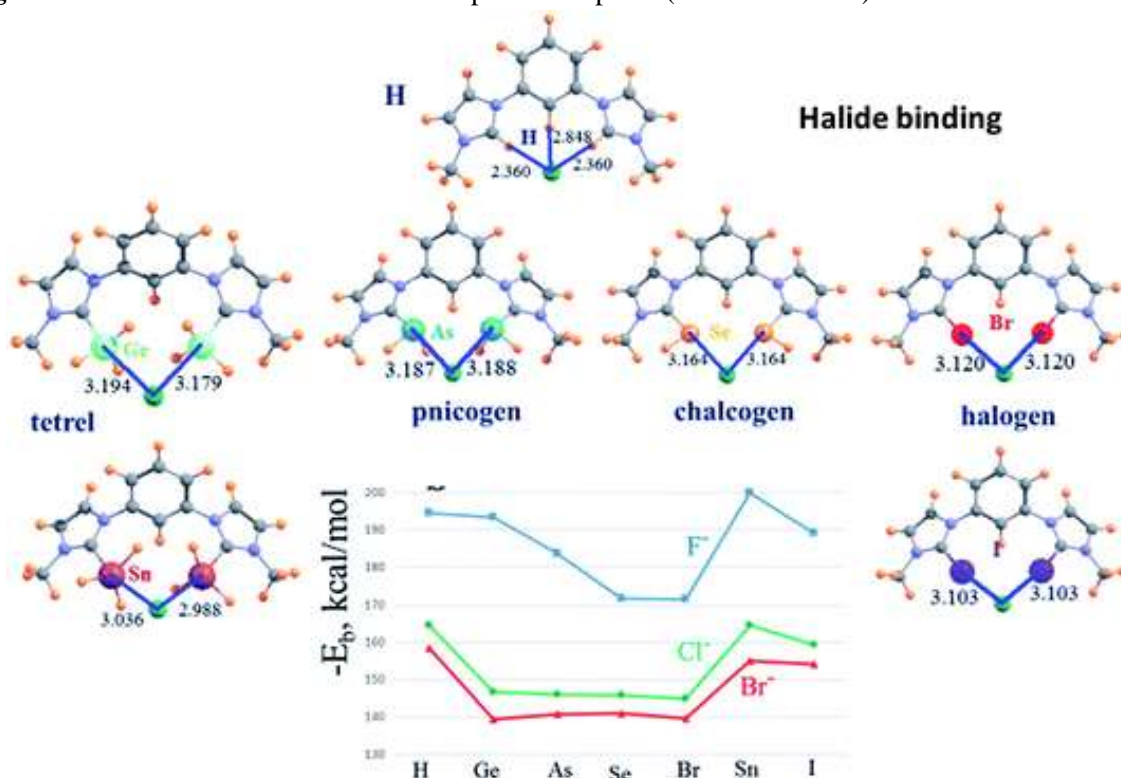
Fonte: Retirado de Grabowski, (2017a).

Para este caso, observou-se que o F_3CCl tende a desempenhar o papel do ácido e o OCH_2 da base. Diante disso, uma característica comum da interação ácido e base de Lewis está atrelada a mudança da carga do elétron da base de Lewis para o ácido de Lewis. É importante ressaltar que processos semelhantes e mudanças de parâmetros também são observados para outras interações (LIPKOWSKI *et al.*, 2006).

Em um extenso estudo computacional desenvolvido por Scheiner (2017b), observou-se que o autor comparou as energias de ligação e geometrias para ligação de íon haleto em uma série de receptores ditópicos isoestruturais, os quais apresentavam diferentes tipos de interações: ligação de hidrogênio, ligação de tetrel, ligação de pnictogênio, ligação de calcogênio e ligação de halogênio.

A Figura 5 apresentada a seguir, mostrará a esquematização dos complexos avaliados (BRAMMER, 2017).

Figura 5. Geometrias otimizadas com receptores ditópicos (distâncias em Å).



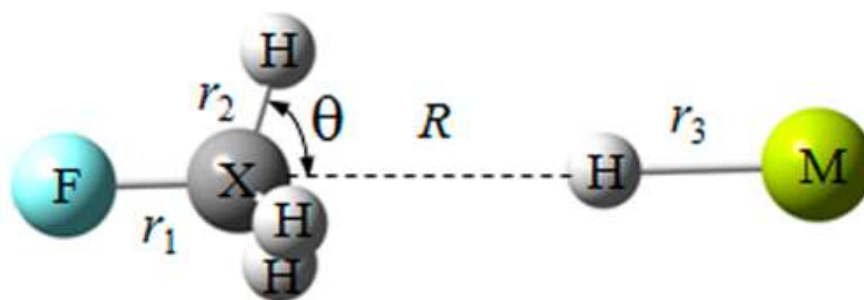
Fonte: Retirado de Scheiner (2017b) e Brammer, (2017).

A partir desse estudo, observou-se uma série de receptores que foram avaliados por cálculos quânticos. Um dos aspectos em destaque, estava atrelado à substituição dos dois prótons de ligação por Br^- que levaria à ligação por meio de um par de ligações de halogênio. Da mesma forma que, os sistemas moleculares podiam originar as ligações de calcogênio, pnicogênio e de tetrel quando os prótons eram substituídos por Se, As e Ge. Apesar do grupo de ligação considerado, o íon F^- estava ligado muito mais fortemente do que os íons Cl^- e Br^- (SCHEINER, 2017b).

De acordo com Li e colaboradores (2015), em seu estudo sistemático com complexos de $FH_3X \cdots HM$ onde $X = C, Si, Ge$ e Sn e $M = Li, Na, BeH$ e MgH , os autores avaliaram os complexos em termos de estruturas geométricas, energias de interação e parâmetros espectroscópicos. Em destaque, observou que a natureza e o mecanismo de formação foi revelado com análise de decomposição de energia do orbital molecular, teoria quântica de átomos em moléculas e a análise natural de ligação orbital. Diante disso, os autores descreveram que na literatura em geral, as bases de Lewis de uma ligação de tetrel são moléculas neutras com pares de elétrons ou espécies aniônicas.

O representativo geométrico dos complexos $FH_3X \cdots HM$ está representado na Figura 6 a seguir.

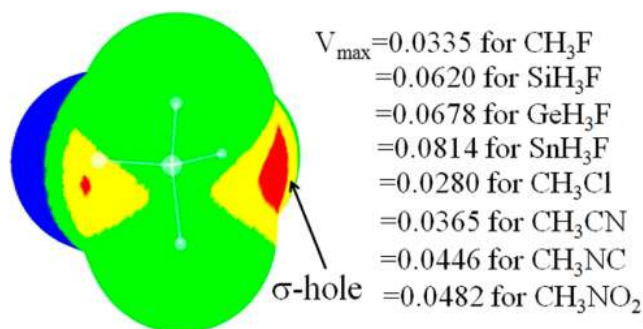
Figura 6. Estrutura geométrica representativa do complexo $\text{FH}_3\text{X}\cdots\text{HM}$.



Fonte: Retirado de Li *et al.*, (2015).

Perante o estudo realizado, os autores constataram que força da interação estava essencialmente relacionada a natureza de alguns grupos, o que ocasionou em uma interação de tetrel mais forte (interação de hidretos). Diante disso, a principal contribuição estava ligada a energia de interação total, representada pela energia eletrostática dos complexos. Sendo assim, na Figura 7 é notório o mapa MEP que exhibe a presença dos σ -holes (regiões vermelhas) nos centros da face tetraédrica de SiH_3F , com o valor máximo do σ -hole na extensão da ligação F–Si (LI *et al.*, 2015).

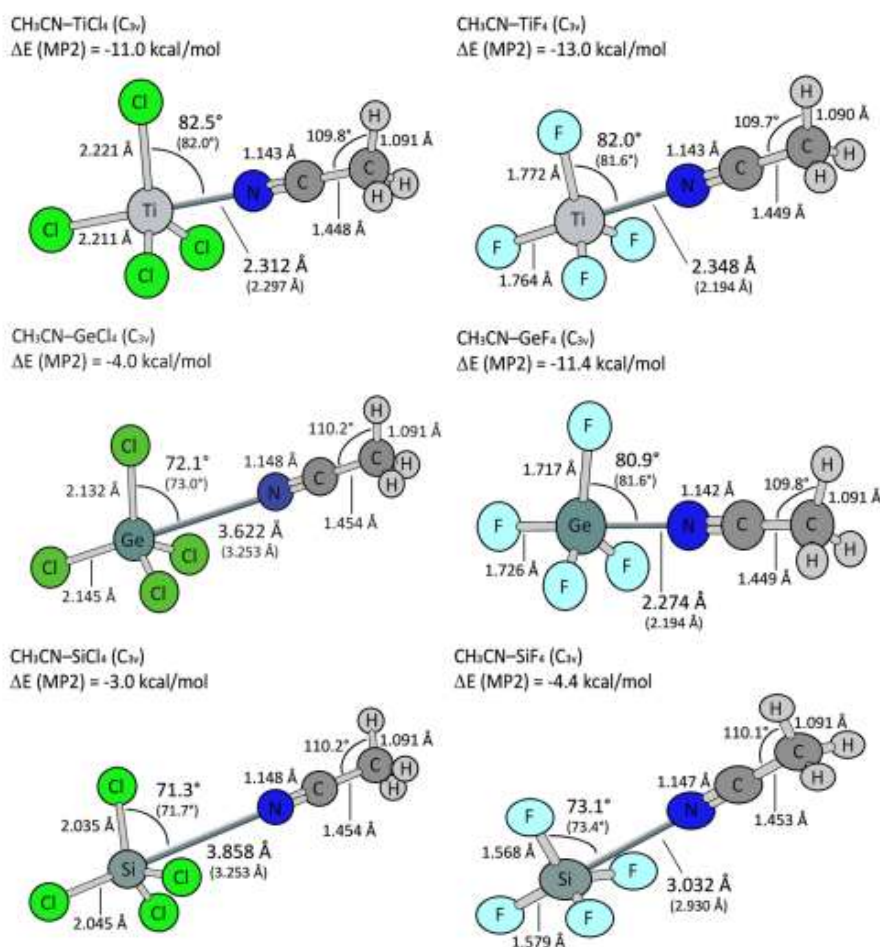
Figura 7. Os MEPs de CH_3F e SiH_3F . As faixas de cores (em eV), são vermelhas, maior que 0,04; amarelo, entre 0,04 e 0,02; verde, entre 0,02 e 0; azul, menos de 0.



Fonte: Retirado de Li *et al.*, (2015).

De acordo com o estudo citado anteriormente, as energias de dispersão e polarização são importantes para as interações de tetrel-hidreto por possuir aspectos de interações fracas e fortes. Em um extenso estudo computacional Helminiak e Colaboradores (2014), relataram aspectos relacionados com a estrutura e propriedades energéticas do tetrahaletos de acetonitrila–Grupo IV e também examinaram a reatividade do CH_3CN interagentes com as espécies: SiF_4 , SiCl_4 , GeCl_4 e TiCl_4 , e mediram espectros de infravermelho a baixa temperatura (HELMINIÁK *et al.*, 2014). Na Figura 8 é possível observar a estrutura para cada um dos complexos analisados.

Figura 8. Estruturas dos complexos com energias de ligação.



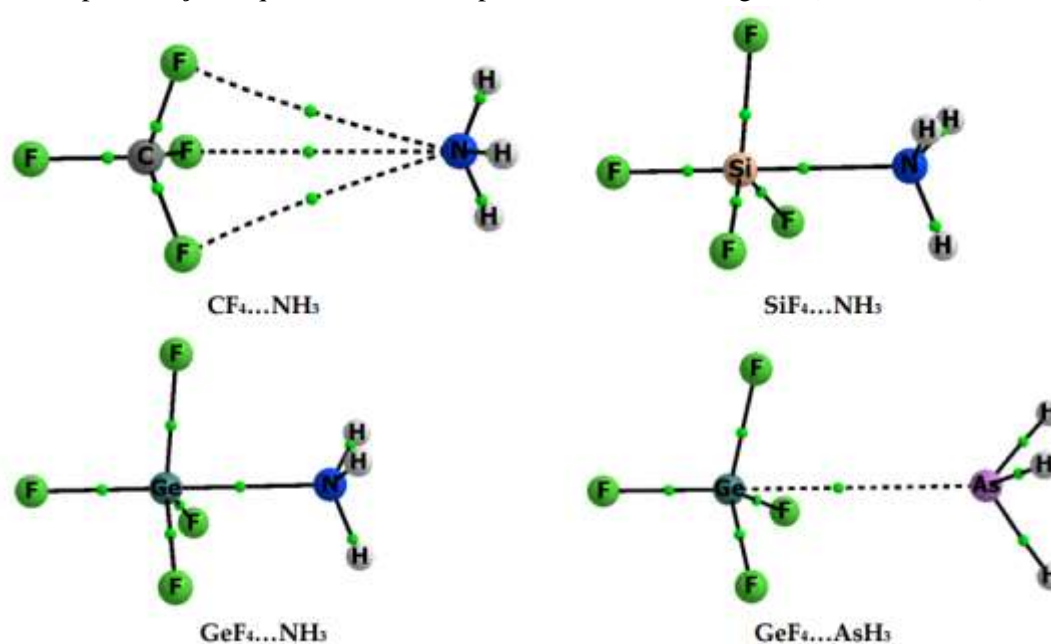
Fonte: Retirado de Helminiak *et al.*, (2014).

Diante disso, as características estruturais de alguns sistemas assemelham-se, enquanto as energias de ligação para alguns dos complexos eram maiores. Com relação ao efeito no $\text{CH}_3\text{CN}-\text{SiF}_4$, os autores observaram que o potencial era extremo e a curva tornou-se bastante plana ao longo de uma ampla faixa em meios dielétricos, e em valores ϵ mais altos, o mínimo global se deslocou cerca de 1,0 Å (HELMINIÁK *et al.*, 2014).

Segundo Grabowski (2017b), em seu estudo computacional relatou que a ligação de tetrel foi analisada por uma série de complexos ZF_4 ($Z = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) interagentes com uma ou duas bases (NH_3 ou AsH_3). Em suas observações, o autor identificou que os Z -tetraéris interagentes com as espécies de NH_3 poderiam apresentar centros de tetrel penta e hexacoordenados, realizou-se também os cálculos MP2/aug-cc-pVTZ, os quais foram apoiados pela Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) e os Orbitais de Ligação Natural (NBO) abordagens (GRABOWSKI, 2017b).

A representação esquemática dos complexos interagentes com apenas um ligante estão apresentados na Figura 9 a seguir.

Figura 9. Representação esquemática dos complexos contendo um ligante (NH_3 ou AsH_3).



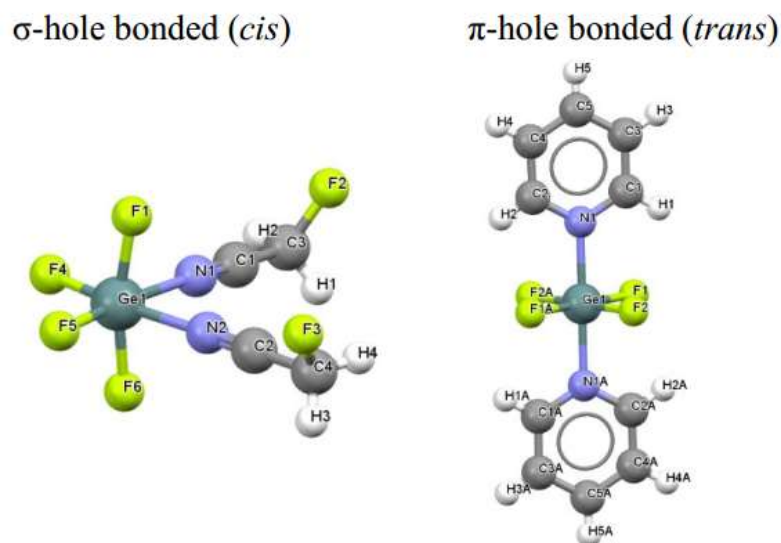
Fonte: Retirado de Grabowski, (2017b).

Os átomos de Z-tetrel dos complexos acima que foram analisados interagem através de seus σ -holes com nitrogênio da espécie NH_3 ou centros de base de Lewis de arsênio, essas interações correspondem aos caminhos de ligação Z– N/As de acordo com o Abordagem QTAIM. Diante disso, os autores realizaram a análise teórica que foi suportada pela discussão sobre estruturas cristalinas, as quais são caracterizadas pelas mesmas interações do tipo tetrel (GRABOWSKI, 2017b).

Conforme Michalczyk e Colaboradores (2019), descreveram em seu extenso estudo computacional o comportamento de complexos, sendo assim, com a finalidade de acomodar a abordagem de duas bases (NCH), em uma molécula TF_4 tetraédrica (T = Si, Ge, Sn, Pb). Com as análises, os autores observaram a ocorrência de uma distorção proveniente da estrutura octaédrica em que as duas bases estavam situadas, adotando uma forma cis e a outra de trans. Sendo assim, os autores identificaram que a geometria quadrada plana do TF_4 , estava pertinente ao arranjo trans das bases e aquele que apresentava maior energia do que sua estrutura gangorra obedeceria ao trímico cis.

Portanto, a Figura 10 exibe as estruturas de amostra, de duas das quais são ilustradas como exemplos onde ambos possuem T = Ge (MICHALCZYK *et al.*, 2019).

Figura 10. Estruturas cristalinas representativas de complexos ligados por tetrel com centros hexacoordenados onde existe átomo tetrel Ge em dois modos de ligação: cis (esquerda) e trans (direita).

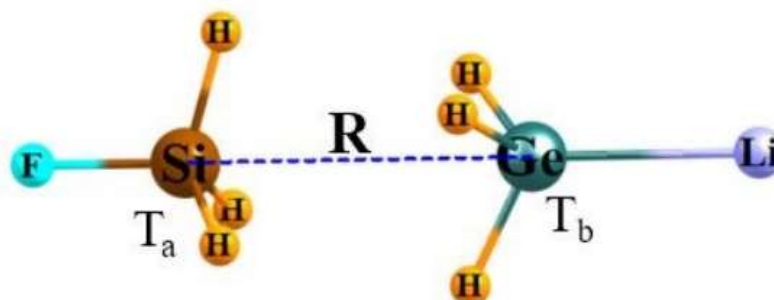


Fonte: Retirado de Michalczyk *et al.*, (2019).

Perante o exposto, os autores relataram que a geometria quadrada ofereceu um caminho desobstruído das bases para os π -holes acima e abaixo para o átomo de tetrel, ou seja, os σ -holes aproximados pelas bases no arranjo *cis* desfrutaram de uma maior energia de interação. Quando os dois efeitos são combinados, observam-se que as energias de ligação totais são mais exotérmicas para os complexos *cis* do que para os complexos *trans* (MICHALCZYK *et al.*, 2019).

Em seu trabalho Scheiner (2020), avaliou a capacidade que um átomo de tetrel tem em servir na função de doador de elétrons. Sendo assim, a molécula doadora TMH_3 continha um átomo de metal M em um átomo tetravalente de tetrel (T), onde $M = \text{Li, Na, K}$, de modo a gerar uma região parcialmente carregada negativa em T. O autor relatou que os átomos de F da molécula do ácido de Lewis (H_3FT) facilitavam a formação de um σ -hole positivo no átomo ácido T. E em destaque, a base de Lewis CLiH_3 se engajou nas ligações de tetrel ($\text{T}\cdots\text{T}$) mais fortes. A seguir na Figura 11 observa-se a estrutura representativa do complexo.

Figura 11. Estrutura representante do conjunto geral de complexos de tetrel de $\text{H}_3\text{FSi}\cdots\text{GeLiH}_3$.

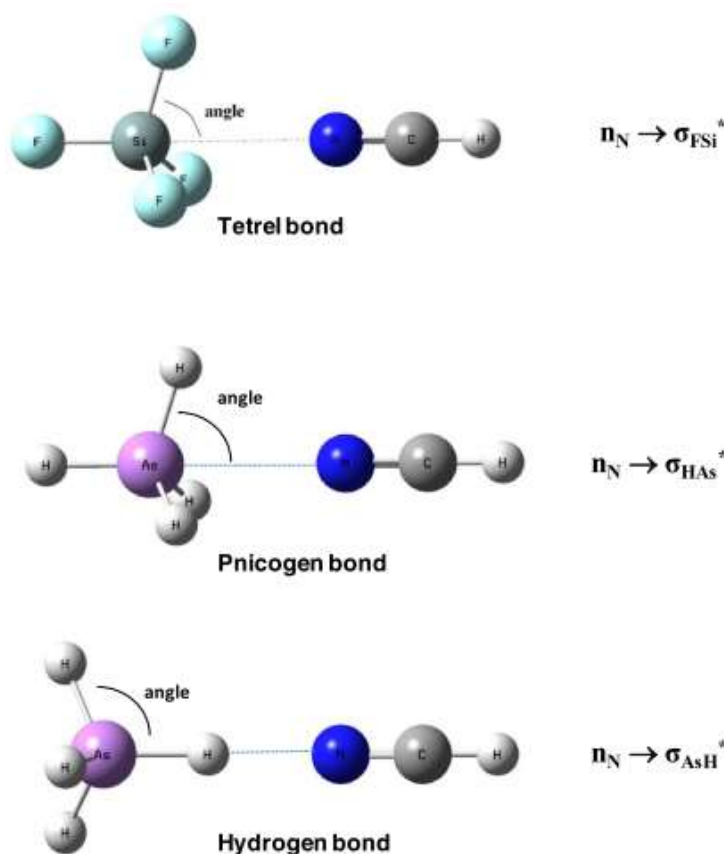


Fonte: Retirado de Scheiner, (2020).

Por outro lado, o autor observou uma intensa dependência da energia de interação no tamanho do átomo de tetrel ácido, crescendo rapidamente na ordem $C < Si < Ge < Sn < Pb$, onde as energias de interação se correlacionavam com i) o carga total transferida, ii) o trecho da ligação covalente (T-F) e por fim, iii) o produto da extremos nos potenciais eletrostáticos. A carga a ser transferida ocasionou aspectos interessantes nas quatro ligações covalentes da molécula da base de Lewis (SCHEINER, 2020).

De acordo com Grabowski (2019), a ligação de halogênio é considerada um exemplo da interação de tetrel que revela características que ocorrem também para a ligação de hidrogênio. A literatura tem reportado que outras interações muitas vezes são classificadas como ligações σ -hole ou ligações π -hole, por possuir características típicas da interação. As interações de pnictogênios tetraédricos e centros de tetrel com bases de Lewis são analisadas em seu estudo. Alguns estudos que foram publicados anteriormente rotulavam como ligações de pnictogênio eram assistidas por cargas e classificadas como ligações σ -hole. Os últimos estudos estão rotulando como ligações de tetrel que também são classificadas como interações entre o σ -hole e uma região rica em elétrons (GRABOWSKI, 2019). Na Figura 12 é possível observar o representativo dos exemplos das interações.

Figura 12. Exemplos de complexos mais importantes (tetrel, pnictogênio e ligações de hidrogênio).

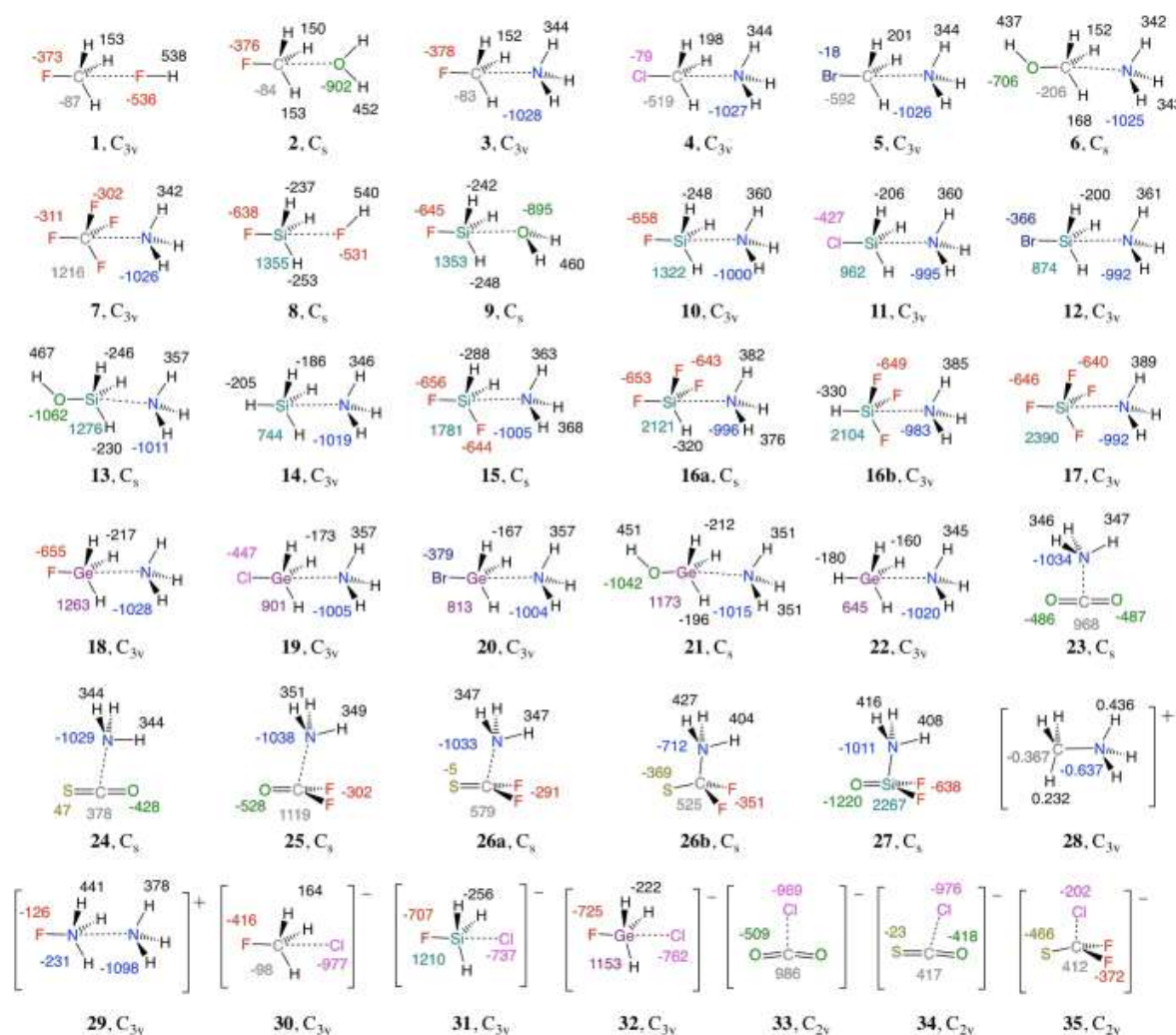


Fonte: Retirado de Grabowski, (2019).

Diante disso, o autor relatou que ambas as interações são comparadas com a ligação de hidrogênio. No caso da ligação de hidrogênio, os tipos de interações que foram analisadas são as interações: $A-H\cdots B$, $A-H\cdots\pi$ e $A-H\cdots\sigma$, os quais ainda são objetos de discussão em diferentes estudos (GRABOWSKI, 2019).

De acordo com Sethio *et al.*, (2018), em seu extenso estudo computacional com um conjunto de 35 complexos representativos de tetrel neutros e carregados, foram analisados com o intuito de encontrar aspectos que poderiam influenciar na força da ligação de tetrel. No presente estudo, os autores observaram complexos com ligação simples e ligação dupla. Em destaque, pela primeira vez, introduziram uma medida intrínseca correlacionada com a força de ligação para ligação de tetrel. A Figura 13 apresenta a esquematização dos complexos avaliados.

Figura 13. Representação esquemática dos complexos 1-35 com cargas atômicas da análise natural populacional calculada no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.



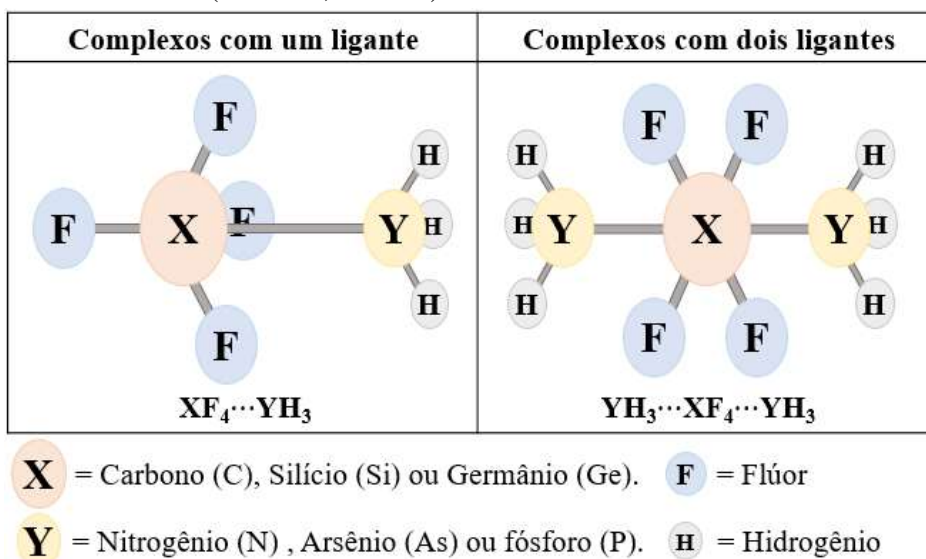
Fonte: Retirado de Sethio *et al.*, (2018).

De acordo com esse estudo, observaram-se que a força das ligações de tetrel é afetada por vários fatores, a exemplo de: magnitude do σ -hole no átomo de tetrel, a carga positiva no hidrogênio periférico do tetrel-doador, o potencial eletrostático negativo no par isolado do tetrel-aceitador, o troca-repulsão entre os orbitais do par isolado dos átomos do doador de tetrel, heteroátomo do tetrel-aceitador e a estabilização provocada pela deslocalização de elétrons. Então, os autores concluíram que a ligação de tetrel pode ser fortalecida pela substituição dos ligantes por substituintes que retiram elétrons e por doadores de tetrel com carga positiva ou aceitadores de tetrel com carga negativa (SETHIO *et al.*, 2018).

3.2.1 Descrição dos sistemas – complexos com um e dois ligantes

A análise das ligações químicas em diferentes complexos serão apresentadas. Os complexos aqui analisados foram: tetrafluoretos isolados e tetrafluoretos de Carbono, Silício e Germânio interagentes com um ou dois ligantes de NH_3 , PH_3 e AsH_3 . No caso dos tetrafluoretos isolados foram analisadas as seguintes ligações: $\text{C}\cdots\text{F}$, $\text{Ge}\cdots\text{F}$ e $\text{Si}\cdots\text{F}$. A Figura 14 esquematiza o representativo dos complexos interagentes com uma e duas bases de Lewis.

Figura 14. Representação esquemática dos Complexos estudados, onde tem-se o ácido de Lewis ($\text{XF}_4 = \text{C, Si, Ge}$) e a base de Lewis ($\text{YH}_3 = \text{N, As ou P}$).



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

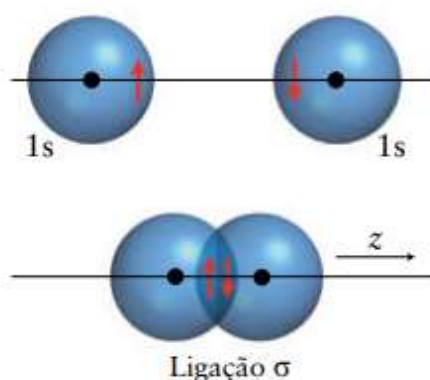
3.3 Teoria da ligação de valência

A Teoria da Ligação de Valência (TLV) tem suas origens no artigo de Gilbert Newton Lewis (LEWIS, 1916). Em seu modelo das ligações covalentes, sugere que cada par de elétrons

ligantes estejam situado entre dois átomos ligados (modelo de elétrons localizados). Essa teoria faz descrição da ligação covalente em termos de orbitais atômicos (ATKINS *et al.*, 2018). Após a evolução da mecânica quântica, Heitler e London aplicaram novas ideias para o problema da formação de moléculas e valência química. Em seus estudos, avaliaram o comportamento da molécula H_2 , o que levou a vários estudiosos da época aplicarem as mesmas ideias para outros sistemas moleculares (HETTEMA, 2000).

Idealizada por Walter Heitler, Fritz London, John Slater e Linus Pauling no final da década de 1920, a TLV é considerada um modelo quantomecânico de distribuição de elétrons pelas ligações que vai além da teoria de Lewis e do modelo VSEPR. A partir disso, a TLV supõe que, quando ocorre a interação entre dois átomos de hidrogênio, os orbitais atômicos se fundem. A distribuição de elétrons resultante apresentam densidade eletrônica acumulada entre os núcleos que é denominado de “**ligação σ** ” (ligação sigma) (ATKINS *et al.*, 2018). Na Figura 15 está representada a ligação entre dois átomos de hidrogênio.

Figura 15. Representação da ligação de dois átomos de hidrogênio formando a ligação σ .



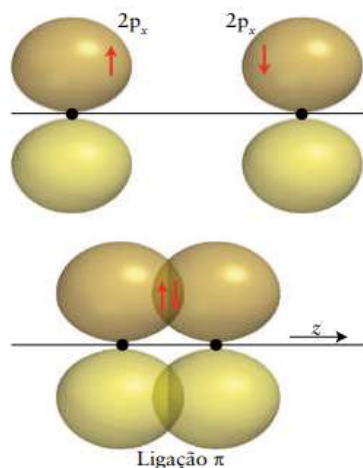
Fonte: Retirado de Atkins *et al.*, (2018).

A fusão de dois orbitais atômicos é caracterizada como **superposição de orbitais**. É importante ressaltar que, quanto maior for a superposição dos orbitais, mais forte será a ligação (ATKINS *et al.*, 2018). Para a TLV, na interação entre dois átomos ao formar uma ligação covalente (um orbital atômico de um átomo irá se sobrepor ao orbital atômico do outro átomo). Conseqüentemente, o par de elétrons que se associa à ligação covalente é compartilhado entre os dois átomos na região onde os orbitais estão se sobrepondo. Contudo, os átomos na molécula ocupam uma posição em que haja um máximo de sobreposição entre os orbitais (SERBIM, 2009).

Por outro lado, quando dois dos orbitais 2p de cada átomo ($2p_x$ e $2p_y$) são perpendiculares ao eixo internuclear, cada um deles possuem um elétron desemparelhado.

Quando um elétron de cada orbital p de um átomo de N, se emparelham, seus orbitais se sobrepõem lateralmente. Esse tipo de superposição é denominado de “*ligação π* ” (ATKINS *et al.*, 2018). Na figura 16 está presente a representação da ligação entre dois átomos de nitrogênio.

Figura 16. Representação da ligação de dois átomos de Nitrogênio formando a ligação π .



Fonte: Retirado de Atkins *et al.*, (2018).

Apesar dessa forma complicada da ligação, com dois lóbulos, ela é ocupada por um par de elétrons e conta como uma única ligação. Diante disso, os conceitos e a linguagem em que a TLV se baseia é utilizada em toda a química. Contudo, a posição de um elétron em um átomo não pode ser descrita de maneira precisa, mas podendo ser descrita em termos da probabilidade de encontrá-lo em algum lugar do espaço definido pelo orbital (levando em conta a natureza ondulatória dos elétrons) (ATKINS *et al.*, 2018). Essa teoria usa aspectos correlacionados com: ressonância, sobreposição covalente-iônica, sobreposição orbital atômico e hibridização para descrever os aspectos relacionados às ligações químicas. Com o passar dos anos, observou-se que o alicerce da TLV delinea a ligação química interligada com o emparelhamento dos spins dos elétrons nos orbitais de valência dos átomos (MOURA JR, 2013).

Perante isso, quando correlacionada com a química computacional a TLV objetiva a construção da função de onda de uma maneira que todas as ligações são retratadas em termo de emparelhamento de spins (MCWEENY, 2001), o que serviu como base para inserção das análises de covalência e ionicidade na ligação química (PAULING, 1931). A TLV foi a primeira baseada na mecânica quântica que descreveu a ligação química e considerou os conceitos de Lewis como uma maneira de expressar a função de onda (SERBIM, 2009). Nessa teoria, o princípio básico é que a função de onda permite ter orbitais diferentes para estruturas de ligação de valência diferentes (HIBERTY *et al.*, 1994).

Em seu trabalho Hiberty *et al.*, (1994), relataram que na teoria de ligação de valência (TLV), talvez pudesse ser descrita como uma combinação do método Coulson-Fisher e técnicas usadas em cálculos iniciais (WEINBAUM, 1933). Por outro lado, os últimos cálculos são caracterizados por usarem escalas de diferentes orbitais para diferentes estruturas. Na TLV em si, não é possível usar orbitais em escala direta, porém pode ocorrer combinações lineares de orbitais atômicos. Sendo assim, qualquer combinação desejada de orbitais é restrita ou permitida a um centro para cobrir mais de um orbital (HIBERTY *et al.*, 1994).

Na TLV, a partir de uma combinação linear de determinantes de Slater é possível construir a função de onda do sistema de interesse para descrever todas as ligações possíveis em termos de emparelhamento de spin (MOURA JR, 2013). Além do conceito de sobreposição de orbitais, a TLV também usa conceitos de: hibridização de orbitais, estruturas eletrônicas relevantes, estruturas de ressonância para representar combinações específicas de orbitais atômicos (SERBIM, 2009). Diante disso, o interesse em particular na TLV é essencialmente localizada e tem relação direta com as estruturas de Lewis. É importante ressaltar, que a TLV fornece uma função de onda baseada em orbitais atômicos que são por definição, Orbitais localizados (MOURA JR, 2013).

Na prática, os orbitais localizados conservam o esquema de superposição covalente-iônico, pois o orbital localizado é uma representação da ligação química pelo emparelhamento de spin (MOURA JR, 2013). Embora os orbitais localizados oriundos de uma transformação unitária de orbitais moleculares canônicos não seja denominada uma função de onda da TLV, tais orbitais localizados podem simular as estruturas de Lewis (HIBERTY, 2008). Ou seja, a superposição de estruturas consideradas covalente-iônica podem ser quantificadas através da polarização de cargas de orbital localizado (SHAIK *et al.*, 2005). Dada a sua simplicidade, a TLV tornou-se a teoria padrão para descrever a ligação química, bem como algumas propriedades químicas e a estruturas de sistemas moleculares de interesse (SERBIM, 2009).

3.4 Teoria do orbital molecular usando LMO's

A teoria dos orbitais moleculares (TOM), idealizada no fim da década de 1920 por Robert Mulliken, Friedrich Hund, John Slater e John Lennard-Jones, comprovou ser a melhor teoria para a descrição das ligações químicas, pois resolve todas as deficiências da teoria de Lewis. Na TOM, os elétrons são caracterizados por funções de ondas chamadas de *orbitais moleculares*, os quais espalham-se por toda a molécula. Deste modo, no modelo de Lewis e no modelo da ligação de valência os elétrons se encontravam localizados em átomos ou entre pares

de átomos, na teoria dos orbitais moleculares é evidente que todos os elétrons de valência estão deslocalizados por toda a molécula (ATKINS *et al.*, 2018).

Na TOM, os orbitais moleculares são construídos a partir de uma combinação de orbitais atômicos pertencentes à camada de valência dos átomos da molécula. Pode-se usar como exemplo, um orbital molecular de H₂ é:

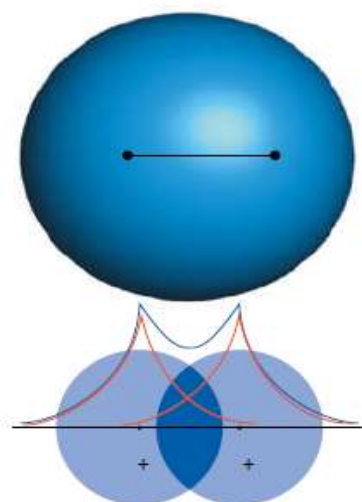
$$\Psi = \Psi A_{1s} + \Psi B_{1s} \quad (1)$$

Em que ΨA_{1s} é um orbital 1s centrado em um átomo (A) e ΨB_{1s} é um orbital 1s centrado em outro átomo (B), presente em uma interação A···B.

O termo usado para adicionar funções de onda é “*formar uma combinação linear*”, e o orbital molecular da Equação 1 é chamado de combinação linear de orbitais atômicos (do inglês, linear combination of atomic orbitals - LCAO) (HUHEEY & KEITER, 1997). Sendo assim, qualquer orbital molecular formado a partir da combinação linear de orbitais atômicos é denominado de LCAO-MO (MYERS & MAHAN, 1995).

Como acontece com os orbitais atômicos, o orbital molecular representado pela Equação 1 é considerado uma função matemática bem definida e pode ser determinada em qualquer ponto do espaço e desenhada nas três dimensões. Antes do orbital molecular se formar, os dois orbitais atômicos são caracterizados como ondas centradas em núcleos diferentes. Sendo assim, depois que o orbital molecular é formado, observa-se que as ondas interferem uma na outra, aumentando a amplitude total da função de onda (ATKINS *et al.*, 2018). A seguir na Figura 17 está descrita a representação da sobreposição de orbitais 1s.

Figura 17. Representação da sobreposição de dois orbitais 1s



Fonte: Retirado de Atkins *et al.*, (2018).

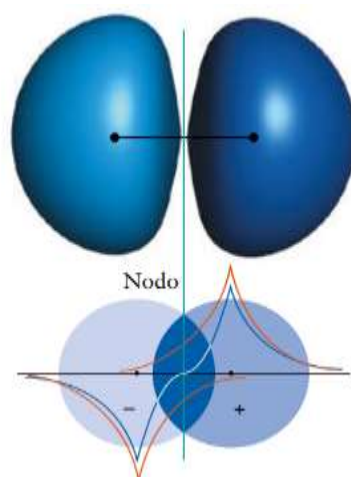
Diante do exposto, observam-se que quando dois orbitais 1s se sobrepõem na mesma região do espaço, as funções de onda tendem a possuir o mesmo sinal naquela região. Neste caso, as linhas em cores vermelhas interferem construtivamente e dão origem a uma região com maior amplitude entre os dois núcleos. No caso do hidrogênio molecular, os LCAO-MOs são formados a partir da combinação linear de dois orbitais atômicos, em consequência, dois orbitais moleculares são gerados (ATKINS *et al.*, 2018).

Em tal caso, o segundo orbital molecular tem a forma de:

$$\Psi = \Psi A_{1s} - \Psi B_{1s} \quad (2)$$

Segundo a TOM, no recobrimento dos orbitais 1s de dois átomos de hidrogênio ocasionam na formação de dois orbitais moleculares, ou seja, um desses orbitais é considerado ligante e o outro antiligante. Em destaque, o sinal negativo indica que a amplitude ΨB_{1s} se subtrai da amplitude ΨA_{1s} , quando eles se sobrepõem é que existe uma superfície nodal nos pontos em que os orbitais atômicos se anulam. No caso da molécula de hidrogênio, a superfície nodal é um plano equidistante presentes nos dois núcleos (CHANG, 2009.; ATKINS *et al.*, 2018). A combinação de orbitais atômicos que apresentam energia total maior do que aquela dos orbitais atômicos originais, como na Equação 2, é denominada de **orbital antiligante**. A seguir na figura 18 está representado orbitais moleculares sobrepostos com funções de onda com sinais diferentes.

Figura 18. Representação de orbitais sobrepostos com funções de onda com sinais opostos.



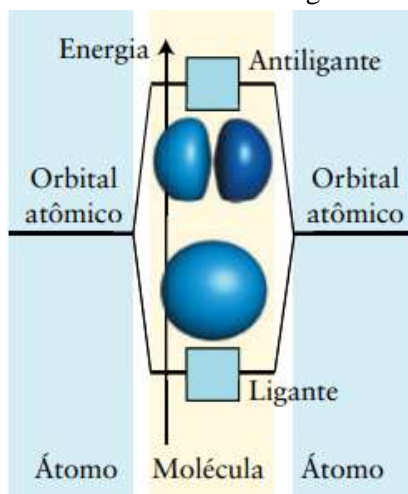
Fonte: Retirado de Atkins *et al.*, (2018).

Diante desse contexto, quando dois orbitais 1s se sobrepõem na mesma região do espaço as funções de onda têm sinais opostos, onde ocorre interferência destrutivamente (linhas vermelha e laranja) e geram uma região com menor amplitude e um nodo entre os dois núcleos

(linha vertical azul) (ATKINS *et al.*, 2018). No orbital molecular ligante, existe um aumento da densidade eletrônica na parte internuclear, o qual atuará como uma espécie de “cola”, carregada negativamente, essa espécie de cola irá manter os núcleos juntos (carregados positivamente). Por outro lado, nos orbitais antiligantes, apresentam um plano nodal entre os núcleos pela qual a densidade eletrônica é considerada zero (CHANG & GOLDSBY, 2013).

De acordo com Atkins *et al.*, (2018), o acréscimo de energia de um orbital antiligante em relação aos orbitais atômicos é aproximadamente igual ou maior do que a energia do orbital ligante correspondente. Neste sentido, as energias relativas dos orbitais atômicos originais e dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes são comumente representadas na configuração de diagramas de níveis de energia (CHANG & GOLDSBY, 2013), como o exemplo da Figura 19.

Figura 19. Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes.



Fonte: Retirado de Atkins *et al.*, (2018).

Uma vez conhecidos, os orbitais moleculares de um determinado sistema molecular, a ideia seria obter um conjunto de orbitais que fossem insensíveis a mudanças estruturais de uma parte da molécula, os quais são chamados de orbitais moleculares localizados (LMO's) (STEWART, 1996). Perante isso, a ideia inicial seria utilizar esse tipo de orbital para sistematizar as correções da correlação eletrônica em sistemas moleculares de interesse que tendem a ser mais complexos. No entanto, o caso é que a imposição, através de condições de contorno, de máxima insensibilidade, iria resultar em orbitais localizados em regiões tanto de valência como também de pares de elétrons isolados (MOURA JR, 2013.; MOURA JR *et al.*, 2020).

Nessa situação, os LMO's são obtidos a partir de orbitais moleculares canônicos (OMC's), os quais são deslocalizados por toda a molécula e são obtidos através de um cálculo Hartree-Fock ou DFT. A descrição desse método de obtenção, aplica-se aos orbitais de mais alta energia, os quais apresentam alta amplitude nas contribuições de vários átomos. Com relação aos orbitais com mais baixa energia, apresentam contribuições para os orbitais moleculares mais localizados nos átomos. Em destaque, a consequência dessa deslocalização dos OMC's indicam que os pares de elétrons estão associados às ligações químicas em sistemas moleculares de interesse (MOURA JR, 2013.; MOURA JR *et al.*, 2020).

Nesse contexto, os orbitais moleculares localizados estão de acordo com o modelo de Lewis para as ligações químicas, ou seja, após um procedimento de localização que tem como base a criação de novos orbitais, os quais são provenientes de uma combinação linear dos OMC's, em que a ortonormalidade dos novos orbitais moleculares e a energia total do sistema serão conservadas (PIELA, 2007). A maneira pela qual os OMC's, pares isolados e de caroços são localizados é considerada arbitrária, tornam a obtenção de orbitais associados com ligações químicas (MOURA JR, 2013). Entretanto, a literatura tem reportado diferentes métodos de localização que fornecem o mesmo resultado qualitativo e, em outros casos, observam-se que podem ser quantitativo (KLEIER, 1974).

Portanto, os métodos reportados na literatura de localização são separados em duas classes: a primeira delas está atrelada no método de localização que se impõe, onde os orbitais moleculares serão localizados (externa) e o outro método de localização impõe condições gerais que induzem a localização espontânea de orbitais (interna). Dessa maneira, pode-se dizer que na externa, se constrói de maneira arbitrária um conjunto de orbitais de ligação (pares isolados e de caroço), ou seja, os orbitais são projetados usando um operador de projeção chamado de conjunto de orbitais canônicos (MOURA JR, 2013.; MOURA JR *et al.*, 2020).

3.5 Teoria do funcional da densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, DFT - *Density Functional Theory*) é considerada uma ferramenta muito importante em estudos computacionais que envolvem as análises de propriedades químicas e físicas de sistemas moleculares. Nesse contexto, a DFT surgiu como um método versátil que propõe resolver a equação de Schrödinger com base na densidade eletrônica $\rho(r)$, que é descrita como a distribuição da carga em uma molécula, o qual é considerada um “*observável*” mecânico-quântico, possibilitando uma formulação conceitual

mais compreensível em termos de química descritiva (MORGON & CUSTÓDIO, 1995.; CAPELLE, 2006).

Na área da química teórica e computacional, existem muitos estudos que descrevem a análise de ligações químicas (MORGON, 2001), os quais são realizados através de métodos baseados na Mecânica Quântica (dentre eles, pode-se destacar os métodos *ab initio*, semiempírico e DFT). É notório que esses métodos computacionais de análise de ligações químicas são utilizados para avaliar possíveis interações em sistemas moleculares de diferentes tipos e tamanhos, dos quais, alguns métodos são capazes de analisar sistemas moleculares grandes, mas para isso depende de computadores sofisticados. Para realizar o procedimento computacional deste método são usadas equações básicas, essas equações são enumeradas a seguir como 3 e 4. Na DFT, a energia total é descrita em função da densidade eletrônica, de onde também são extraídas as propriedades moleculares (MORGON & CUSTÓDIO, 1995).

Assim, a função de onda de um sistema polieletrônico pode ser descrita, em uma primeira aproximação, como um único determinante de Slater envolvendo orbitais moleculares, Eq. (3), descritos como combinações lineares (com coeficientes $C_{i\mu}$) de orbitais atômicos ϕ_μ .

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (3)$$

Tais orbitais moleculares podem ser, então, utilizados para gerar a densidade de probabilidade eletrônica do sistema, descrita na forma de:

$$\rho(r) = \sum |\Psi_i(r)|^2 \quad (4)$$

Nas Eq. (3) e (4), o índice i se refere ao i -ésimo orbital molecular descrito como expansão do μ -ésimo orbital atômico. Tais orbitais atômicos são geralmente descritos como somatórias de funções de Gaussian ou de Slater, as chamadas funções de base (JENSEN, 2006). Quando as funções Gaussianas são usadas, comumente são aplicadas, gerando o que chamam de contrações, que basicamente significa que um orbital atômico será representado por uma somatória de funções Gaussianas (chamadas de primitivas gaussianas), escritas na forma:

$$\phi_{\mu} = \sum_{\kappa} c_{\mu\kappa} \varphi_{\kappa} \quad (5)$$

Em que κ se refere ao número de contrações (ou funções gaussianas) que representará o orbital atômico ϕ_{μ} . Os coeficientes $c_{\mu\kappa}$, bem como os expoentes das φ_{κ} , são os dados que compõem as diferentes funções de bases comumente usadas nos cálculos de química quântica, tais como

as bases de Pople 6-311G (KRISHNAN *et al.*, 1980) ou de Dunning aug-cc-PVTZ (DUNNING, 1989). Por sua vez, os coeficientes $C_{i\mu}$ são os valores que se quer obter quando se efetua um cálculo, por exemplo, no programa GAMESS. São esses valores (e outros dados) que o ChemBOS lê nos arquivos de saída dos cálculos do GAMES para fazer as análises de recobrimento. Também são esses, e outros dados, que são exportados pelo GAMESS para efetuar as análises QTAIM.

Na DFT é possível utilizar a vantagem de que a energia de correlação pode ser incluída de forma direta nos cálculos computacionais (LEVINE, 1991). Ou seja, para um sistema deve-se escolher o potencial externo o qual é inserido na equação de Schrödinger, em seguida, aplica-se esta equação para a função de onda Ψ e então se calcula o valor esperado dos observáveis com esta função de onda. Dentre os observáveis, um deles é a densidade de carga ou densidade de partículas (RESNICK & EISBERG, 1979). De certa forma, a ideia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita como uma função da densidade de probabilidade eletrônica, (ρ) (RESNICK & EISBERG, 1979.; KOCH & HOLTHAUSEN, 2015).

Diante disso, a densidade eletrônica é entendida como uma grandeza que tem dependência somente com as três coordenadas de uma determinada região. Por exemplo, para um sistema molecular com diversos elétrons, $\rho(\mathbf{r})$ é denotado como a densidade eletrônica total a uma distância r (CAPELLE, 2002). A energia (E) é vista como um funcional da densidade eletrônica, denotada por $E[\rho]$, onde para uma dada função $\rho(\mathbf{r})$ existe um único valor de energia $E[\rho]$. Sendo assim, quando $E[\rho]$ é conhecido, pode-se trocar o problema de determinar a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental em um dado potencial externo pela minimização do funcional $E[\rho]$ (TIAGO, 2015).

Os cálculos da DFT são denominados *ab initio* (significa de primeiros princípios), pois não utilizam parâmetros experimentais, nem empíricos e têm amplo impacto na ciência dos materiais por apresentar um custo computacional praticável. No entanto, os primeiros modelos da DFT encontraram uso generalizado, de tal maneira, que apresentaram erros grandes em cálculos e o fracasso das teorias em serem rigorosamente fundamentados, acabou causando pouco impacto na química. Com o passar do tempo, este fato mudou completamente quando Hohenberg e Kohn (1964) provaram dois teoremas para estabelecer a DFT como uma legítima metodologia da química quântica (CRAMER, 2004). A partir disso, cada um dos teoremas será apresentado de forma abreviada.

A DFT está baseada em dois teoremas (HOHENBERG & KOHN, 1964), o primeiro teorema o potencial de Hohenberg e Kohn estabelece que o potencial externo é visto como um

funcional único de $\rho(\mathbf{r})$, além de ser considerada uma constante aditiva, ou seja, a densidade eletrônica de um determinado sistema molecular determina o potencial externo e assim o número de elétrons. Por outro lado, o segundo teorema estabelece que, quando ocorre qualquer aproximação da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, de tal maneira que $\rho(\mathbf{r})$ seja maior que zero, a energia total do sistema em análise sempre será maior ou igual a energia exata do sistema (MORGON & COUTINHO, 2007). Portanto, estes teoremas estabelecem uma conexão direta entre a densidade eletrônica do estado fundamental e a função de onda (SUÁREZ, 2015).

3.6 Funcionais da densidade

Na década de 60, Hohenberg e Kohn provaram que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental correspondente a um sistema, onde poderiam ser determinadas simplesmente através da densidade eletrônica (ATKINS & FRIEDMAN, 2005). Posteriormente, Kohn e Sham alteraram o método e ampliaram com uma série de equações de densidade alto-consistentes, as quais são resolvidas para um conjunto de orbitais e definem com perfeição o sistema molecular real (BURKE, 2012). Partindo dessas premissas, a escolha do funcional de troca-correlação é considerado um fator definitivo para a precisão da DFT e um dos aspectos mais importantes dessa teoria é que, com as aproximações mais simples para um funcional pode fornecer resultados precisos e interessantes (LEWARS, 2016).

Sabendo disso, observa-se que a maior fonte de erro em DFT relatada na literatura está atrelada efetivamente à natureza aproximada da energia de troca e de correlação. Por essa razão, inúmeros esquemas foram desenvolvidos na busca por funcionais mais precisos para aplicação em áreas específicas (ATKINS & FRIEDMAN, 2005). A seguir, observa-se os funcionais baseados brevemente, em ordem de sofisticação crescente, a exemplo de: Aproximação da Densidade Local (LDA), Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA), Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA), Aproximação de Expansão de Gradiente (GEA), meta-GGA (MGGA), Métodos de Conexão Híbridos GGA ou adiabáticos (métodos ACM), Métodos Híbridos meta-GGA ou híbridos MGGA) e totalmente não local (LEWARS, 2016).

Diante disso, o funcional ω -B97X-D foi aplicado para desenvolvimento dessa pesquisa em questão, é considerado um híbrido, que foi desenvolvido por Chai & Head-Gordon em 2008, esse funcional inclui um modelo de dispersão empírica em sua formulação (átomo-átomo). O funcional determina resultados com precisão satisfatória para cálculos de interações termoquímicas, cinéticas e não-covalentes (CHAI & HEAD-GORDON, 2008).

Na Figura 20 é possível observar os funcionais mais utilizados na DFT, os quais estão representados como uma sopa de letras. Dessa forma, é importante destacar que, quanto maior for o nome, mais se têm trabalhos publicados na literatura com este funcional.

Figura 20. Funcionais mais utilizados na DFT.



Fonte: Retirado de Burke, (2012).

Sendo assim, a literatura reporta que os funcionais podem ser classificados em três grupos principais: funcionais locais, funcionais dependentes do gradiente e funcionais não locais (LEWARS, 2016).

3.6.1 Funcionais locais (LDA e LSDA)

A Aproximação da Densidade Local (do inglês: *Local Density Approximation – LDA*), cuja representação do potencial de troca-correlação é considerada local, presume-se que a densidade local pode ser abordada como um gás de elétron uniforme, ou seja, a densidade varia lentamente (JENSEN, 2007). Este modelo é aprovado proeminente na DFT já que é possível conhecer a forma dos funcionais de troca-correlação com uma precisão elevada (MORGON & CUSTODIO, 1995). Neste sentido, os aportes de troca e correlação do funcional são dependentes exclusivamente da densidade eletrônica do sistema e supõe-se que $\rho(r)$ varia suavemente nas proximidades de r (VOSKO *et al.*, 1980).

Dessa forma, pode-se expressar a equação de um funcional LDA a partir de:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (6)$$

Diante do exposto, o ε_{xc} é caracterizado como a densidade de energia de troca e correlação. Vale ressaltar que, como o funcional é local, observam-se a vinculação da densidade em \vec{r} e não em outro ponto considerado arbitrário (GOMES, 2020). Na literatura científica, a maioria dos autores intitulam os funcionais como “xc” (X corresponde a troca (exchange) e o C corresponde a correlação (correlation)), além disso, observa-se que são expressos pelas letras iniciais dos nomes dos autores. Sendo assim, não existe uma regra exclusiva para nomeação dos funcionais. Fazendo considerações a LDA, pode-se dizer que trata-se apenas de sistemas de camada fechada, ou seja, um sistema onde todos os elétrons estão emparelhados (ABREU, 2004).

Além da LDA, existe a Aproximação da Densidade de Spin Local (do inglês: **Local Spin-Density Approximation–LSDA**). Nessa aproximação, leva-se em consideração a densidade eletrônica total em termos da densidade eletrônica dos elétrons, os quais podem ser de spin *up* e/ou spin *down*. Um exemplo de um funcional reportado na literatura de troca e correlação dessa classe foi intitulado como “VWN” (VOSKO *et al.*, 1980). Convencionalmente, as duas aproximações diferem somente na equação (ABREU, 2004), a qual pode ser reescrita como:

$$E_{xc}^{LSDA} = [\rho\alpha, \rho\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho\alpha(\vec{r}), \rho\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (7)$$

Na DFT, a LSDA é vista como um método exato para o caso especial de um gás uniforme de elétron. Pois além da simplicidade nas suposições fundamentais, este método pode ser encontrado na literatura fornecendo resultados significantes, em destaque, são atribuídos a esse método uma precisão análoga à obtida pela mecânica ondulatória semelhantes ao método Hartree-Fock. Além de que, tem sido amplamente utilizado na comunidade científica para descrever sistemas estendidos, a exemplo de metais, onde a aproximação de uma variação branda da densidade do elétron é bastante apropriada (JENSEN, 2007).

3.6.2 Funcionais dependentes do gradiente (GGA e GEA)

Nesse âmbito, passou-se a existir a Aproximação do Gradiente Generalizado (**do inglês, Generalized Gradient Approximation - GGA**), que analisa o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$ no ponto r , bem como a densidade eletrônica neste ponto. Sendo assim, o ponto r é

referente ao ponto onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calibrada (SILVA, 2015).

Para o acréscimo do gradiente da densidade de carga no ponto analisado, temos a seguinte equação:

$$E_{xc}[\rho, (r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (8)$$

Visto que, como a densidade eletrônica de um sistema molecular não é considerada homogênea, torna-se necessário incluir curvaturas, variações da densidade eletrônica para um tratamento. A literatura reporta que uma extensão natural é inserir no funcional uma dependência correlacionada às derivadas da densidade eletrônica. Por sua vez, os funcionais GGA possuem uma certa dependência não só da densidade em um ponto, como também do gradiente da densidade, conseqüentemente, a não homogeneidade da densidade de elétrons é levada em conta (GOMES, 2020).

Os funcionais do tipo GGA são considerados bastante precisos em termos de cálculos de energia. Contudo, esses funcionais falham nos cálculos usados para analisar forças fracas. Atualmente, os trabalhos reportados na literatura tentam descrever de forma mais competente o desempenho de um determinado sistema molecular de interesse. Um exemplo de funcional que pode ser citado, foi proposto por Lima & Caldas (2005), o qual descrevia as interações de Van Der Waals, mas que necessitava de incremento para análises em estruturas eletrônicas (SILVA, 2009).

O funcional que é denominado de aproximação de expansão do gradiente (do inglês, *Gradient Expansion Approximation* – GEA), se sobrepõe à sistemas onde a densidade eletrônica não é uniforme. Em destaque, observa-se que quando é aplicado a sistemas reais, a GEA não fornece resultados aceitáveis pelo avanço na aproximação. Sendo que, todos os resultados fornecidos eram valores piores do que os obtidos com a LDA. Tais resultados estavam associados essencialmente com a perda do significado físico presente nos funcionais GEA e que também existia nos funcionais do tipo, LDA (ABREU, 2004).

3.6.3 Funcionais não locais (híbridos DFT e meta-GGA)

Com a finalidade de alcançar maior exatidão nos resultados, a literatura reporta que foi necessário realizar trabalhos computacionais mais pesados, sendo assim, utilizou-se bases e funcionais híbridos, os quais foram estabelecidos para incluir soluções com aspectos mais

exatos das equações de Hartree-Fock (HIMMETOGLU *et al.*, 2014). Ou seja, para apresentar uma máxima precisão química, foi recomendado a inclusão da energia de troca exata no funcional (BECKE, 1993). Com isso, combinaram-se a energia de troca, a qual foi calculada a partir das orbitais de Kohn-Sham, com a energia de troca e correlação obtida da GGA, considerada bem simples (ALMEIDA, 2005).

Logo, a forma deste funcional híbrido será a partir da seguinte equação:

$$E_{xc}^{h\u00edbrido} = a(E_x - E_x^{GGA}) + E_{xc}^{GGA} \quad (9)$$

Na literatura cient\u00edfica, os funcionais meta-GGA apresentaram melhor desempenho do que os funcionais do tipo, LDAs e GGAs (SANTRA, 2010.; ZHAO & TRUHLAR, 2005). Posteriormente, ocorreu a combina\u00e7\u00e3o entre os funcionais de troca e os de correla\u00e7\u00e3o, formando os denominados *funcionais h\u00edbridos*. Os funcionais h\u00edbridos empregavam o termo de troca exata do m\u00e9todo de HF com os funcionais de troca-correla\u00e7\u00e3o GGA (BATISTA, 2016). Al\u00e9m disso, esses funcionais descrevem bem determinadas propriedades em sistemas moleculares de interesse, a exemplo de: geometrias de equil\u00edbrio (CRAMER, 2002), frequ\u00eancias vibracionais (TIRADO-RIVES & JORGENSEN, 2008) e potenciais de ioniza\u00e7\u00e3o (BECKE, 1993), entre outras.

Dentre os diferentes tipos de funcionais h\u00edbridos, o funcional B3LYP \u00e9 considerado o mais popular (BECKE, 1993.; STEPHENS *et al.*, 1994). Nesse funcional, observa-se que \u00e9 poss\u00edvel inclui 3 par\u00e2metros emp\u00edricos (a1, a2, a3) com o intuito de controlar a mistura entre o funcional de troca exato do m\u00e9todo HF com os funcionais de troca e correla\u00e7\u00e3o GGA (SANTRA, 2010).

A express\u00e3o do funcional ser\u00e1 apresentada na equa\u00e7\u00e3o 10.

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_1(E_{xc}^{HF} - E_x^{LDA}) + a_2\Delta E_x^{GGA} + a_3\Delta E_c^{GGA} \quad (10)$$

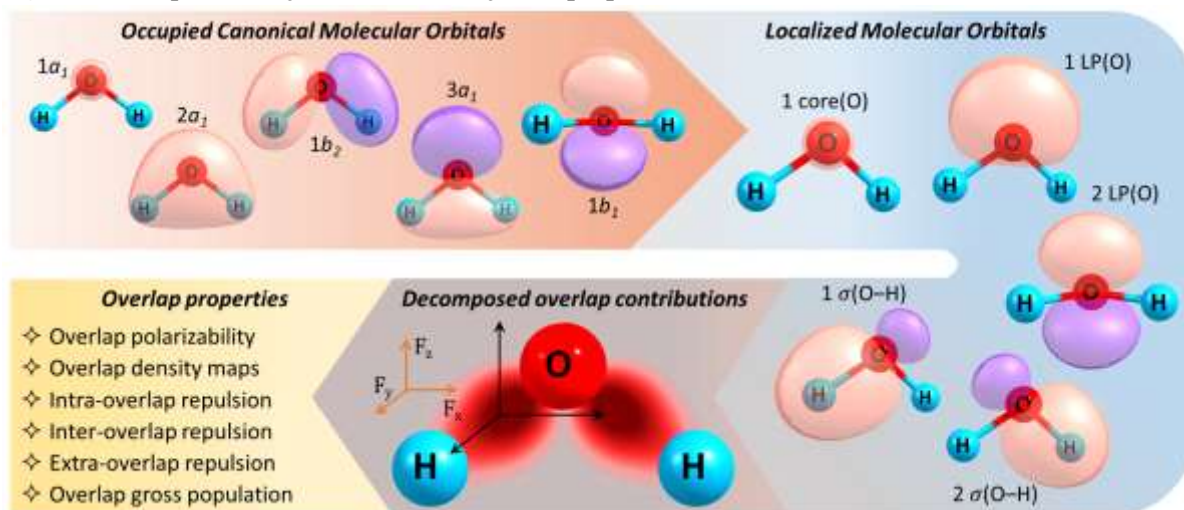
Neste sentido, existem tamb\u00e9m os funcionais chamados Meta-GGA que s\u00e3o aqueles que v\u00e3o al\u00e9m do emprego da densidade eletr\u00f4nica e do gradiente, podendo implantar a depend\u00eancia do Laplaciano da densidade ou de energia cin\u00e9tica (GOMES, 2020). Dentre os funcionais mais relatados na literatura, destacam-se o funcional M06-2x, o qual \u00e9 considerado um h\u00edbrido meta-GGA. Este funcional M06-2x t\u00eam cerca de 54% de troca Hartree-Fock e foi parametrizado para determinar resultados melhores em c\u00e1lculos com par\u00e2metros: termodin\u00e2micos, energias de excita\u00e7\u00e3o e intera\u00e7\u00f5es n\u00e3o covalentes (ZHAO & TRUHLAR, 2004). \u00c9 not\u00f3rio grande n\u00famero

de funcionais de troca-correlação adaptados aos respectivos sistemas de interesse e/ou propriedades (SANTRA, 2010).

3.7 Chemical Bond Overlap Software (*ChemBOS*)

O ChemBOS é um programa computacional que utiliza orbitais moleculares localizados para executar as análises de recobrimento de ligações químicas em sistemas moleculares. Por exemplo, uma situação na qual dois átomos A e B estejam envolvidos em uma ligação química, é possível decompor as propriedades moleculares nas contribuições de cada átomo (A e B) e nas contribuições de recobrimento AB e BA, que estão diretamente associadas à ligação química. Hoje em dia, o programa conta com as seguintes funcionalidades: cálculo de densidade eletrônica de recobrimento (mapa de densidade), polarizabilidade de recobrimento, carga de recobrimento, e repulsão inter-, intra- e extra-recobrimento (MOURA JR, 2013.; JUNIOR, 2019.; MOURA JR *et al*, 2020). A Figura 21 mostra o passo a passo geral para obtenção de propriedades de recobrimento por meio do programa ChemBOS.

Figura 21. Esquemática da determinação de propriedades de recobrimento.



Fonte: Retirado de Moura JR *et al.*, (2020).

3.8 Modelo de recobrimento usando LMO

O modelo de recobrimento é utilizado para estudos de análises de ligações químicas em sistemas moleculares. Através dele é possível determinar as propriedades de recobrimento: densidade de recobrimento (ρ_{OP}), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}) e repulsão de Coulomb intra-recobrimento (J_{OP}^{intra}). Para obtenção dessas propriedades é necessário utilizar os

Orbitais Moleculares Localizados (*Localized Molecular Orbitals - LMO*), os quais foram obtidos a partir das combinações Lineares de Orbitais Moleculares Canônicos (*Canonical Molecular Orbital - CMO*).

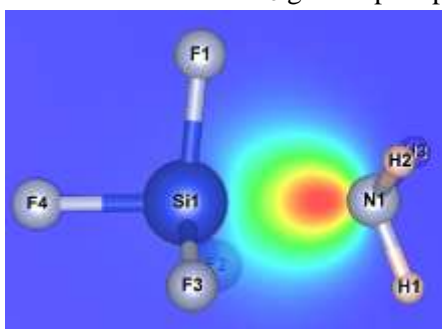
3.8.1 Densidade eletrônica de recobrimento

A densidade eletrônica de recobrimento pode ser obtida mediante uma partição da densidade eletrônica de um LMO. A contribuição de recobrimento da densidade eletrônica de um LMO que está associado a uma ligação química entre dois átomos $A_1 - A_2$ (MOURA JR, 2013, MOURA JR *et al*, 2020) pode ser escrita partir da Eq. (11).

$$\rho_{OP} = \sum_{i \in A_1} \sum_{j \in A_2} c_i c_j \varphi_i \varphi_j + \sum_{i \in A_2} \sum_{j \in A_1} c_i c_j \varphi_i \varphi_j \quad (11)$$

Onde que ρ_{OP} representa a densidade de recobrimento; φ_i e φ_j são os orbitais atômicos para cada átomo envolvido na ligação e c_i e c_j são os coeficientes dos LMOs. No entanto, a Eq. (11) também é usada para gerar os mapas de densidade eletrônica de recobrimento. Esses mapas de densidade podem ser gerados através do programa ChemBOS. Com esses mapas é possível fazer uma análise qualitativa da densidade da ligação química (MOURA JR, 2013.; JUNIOR, 2019.; MOURA JR *et al*, 2020). A Figura 22 mostra um exemplo de mapa de densidade para o sistema $\text{SiF}_4 \cdots \text{NH}_3$.

Figura 22. Mapa de densidade eletrônica do $\text{SiF}_4 \cdots \text{NH}_3$ gerado pelo programa ChemBOS.



Fonte: Dados da Pesquisa, (2021).

3.8.2 Repulsão da densidade de recobrimento

A repulsão da densidade de recobrimento é baseada no princípio da força de repulsão e atração entre cargas da Lei de Coulomb, a qual considera-se que a densidade pode ser tratada

como uma malha de pontos distribuídos no espaço (MOURA JR *et al.*, 2020; JUNIOR, 2019). Para calcular a repulsão da densidade da região de recobrimento, pode-se usar:

$$J_{OP}^{intra} = \frac{1}{2} \sum_{xi} \sum_{yi} \sum_{zi} \sum_{xj} \sum_{yj} \sum_{zj} \rho_{(xi,yi,zi)}^{OP} r_{12}^{-1} \rho_{(xj,yj,zj)}^{OP} \Delta v_1 \Delta v_2 \quad (12)$$

Em que $\rho_{OP}(xj, yj, zj)$ é a densidade eletrônica de recobrimento no ponto (xi, yi, zi) e Δv são os elementos de volume. Indica-se que o valor de J_{OP}^{intra} está relacionado com o grau de compactação da densidade compartilhada entre os átomos (MOURA JR *et al.*, 2020), sendo este relacionado a repulsão da densidade com ela própria (repulsão intra-recobrimento). Além disto, a interação entre recobrimentos de diferentes ligações químicas pode estar associada ao modelo de repulsão entre os pares de elétrons de valência (MOURA JR *et al.*, 2020; LIMA, 2018).

3.8.3 Polarizabilidade de recobrimento

A polarizabilidade de recobrimento é definida como a sensibilidade que uma densidade eletrônica tem de se deformar como resposta da ação de um campo elétrico (NASCIMENTO, 2020). Sendo assim, uma forma de executar o cálculo de polarizabilidade de recobrimento é aplicando campos elétricos (orientados nas direções x, y, z) e avaliando como os orbitais moleculares se comportam. Se os orbitais moleculares forem localizados, é possível avaliar como cada LMO se comporta sob a ação do campo elétrico (BALL, 2015.; MOURA JR, 2013).

A polarizabilidade de um LMO em uma ligação química (A–B), pode ser dividida em contribuições atômicas (A e B) e de recobrimento (AB e BA). Então, a utilização de LMO atribuído a uma ligação química A–B possibilita a fração da somatória presente na Eq. (8) em quatro contribuições: a) para i e j pertencente a A; b) para i e j pertencente a B; c) para i e j pertencente a outros átomos do sistema e d) para i pertencente a A e j pertencente a B ou i pertencente a B e j pertencente a A. A Eq. (13) descreve o elemento de matriz de dipolo,

$$\langle x | \hat{r} | x \rangle = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \quad (13)$$

Em que c_i e φ_i são coeficientes de expansão e as funções de base atômicas. Se a polarizabilidade for escrita como a derivada do dipolo em função do campo aplicado ($F_{x'}$), a contribuição de recobrimento será escrita na forma:

$$\alpha_{op} = -\frac{2}{F_{x'}} \left(\sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c'_i c'_j \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle - \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i^0 c_j^0 \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \right) \quad (14)$$

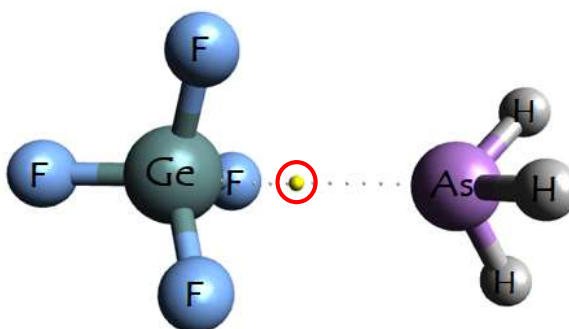
Em que c'_i são os coeficientes dos LMO após a perturbação do campo elétrico $F_{x'}$ e c_i^0 são os coeficientes não perturbados.

É importante ressaltar que o valor da polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}) para uma ligação química está relacionado com a natureza dessa ligação no sistema molecular (MOURA JR *et al*, 2020). Valores elevados de α_{OP} indicam que a densidade eletrônica de recobrimento é mais polarizável, sendo indicativo de ligação mais covalente (NASCIMENTO, 2020). Por outro lado, valores baixos de α_{OP} indicam que a densidade eletrônica de recobrimento é menos polarizável, indicando ligação menos covalente (JUNIOR, 2019).

3.9 Modelo QTAIM

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), introduzida por Richard F. W. Bader, analisa a topologia da densidade eletrônica para obtenção de informações para caracterização de ligações químicas em sistemas moleculares de interesse (BADER, 1991). Com essa análise, pode-se localizar os pontos do espaço onde a primeira derivada da densidade eletrônica é nula, denominados de pontos críticos (CP – do inglês Critical Points). Na Figura 23 está apresentado um exemplo de ponto crítico.

Figura 23. Representação dos CPs de uma molécula de tetrafluoreto.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Perante o exposto, os pontos críticos são determinados de acordo com sua característica, sendo (ω) ou (σ). A classificação está atrelada ao número de curvaturas diferente de zero do r no ponto crítico. A partir disso, um determinado ponto crítico que tem o valor menor que 3 é consideravelmente instável, ou seja, pode ocasionar o desaparecimento ou se partição sob

pequenas perturbações da densidade causada pela movimentação nuclear (RIBEIRO, 2019). Por esse motivo, os pontos críticos que são caracterizados como menores que 3, não são encontrados em distribuições de carga de equilíbrio (BADER & ESSEN, 1984).

Em seu trabalho, Ribeiro (2019) fez uma tabela com as descrições da existência de quatro tipos de pontos críticos estáveis que possuem em média três autovalores diferentes de zero. Em destaque, cada tipo de ponto crítico descrito a seguir (Tabela 1) é mencionado como um elemento pertencente de estrutura química (RIBEIRO, 2019). Portanto, quando observa-se (3,-3) o sistema em análise possui um ponto crítico nuclear (*nuclear critical point*, NCP); quando é observado (3,-1) tem-se um ponto crítico de ligação (*bond critical point*, BCP); quando é observado (3,+1) tem-se ponto crítico de anel (*ring critical point*, RCP); e por fim, quando se tem (3,+3) o ponto crítico é considerado de gaiola (*cage critical point*, CCP) (BADER & ESSEN, 1984).

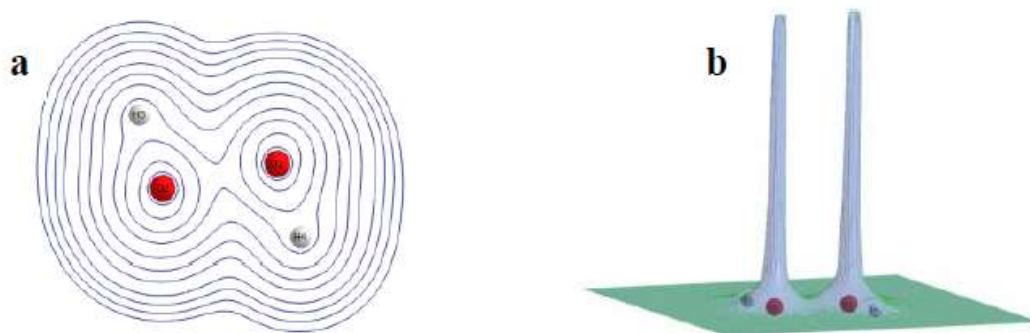
Tabela 1. Apresentação dos tipos de pontos críticos.

(3,-3)	Três curvaturas negativas: ρ é um máximo local
(3,-1)	Duas curvaturas negativas: ρ é um máximo no plano definido pelos correspondentes autovalores, mas é um mínimo ao longo do terceiro eixo perpendicular a este plano.
(3,+1)	Duas curvaturas positivas: ρ é um mínimo no plano definido pelos correspondentes autovalores e um máximo ao longo do terceiro eixo perpendicular a este plano.
(3,+3)	Três curvaturas são positivas: ρ é um mínimo local.

Fonte: Retirado de Ribeiro, (2019).

Na análise da topologia química, a literatura têm reportado que a maior preocupação está interligada com as propriedades dos campos escalares, a exemplo, da função real $\rho(r)$, as quais podem ser reveladas em termos globais no campo vetorial gradiente de $\rho(r)$. Diante disso, em um diagnóstico da topologia de $\rho(r)$ é aceitável conseguir resultados conectados a conceitos químicos, a exemplo, aqueles que estão relacionados aos átomos, moléculas, ligações, entre outras (BADER, 1990). A seguir na Figura 24 (a e b), pode-se observar a densidade eletrônica através das linhas de contorno ou mapa de relevo, sendo assim, observa-se a distribuição da densidade eletrônica para a molécula de H_2O_2 . Com isso, a densidade é máxima na região considerada mais adjunta do núcleo e depois decai rapidamente à medida que se afasta do mesmo (RESENDE, 2014).

Figura 24. Distribuição da densidade eletrônica, linhas de contorno (a) e mapa de relevo (b).



Fonte: Retirado de Resende, (2014).

A densidade eletrônica é descrita como observável mecânico-quântico, onde o vetor gradiente $\nabla\rho(r)$ é considerado uma condição fundamental para determinação da topologia do sistema molecular de interesse. Essa densidade eletrônica apresenta os denominados pontos mínimos, máximos ou de sela pelo espaço, conhecidos como pontos críticos. A primeira derivada da densidade neste ponto ($\nabla\rho(r)$), é igual a zero e r são as coordenadas do ponto crítico (OLIVEIRA *et al.*, 2010.; KUMAR *et al.*, 2016).

Sendo assim, a seguir está representada a equação utilizada para essa etapa.

$$\nabla\rho(r) = i \frac{\partial\rho}{\partial x} + j \frac{\partial\rho}{\partial y} + k \frac{\partial\rho}{\partial z} \quad (15)$$

De acordo com Kumar *et al.*, (2016), para definir se um ponto crítico pode ser caracterizado como mínimo, máximo ou de sela é necessário fazer a aplicação de uma segunda derivada, a qual é denominada de Laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho(r)$). É possível observar que alguns pontos críticos poderão estar localizados entre os núcleos, ou atratores, dos átomos, os quais são conhecidos como pontos críticos de ligação (*Bond Critical Point - BCP*).

O Laplaciano é então definido como:

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (16)$$

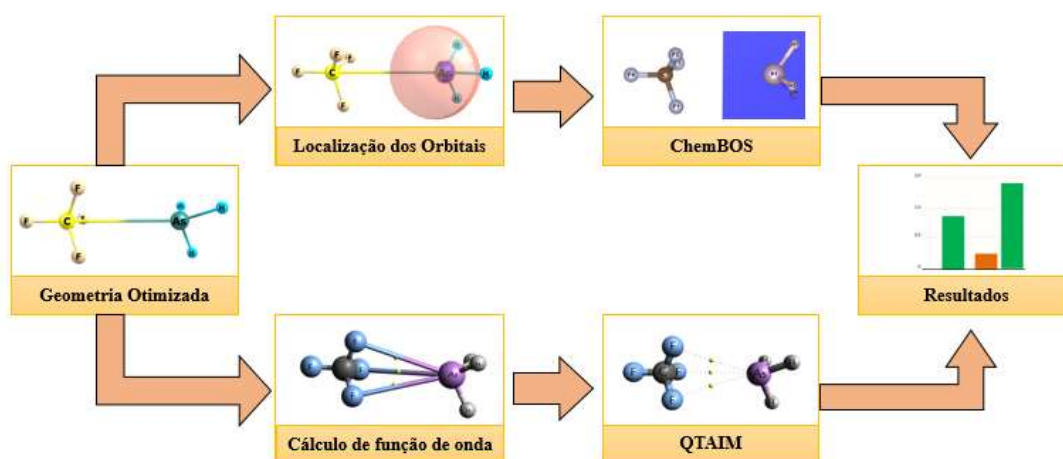
É importante destacar algumas informações importantes sobre as ligações químicas correlacionadas ao valor do laplaciano da densidade calculado em um BCP (VIANA, 2013). Quando $\nabla^2\rho(r) > 0$ em um BCP, afirma-se que as concentrações de densidade são mais localizadas próximo aos núcleos atômicos (interação de camada fechada, caracterizando uma ligação eletrostática) e quando $\nabla^2\rho(r) < 0$, pode-se afirmar que as concentrações de densidade são maiores nas regiões próximas ao BCP (interação compartilhada, ou seja, ligação covalente) (CORTS-GUZMAN & BADER, 2005).

4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Na presente pesquisa, utilizou-se dois modelos computacionais de análises de ligações químicas para estudar as interações químicas nos sistemas de interesse. Para ambos os modelos de análise de ligação química, as geometrias otimizadas dos sistemas moleculares são necessárias. Em um primeiro momento, todas as geometrias foram otimizadas, sendo utilizadas para gerar os dados e arquivos necessários para obtenção das propriedades de recobrimento e QTAIM. Mais precisamente, o modelo OP necessita de um cálculo de localização de orbitais não perturbados e perturbados pela ação de campo elétrico. O cálculo QTAIM necessita do arquivo da função de onda. Esses dados foram calculados através do programa GAMESS.

Partindo dessa premissa, após a localização dos orbitais moleculares localizados, as propriedades de recobrimento foram calculadas por meio do programa ChemBOS, logo em seguida, as propriedades de recobrimento dessas ligações foram tabeladas. Os cálculos do QTAIM foram obtidos utilizando os dados da geometria de equilíbrio obtidos a partir de cálculos de otimização feitos no programa GAMESS. Depois da obtenção dos dados necessários, submeteu-se e analisou-se cálculos no programa Multiwfn, para obter as propriedades do modelo QTAIM. A Figura 25 esquematiza as principais etapas para obtenção dos resultados.

Figura 25. Esquematização das etapas da metodologia computacional.

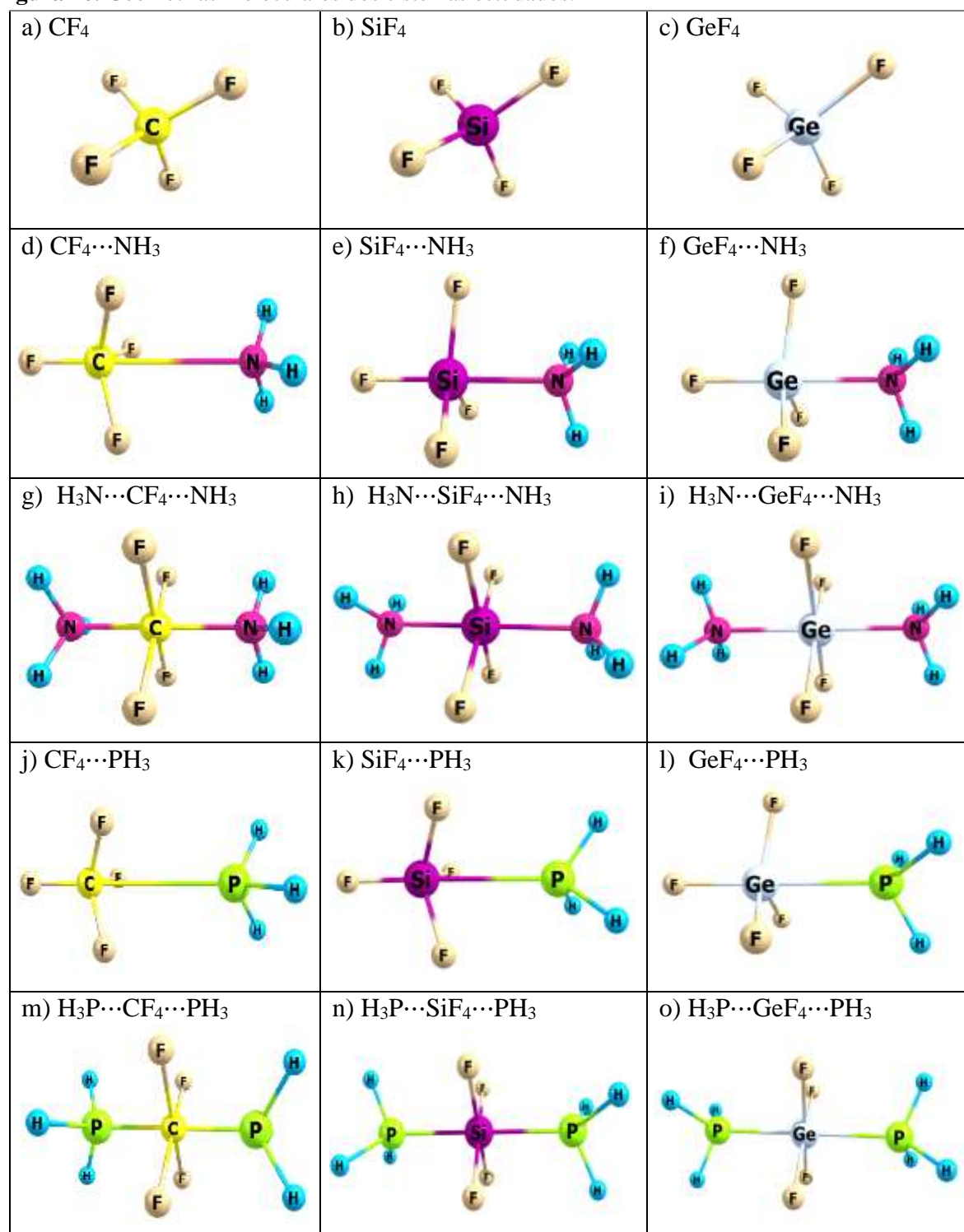


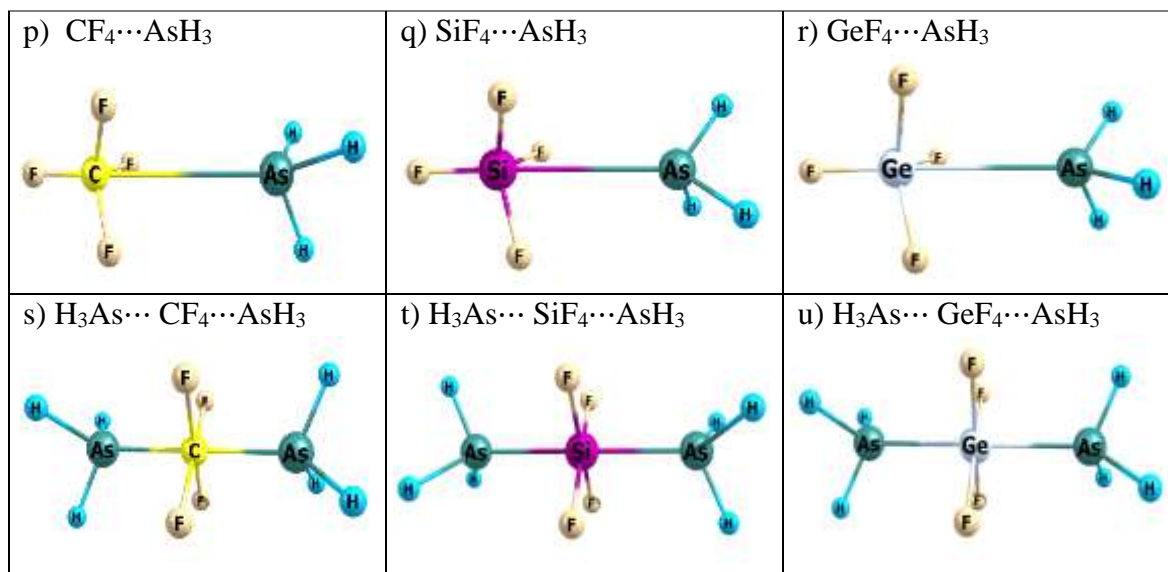
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Os sistemas moleculares que foram estudados através dos modelos de análise de ligações químicas foram os tetrafluoretos isolados e tetrafluoretos interagentes com um ou dois

ligantes. Foram avaliados um total de 21 sistemas moleculares. Na Figura 26 estão apresentados todas as geometrias otimizadas dos sistemas moleculares.

Figura 26. Geometrias moleculares dos sistemas estudados.





Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

4.1 Otimização da geometria

Para fazer as otimizações de geometria, as moléculas foram construídas usando o programa de visualização e construção de moléculas GaussView. O cálculo de otimização foi feito utilizando o método DFT com o funcional ω -B97X-D. A base utilizada para o cálculo de otimização foi aug-cc-pVDZ. As otimizações das geometrias foram executadas no programa GAMESS.

4.2 Localização de orbitais moleculares - LMO

A localização dos Orbitais Moleculares foi realizada através do método Pipek-Mezey (PIPEK & MEZEY, 1989). Os cálculos de localização de orbitais foram feitos no programa GAMESS utilizando o método DFT com o funcional ω -B97X-D. A base utilizada para esta etapa foi a aug-cc-pVDZ (GORDON *et al.*, 2001).

4.3 Cálculo das propriedades de recobrimento usando o ChemBOS

Os cálculos das propriedades de recobrimento foram realizados usando o software ChemBOS, onde os LMO's associados a cada ligação estudada foram selecionados. Nesta etapa foram calculadas: Densidade de recobrimento (ρ_{OP}), Repulsão intra-recobrimento ($J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$) e

Polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}). Para cada um dos sistemas moleculares deste estudo, foram gerados mapas de densidade eletrônica de recobrimento.

4.4 Análise de topologia QTAIM

Foram realizados os cálculos de análise topológica, os quais foram executados no programa GAMESS, usando o funcional ω -B97X-D e a base aug-cc-pVDZ. Os cálculos foram obtidos por um modelo de input para cálculo de geometria do programa GAMESS, usado pelo grupo computacional da UFPB-Campus II, alterando o termo RUNTYP=OPTIMIZE (ANEXO A) por AIMPAC=TRUE (ANEXO A), no input de geometria. Com a obtenção desses resultados, foram criados arquivos para execução no software Multiwfn, pelos quais foram gerados os resultados das propriedades do modelo QTAIM, a exemplo, da densidade nos pontos críticos e o laplaciano da densidade dos pontos críticos das ligações (LU & CHEN, 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A DFT foi utilizada para efetuar os cálculos de geometria de equilíbrio, cálculo de função de onda, localização de orbitais moleculares, análise das propriedades de recobrimento e análise topológica dos 21 sistemas moleculares estudados neste trabalho. Na tabela 2 é possível observar os resultados dessas propriedades de ligação química para essas interações, obtidas através dos modelos OP e o modelo QTAIM.

Tabela 2. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em \AA^3) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP.

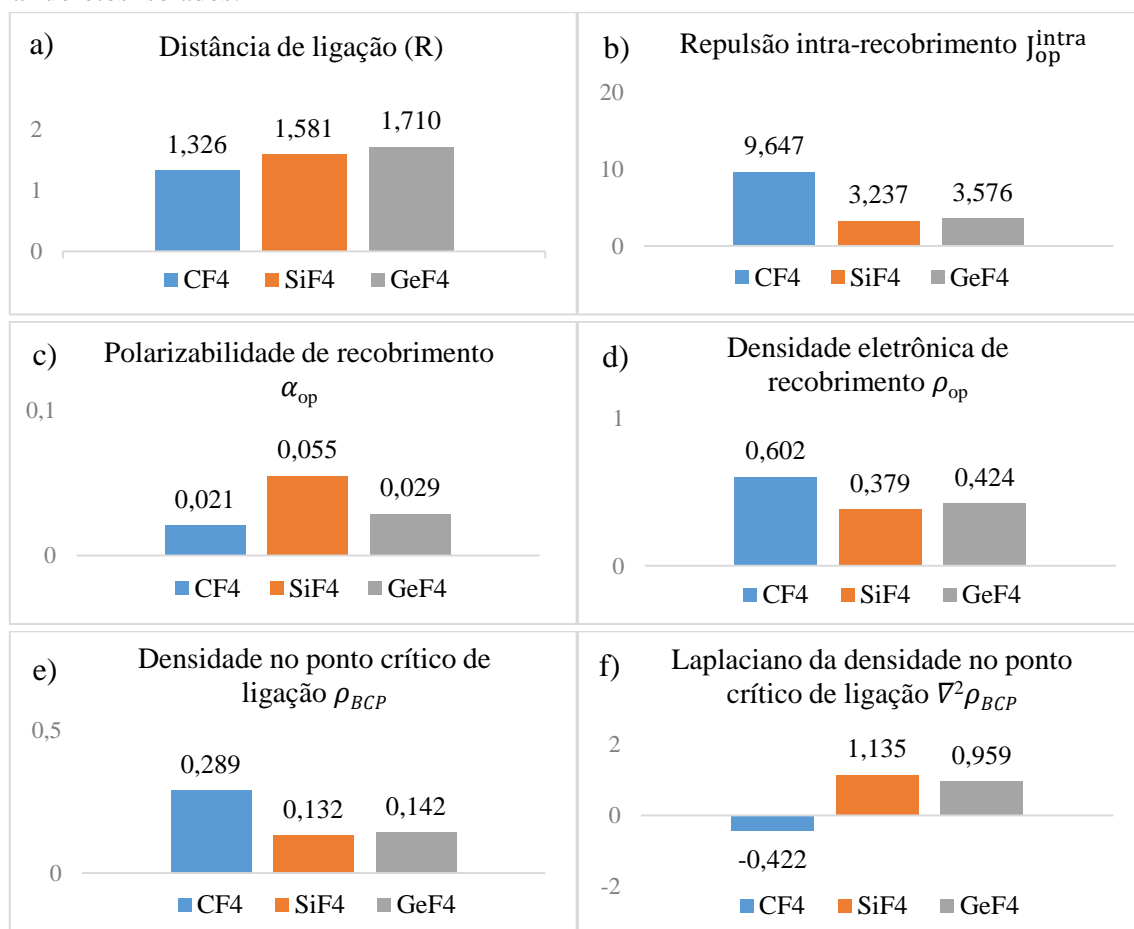
	Tetrafluoretos	Ligação	R	J_{OP}^{intra}	α_{OP}	ρ_{op}	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$
1	CF ₄	F...C	1,326	9,647	0,021	0,602	0,289	-0,422
2	SiF ₄	F...Si	1,581	3,237	0,055	0,379	0,132	1,135
3	GeF ₄	F...Ge	1,710	3,576	0,029	0,424	0,142	0,959
4	CF ₄ ...NH ₃	F...N	3,259	0,002	-0,063	-0,013	0,004	0,023
5	CF ₄ ...PH ₃	F...P	3,979	0,396	-1,020	-0,175	0,002	0,008
6	CF ₄ ...AsH ₃	F...As	4,040	0,616	-1,419	-0,242	0,002	0,009
7	CF ₄ ...(NH ₃) ₂	C...N	1,654	6,148	-0,551	0,498	0,182	-0,221
8	CF ₄ ...(PH ₃) ₂	C...P	1,827	19,444	0,733	1,060	0,175	-0,205
9	CF ₄ ...(AsH ₃) ₂	C...As	2,119	4,499	-0,465	0,509	0,116	-0,129
10	SiF ₄ ...NH ₃	Si...N	2,054	6,938	-0,343	0,664	0,063	0,173
11	SiF ₄ ...PH ₃	F...P	3,617	0,342	-1,012	-0,177	0,004	0,016
12	SiF ₄ ...AsH ₃	F...As	3,769	0,464	-1,123	-0,211	0,004	0,013
13	SiF ₄ ...(NH ₃) ₂	Si...N	1,939	5,733	-0,608	0,535	0,078	0,281
14	SiF ₄ ...(PH ₃) ₂	Si...P	2,414	1,315	-2,288	0,203	0,059	0,054
15	SiF ₄ ...(AsH ₃) ₂	Si...As	2,520	3,079	-1,532	0,472	0,054	0,021
16	GeF ₄ ...NH ₃	Ge...N	2,115	4,674	-0,416	0,550	0,075	0,171
17	GeF ₄ ...PH ₃	Ge...P	2,606	3,281	-0,481	0,506	0,053	0,040
18	GeF ₄ ...AsH ₃	Ge...As	3,560	0,223	-0,322	0,152	0,008	0,019
19	GeF ₄ ...(NH ₃) ₂	Ge...N	2,032	2,333	-1,065	0,335	0,089	0,232
20	GeF ₄ ...(PH ₃) ₂	Ge...P	2,461	0,665	-1,610	0,046	0,068	0,037
21	GeF ₄ ...(AsH ₃) ₂	Ge...As	2,565	1,763	-1,771	0,327	0,061	0,025

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Na Tabela 2 foi possível observar todos os resultados obtidos para os complexos descritos na metodologia. Esses complexos são denominados de tetrafluoretos, os quais foram analisados: isolados e interagentes com uma ou duas bases de Lewis. Sendo assim, os resultados obtidos da análise desses tetrafluoretos serão apresentados nas Figuras 27-33 em forma de gráficos para melhor visualização e discussão dos dados.

A Figura 27 esquematiza os resultados das propriedades do modelo de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distâncias de ligação para os tetrafluoretos isolados, onde foram analisadas as seguintes interações $C \cdots F$, $Ge \cdots F$ e $Si \cdots F$.

Figura 27. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em \AA), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em \AA^3) e Densidade de recobrimento ρ_{OP} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos isolados.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Avaliando a Figura 27a, pode-se observar que as distâncias variam de acordo com a substituição do átomo central do tetrafluoreto. Além disso, essas distâncias de ligação dos tetrafluoretos isolados são compatíveis com os valores encontrados na literatura, sendo que o valor de R obtido para o tetrafluoreto de carbono na interação $C \cdots F$ foi de $1,326 \text{ \AA}$, para o tetrafluoreto de silício na interação $Si \cdots F$ foi de $1,581 \text{ \AA}$ e para o tetrafluoreto de Germânio na interação $Ge \cdots F$ foi um valor de $1,710 \text{ \AA}$.

Analisando as Figuras 27b e 27d, nota-se que os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} diminuem e depois aumentam, em ordem crescente dos valores esses tetrafluoretos adotam a seguinte

tendência: $\text{SiF}_4 > \text{GeF}_4 > \text{CF}_4$. É importante destacar que, para o modelo de recobrimento os maiores valores de $J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$ e ρ_{OP} indicam, respectivamente, que existe um maior compartilhamento e uma alta compactação da densidade eletrônica (repulsão intra-recobrimento), enquanto os menores valores de $J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$ e ρ_{OP} indicam, que há menor compartilhamento e uma menor compactação da densidade eletrônica. Neste caso, os tetrafluoretos isolados que apresentaram maior $J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$ e maior ρ_{OP} foram CF_4 e GeF_4 , pois apresentaram maior compactação e maior compartilhamento da densidade eletrônica. Por outro lado, o SiF_4 apresentou os menores valores para $J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$ e ρ_{OP} , o que é indicativo de uma menor compactação e menor compartilhamento da densidade eletrônica.

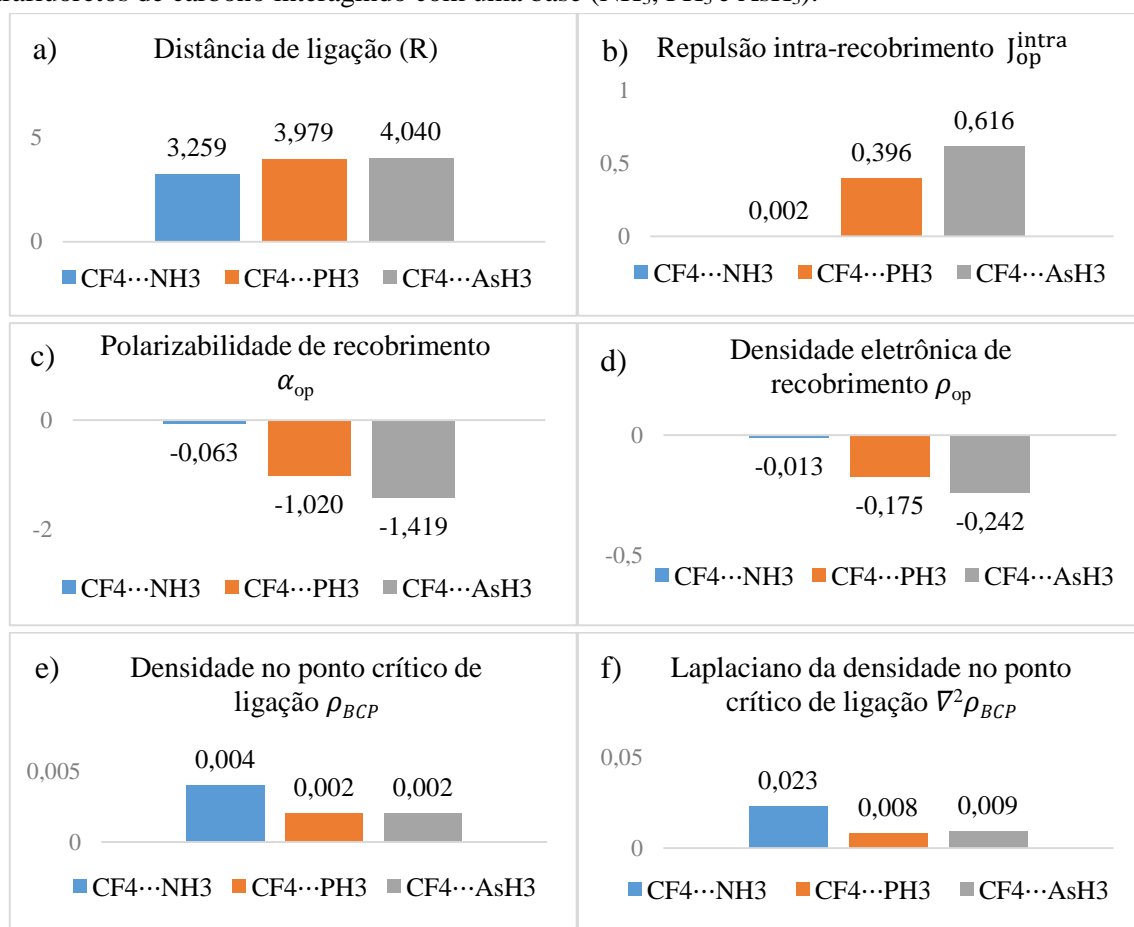
Na Figura 27c, nota-se que os valores de α_{OP} são positivos para os três sistemas. É importante ressaltar que, quando se obtém valores positivos de α_{OP} significa que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é maior do que o dipolo permanente, caracterizando assim uma densidade de recobrimento mais polarizada após a aplicação do campo elétrico. Isso indica que a densidade compartilhada entre os átomos é de caráter mais macio, ou seja, que é referente a capacidade de distorção da densidade de recobrimento frente a um campo elétrico. Para o modelo de recobrimento, esses tetrafluoretos apresentaram valores baixos de α_{OP} , indicando que a densidade eletrônica de recobrimento é menos polarizável, sendo indicativo de ligação menos covalente. Portanto, esses valores de α_{OP} indicam que a densidade compartilhada nas interações $\text{C}\cdots\text{F}$, $\text{Ge}\cdots\text{F}$ e $\text{Si}\cdots\text{F}$, são menos polarizáveis, ou seja, essas interações possuem caráter similar de uma ligação iônica.

Na Figura 27e, pode-se perceber que os valores da ρ_{BCP} são maiores nas interações $\text{C}\cdots\text{F}$ e $\text{Ge}\cdots\text{F}$, do que na interação $\text{Si}\cdots\text{F}$, indicando que a densidade compartilhada é maior para os complexos CF_4 e GeF_4 , do que a densidade compartilhada no sistema SiF_4 . Já na Figura 27f, nota-se os valores do $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ que são maiores para os complexos SiF_4 e GeF_4 , sendo que, os valores de laplaciano da densidade no BCP acima de zero implicam em uma densidade que está mais concentrada próximas aos núcleos. No entanto, observa-se um valor negativo do $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ para o complexo CF_4 , sendo indicativo de que a densidade eletrônica para este complexo está sendo maior nas regiões próximas ao ponto crítico da ligação.

Diante disso, no caso do complexo CF_4 pode afirmar que trata-se de uma interação compartilhada, caracterizando-se como uma ligação de caráter mais covalente, enquanto os complexos SiF_4 e GeF_4 apresentam comportamento de interações de camada fechada, caracterizando-se como ligação menos covalente. Contudo, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM são divergentes. Os resultados demonstram que

os tetrafluoretos possuem uma capacidade para interagir com um e/ou dois ligantes. Sendo assim, a Figura 28 esquematiza os resultados das propriedades de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distâncias de ligação para os tetrafluoretos interagentes com uma base de Lewis.

Figura 28. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{op} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de carbono interagindo com uma base (NH₃, PH₃ e AsH₃).



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Analisando os resultados da Figura 28a, observa-se que as distâncias de ligação dos tetrafluoretos de carbono interagentes com apenas um base variam de acordo com a troca da base de Lewis. Além de que, as distâncias dos complexos CF₄...NH₃ e CF₄...AsH₃ são compatíveis com os valores encontrados na literatura, sendo que, o valor de R obtido para o CF₄...NH₃ na interação F...N foi de 3,259 Å, para o CF₄...PH₃ na interação F...P foi de 3,979 Å e para o CF₄...AsH₃ na interação F...As foi um valor de 4,040 Å. Observa-se que as distâncias aumentam de acordo com a tendência CF₄...NH₃ > CF₄...PH₃ > CF₄...AsH₃.

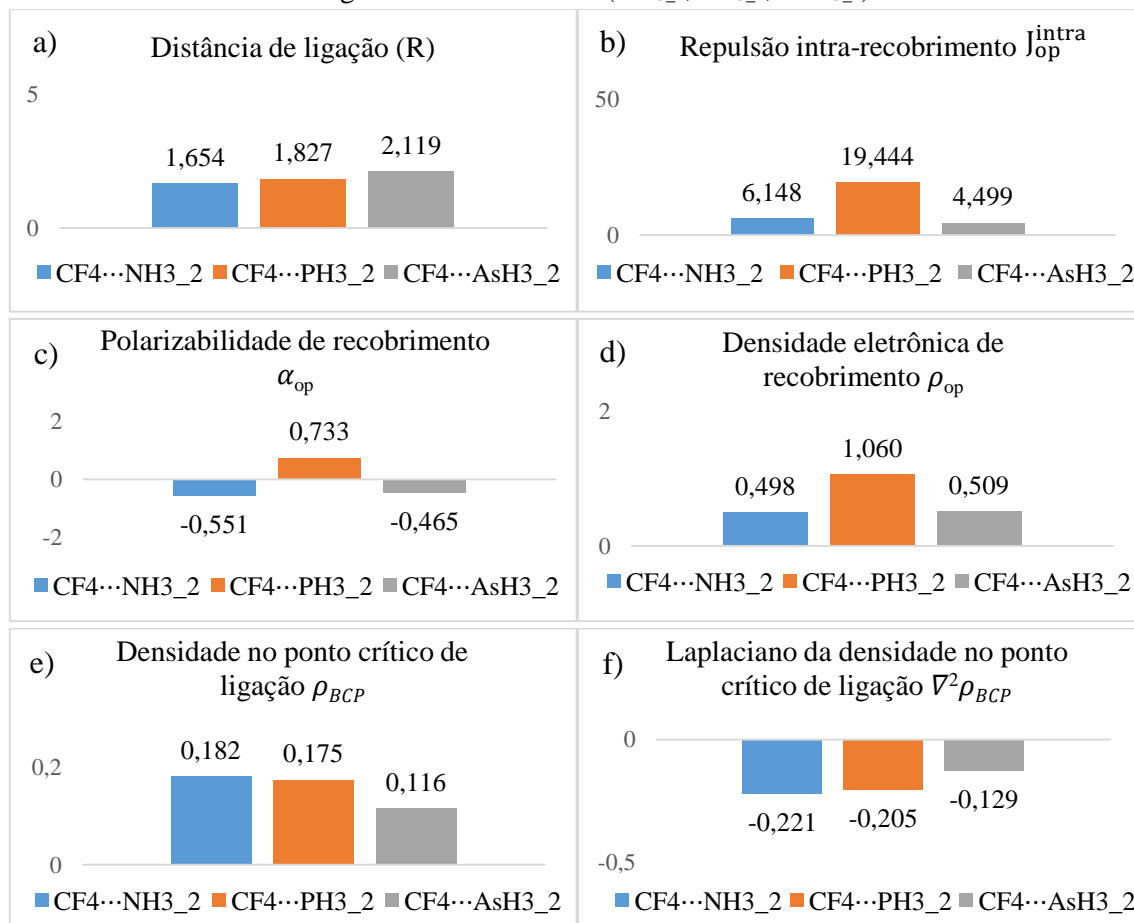
Avaliando os resultados das Figuras 28b e 28d, percebe-se que os valores de J_{OP}^{intra} são menores para os complexos $CF_4 \cdots NH_3$ e $CF_4 \cdots PH_3$, enquanto os valores de ρ_{OP} são menores para os complexos $CF_4 \cdots PH_3$ e $CF_4 \cdots AsH_3$, respectivamente. Os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} indicam, respectivamente, que a repulsão da densidade eletrônica de recobrimento é baixa nos três complexos e a densidade eletrônica compartilhada nesses complexos é quase consideravelmente nula. Contudo, os resultados de J_{OP}^{intra} aumentam na tendência: $CF_4 \cdots NH_3$, $CF_4 \cdots PH_3$ e $CF_4 \cdots AsH_3$ e ρ_{OP} diminuem seguindo a mesma tendência.

Na Figura 28c, observam-se os valores de α_{OP} , os quais são bem negativos, aumentam na tendência $CF_4 \cdots AsH_3 > CF_4 \cdots PH_3 > CF_4 \cdots NH_3$. É possível afirmar que, os valores negativos de α_{OP} descrevem que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é menor do que o dipolo permanente, caracterizando assim uma densidade de recobrimento menos polarizada após a aplicação do campo elétrico. Portanto, quando a densidade de recobrimento é bem menos polarizável após a aplicação do campo elétrico, esses resultados de α_{OP} indicam que a densidade compartilhada nas interações dos complexos $CF_4 \cdots NH_3$, $CF_4 \cdots PH_3$ e $CF_4 \cdots AsH_3$, são menos polarizáveis, pois os três sistemas apresentam caráter similar de uma ligação iônica. Tudo isso mostra que esses sistemas moleculares tem características baseadas em interações ácidos e bases de Lewis, as quais ocorrem pela força eletrostática entre átomos.

Já na Figura 28e, percebe-se que o maior valor de ρ_{BCP} é do complexo $CF_4 \cdots NH_3$, sendo indicativo de que a densidade é um pouco mais compartilhada, em relação aos outros dois complexos, apresentaram os menores valores, sendo indicativo de que a densidade é menos compartilhada. Nota-se que, os valores do $\nabla^2 \rho_{BCP}$ (Figura 28f) são maiores para o $CF_4 \cdots NH_3$ e $CF_4 \cdots AsH_3$. Portanto, os valores do laplaciano da densidade no ponto crítico estão acima de zero, implicam em uma densidade que está mais concentrada próximas aos núcleos. Diante disso, as interações nestes complexos tratam-se de uma interação de camada fechada, ou seja, caracterizam-se como uma ligação menos covalente (ligação iônica).

No entanto, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM são convergentes. É notório que, tanto no modelo QTAIM quanto no modelo de recobrimento os resultados apontam que todos os complexos possuem caráter iônico. Assim, a interpretação de ambos os resultados abordam uma compatibilidade de informações onde foi possível relatar que ambos os modelos foram sensíveis na análise dessas interações. A Figura 29 esquematiza os resultados das propriedades de recobrimento, do modelo QTAIM e distâncias de ligação para os tetrafluoretos de carbono interagentes com duas bases de Lewis.

Figura 29. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de carbono interagindo com duas bases (NH_{3_2}, PH_{3_2}, AsH_{3_2}).



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Avaliando os resultados da Figura 29a, percebe-se que as distâncias de ligação dos tetrafluoretos de carbono interagentes com duas bases variam de acordo com a troca das bases de Lewis. Além disso, as distâncias dos complexos CF₄...NH_{3_2} e CF₄...AsH_{3_2} são compatíveis com os valores encontrados na literatura, sendo que, o valor de R obtido para o CF₄...NH_{3_2} na interação C...N foi de 1,654 Å, para o CF₄...PH_{3_2} na interação C...P foi de 1,827 Å e para o CF₄...AsH_{3_2} na interação C...As foi um valor de 2,119 Å. Observa-se que as distâncias aumentam de acordo com a tendência: CF₄...NH_{3_2} > CF₄...PH_{3_2} > CF₄...AsH_{3_2}.

Analisando os resultados das Figuras 29b e 29d, pode-se observar que os valores de J_{OP}^{intra} são maiores para os complexos CF₄...NH_{3_2} e CF₄...PH_{3_2} e os valores de ρ_{OP} são maiores para os complexos CF₄...PH_{3_2} e CF₄...AsH_{3_2}. O maiores valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} indicaram, respectivamente, que existe maior compartilhamento e alta compactação da densidade eletrônica (repulsão intra-recobrimento). Por outro lado, os menores valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP}

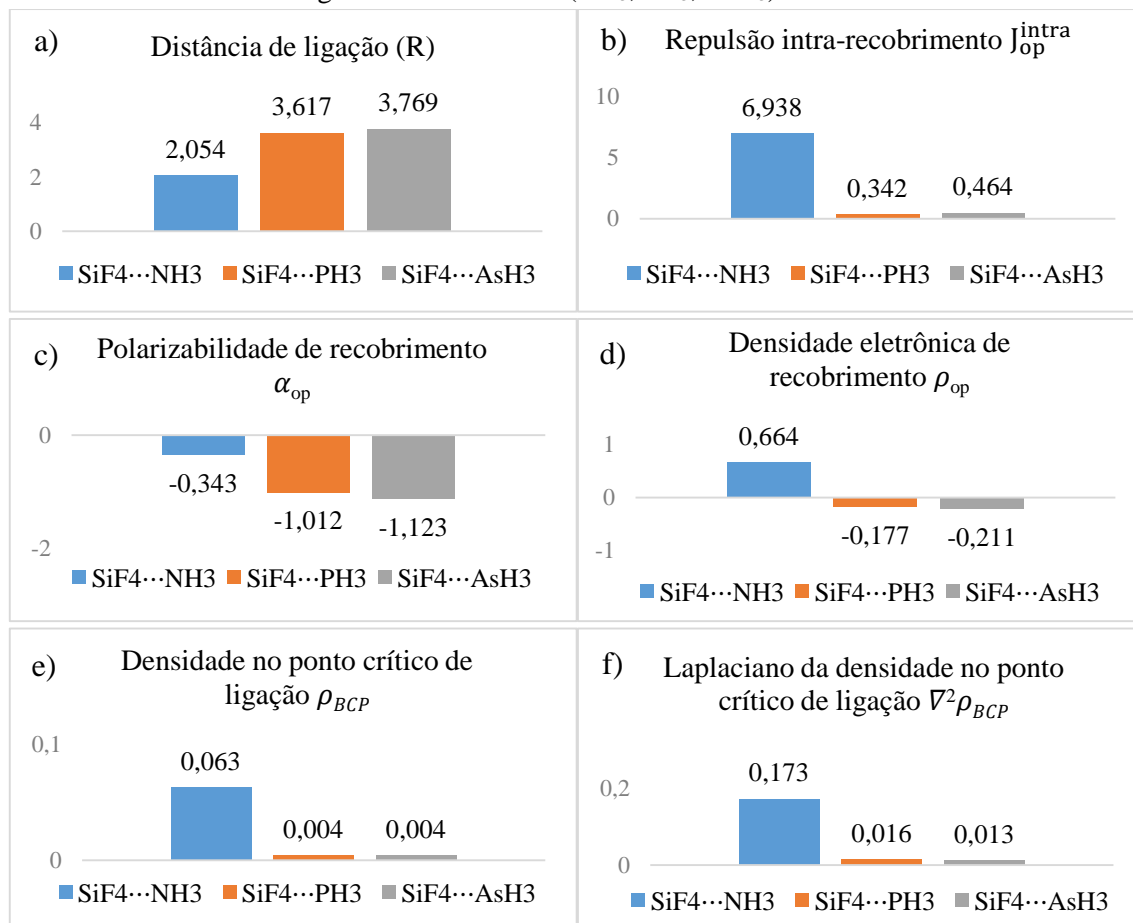
foram indicativos de que existe baixa compactação de densidade eletrônica e a densidade eletrônica é bem menos compartilhada.

Na Figura 29c, os valores de α_{OP} foram negativos para os complexos $CF_4 \cdots NH_{3_2}$ e $CF_4 \cdots AsH_{3_2}$, por outro lado, para o sistema $CF_4 \cdots PH_{3_2}$ foi positivo. Os valores negativos de α_{OP} afirmam que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é menor do que o dipolo permanente, caracterizando assim uma densidade de recobrimento menos polarizada após a aplicação do campo elétrico. Sendo assim, como a densidade de recobrimento é bem menos polarizável após a aplicação do campo elétrico, esses resultados de α_{OP} fornecem detalhes de que a densidade compartilhada nas interações dos complexos $CF_4 \cdots NH_{3_2}$, $CF_4 \cdots AsH_{3_2}$, são um pouco menos polarizável. No caso de valor positivo de α_{OP} , a parcela de recobrimento do dipolo induzido é um pouco maior do que o dipolo permanente, caracterizando assim uma densidade de recobrimento um pouco mais polarizada. Apesar dos complexos apresentarem valores de polarizabilidade de recobrimentos negativos e positivos, os valores são consideravelmente baixos, sendo indicativo de uma interação de caráter menos covalente (ligação iônica).

Com relação a Figura 29e, os valores de ρ_{BCP} são maiores para os complexos $CF_4 \cdots NH_{3_2}$ e $CF_4 \cdots PH_{3_2}$ do que para o complexo $CF_4 \cdots AsH_{3_2}$, ou seja, nesse caso a densidade compartilhada é maior nas interações $C \cdots N$ e $C \cdots P$, do que na densidade compartilhada na interação $C \cdots As$. Nesses resultados da Figura 29f, nota-se que os valores do $\nabla^2 \rho_{BCP}$ são negativos para os três tetrafluoretos em análise, sendo assim, quando se obtém os valores do laplaciano da densidade no ponto crítico menores de que zero, implicam em uma densidade que está mais concentrada próximas aos pontos críticos na ligação. Diante disso, os sistemas moleculares são definidos como como complexos de interação compartilhada, ou seja, caracterizam uma ligação de caráter covalente.

Em comparação, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM para esses resultados são divergentes. É notório que, o modelo QTAIM aponta complexos que apresentam interações de caráter covalente, enquanto o modelo de recobrimento apresenta resultados que apontam que todos os complexos possuem caráter iônico. Assim sendo, a interpretação de ambos os resultados para esses complexos abordam uma incompatibilidade de informações. A Figura 30 esquematiza os resultados das propriedades de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distância de ligação para os tetrafluoretos de Silício interagentes com uma base de Lewis.

Figura 30. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de silício interagindo com uma base (NH₃, PH₃, AsH₃).



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Analisando os resultados da Figura 30a, observam-se que as distâncias de ligação dos tetrafluoretos de silício interagentes com uma base variam de acordo com troca das bases de Lewis. Além de que, as distâncias dos complexos SiF₄...NH₃ e SiF₄...AsH₃ são compatíveis com os valores encontrados na literatura, sendo que, o valor de R obtido para o SiF₄...NH₃ na interação Si...N foi de 2,054 Å, para o SiF₄...PH₃ na interação F...P foi de 3,617 Å e para o SiF₄...AsH₃ na interação F...As foi um valor de 3,769 Å. Observam-se que as distâncias aumentam de acordo com a tendência SiF₄...NH₃ > SiF₄...PH₃ > SiF₄...AsH₃.

Avaliando os resultados das Figuras 30b e 30d, pode-se observar que o valor de J_{OP}^{intra} é maior para o complexo SiF₄...NH₃ e menores para os complexos SiF₄...PH₃ e SiF₄...AsH₃, no caso do valor de ρ_{op} é maior para o complexo SiF₄...NH₃. Os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} indicaram que a repulsão intra-recobrimento da densidade eletrônica é maior na interação Si...N e menor nas interações Si...P e Si...As. No caso da densidade eletrônica, observa-se que está mais

compartilhada nos complexos com interações Si...N. Contudo, os valores de J_{OP}^{intra} diminuem na tendência: $CF_4 \cdots NH_3$, $CF_4 \cdots AsH_3$ e $CF_4 \cdots PH_3$.

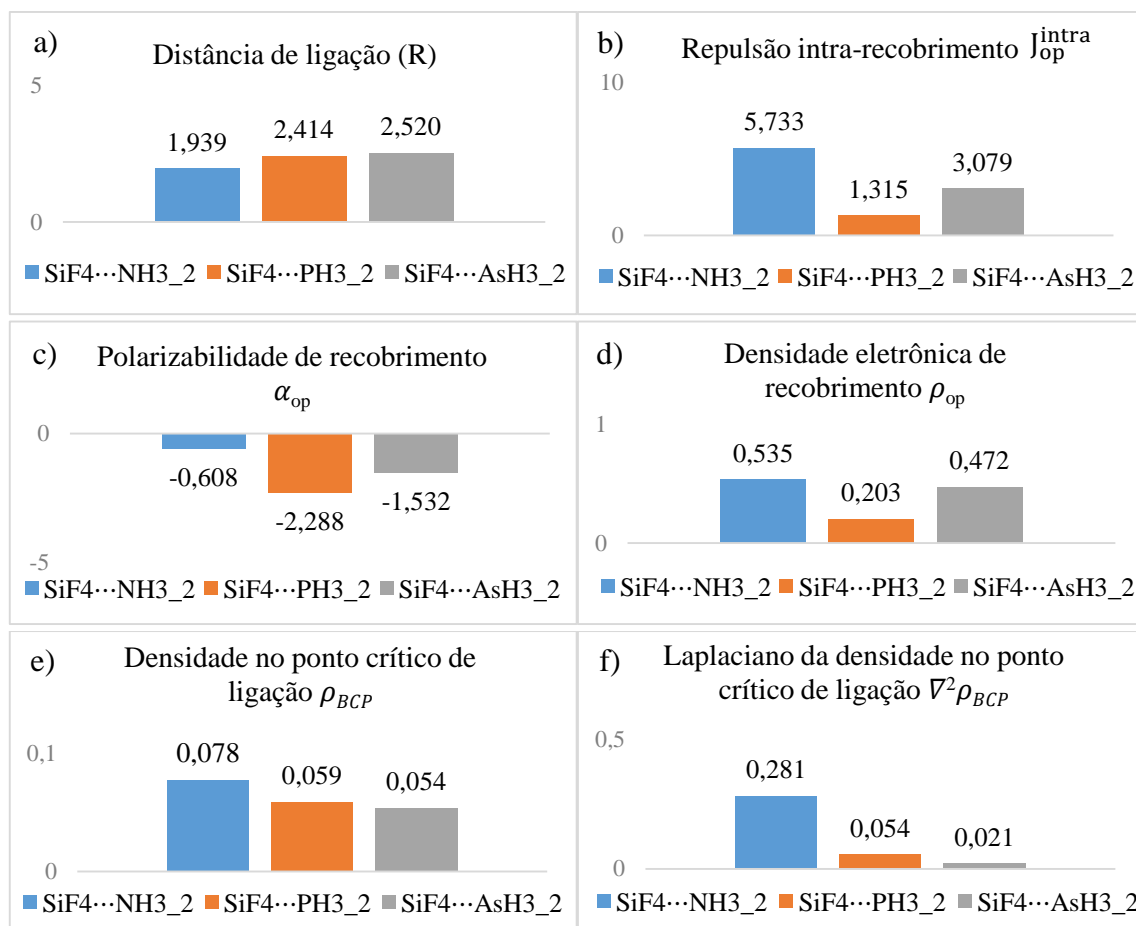
Os valores de α_{OP} (Figura 30c) para os três sistemas são negativos. Sendo que, quando se obtém resultados de valores baixos de α_{OP} , significa relatar que os sistemas possuem uma parcela de recobrimento do dipolo induzido que é menor do que o dipolo permanente, podendo caracterizar uma densidade de recobrimento menos polarizável após a aplicação do campo elétrico. Para o modelo de recobrimento, os valores baixos de α_{OP} , indicam menor caráter covalente da ligação (ligação iônica), sendo assim, o complexo que apresentou o menor valor de α_{OP} foi o complexo $SiF_4 \cdots AsH_3$. Portanto, os sistemas apresentaram ordem crescente de polarizabilidade de recobrimento na tendência: $SiF_4 \cdots AsH_3 > SiF_4 \cdots PH_3 > SiF_4 \cdots NH_3$.

Com relação aos valores de ρ_{BCP} (Figura 30e), observa-se que o maior valor corresponde ao complexo $SiF_4 \cdots NH_3$, sendo indicativo de que a densidade é mais compartilhada e os menores valores para os sistemas $SiF_4 \cdots PH_3$ e $SiF_4 \cdots AsH_3$, sendo indicativo de que a densidade é bem menos compartilhada. Nesses resultados da Figura 30f, nota-se que o valor do $\nabla^2 \rho_{BCP}$ é maior para o complexo $SiF_4 \cdots NH_3$ e o menor para o complexo $SiF_4 \cdots AsH_3$. Os valores do laplaciano da densidade no ponto crítico acima de zero, implicam em uma densidade que está mais concentrada próximas aos núcleos. Portanto, os três complexos apresentam interação de camada fechada, ou seja, caracterizam-se como uma ligação eletrostática (ligação iônica).

Apesar disso, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM são convergentes. É notório que, tanto no modelo de recobrimento quanto o modelo QTAIM os resultados apontam que todos os complexos possuem caráter iônico (menos covalente). Assim, a interpretação de ambos os resultados abordam uma compatibilidade de informações onde foi possível relatar que ambos foram sensíveis à análise das interações ácido e base de Lewis.

A figura 31 esquematiza os resultados das propriedades de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distância de ligação para os tetrafluoretos de Silício interagentes com duas bases de Lewis.

Figura 31. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{OP} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de silício interagindo com duas base ($NH_{3,2}$, $PH_{3,2}$, $AsH_{3,2}$).



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Analisando os resultados da Figura 31a, observam-se que as distâncias de ligação dos tetrafluoretos de silício interagentes com duas bases variam de acordo com troca das bases de Lewis. Além disso, as distâncias dos complexos SiF₄...NH₃-2 e SiF₄...AsH₃-2 são compatíveis com os valores encontrados na literatura, sendo que, o valor de R obtido para o SiF₄...NH₃-2 na interação Si...N foi de 1,939 Å, para o SiF₄...PH₃-2 na interação Si...P foi de 2,414 Å e para o SiF₄...AsH₃-2 na interação Si...As foi um valor de 2,520 Å. Observa-se que as distâncias aumentam de acordo com a tendência SiF₄...NH₃-2 > SiF₄...PH₃-2 > SiF₄...AsH₃-2.

Os resultados das Figuras 31b e 31d, nota-se que os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} aumentam na seguinte tendência: SiF₄...PH₃-2 > SiF₄...AsH₃-2 > SiF₄...NH₃-2. Os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} são positivos e indicam, respectivamente, que existe compartilhamento e compactação da densidade eletrônica (repulsão intra-recobrimento). Neste caso, os complexos que apresentam maior J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} são os complexos SiF₄...NH₃-2 e SiF₄...AsH₃-2, o que ocasionou maior compartilhamento de densidade eletrônica e maior compactação da densidade na ligação, enquanto o complexo SiF₄...PH₃-2 apresentou os menores valores para J_{OP}^{intra} e ρ_{OP}, o que gerou uma baixa compactação e menor repulsão intra-recobrimento da densidade eletrônica.

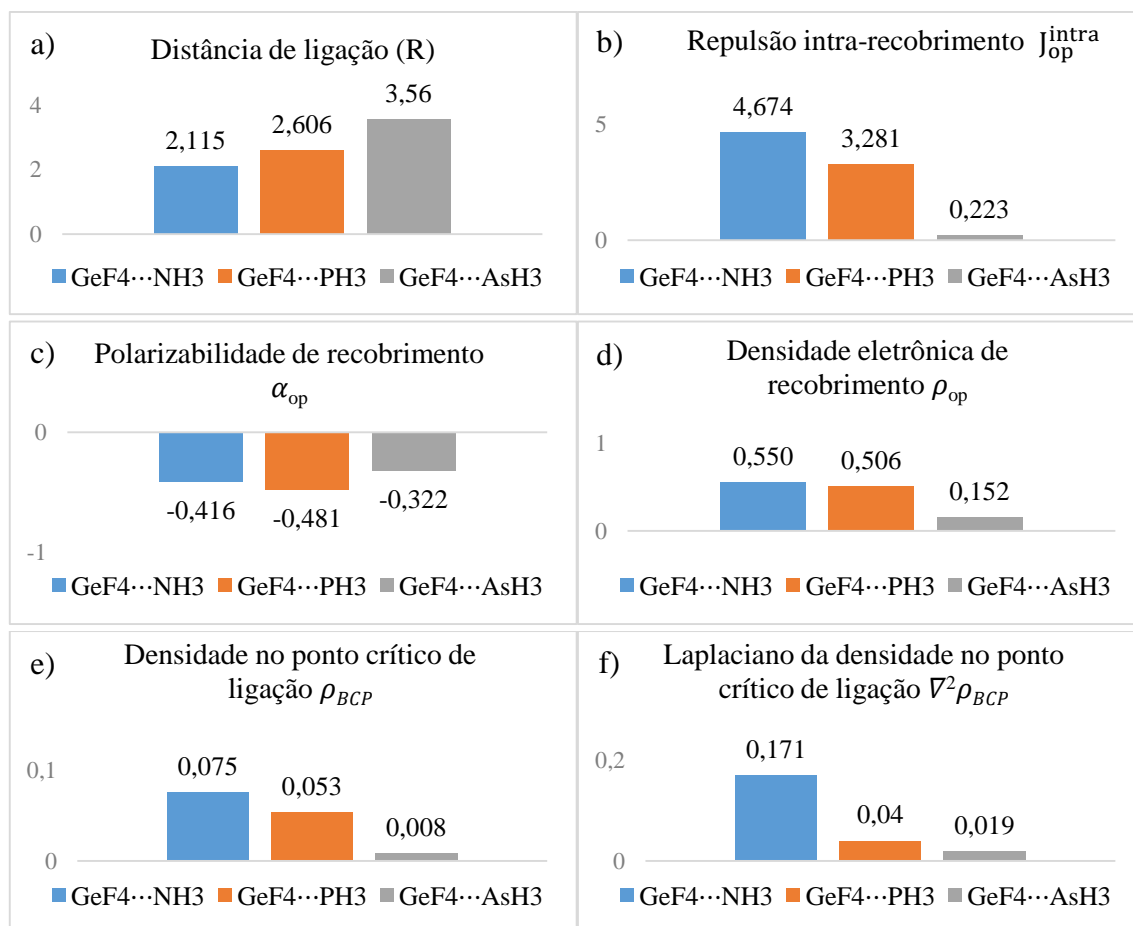
Na Figura 31c, os valores de α_{OP} para os tetrafluoretos em análise são negativos, podendo observar uma ordem crescente que adota a seguinte tendência $\text{SiF}_4 \cdots \text{PH}_{3-2} > \text{SiF}_4 \cdots \text{AsH}_{3-2} > \text{SiF}_4 \cdots \text{NH}_{3-2}$, sendo importante destacar que quando se obtém valores negativos de α_{OP} significa dizer que a parcela de recobrimento do dipolo induzido, pode caracterizar uma densidade de recobrimento bem menos polarizável após a aplicação do campo elétrico. Esses resultados de α_{OP} indicam que a densidade compartilhada nessas interações são bem menos polarizáveis, os quais possuem caráter similar de ligações iônicas. Os resultados de α_{OP} estão de acordo com os resultados de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} , pois o grau de compactação e a forma com que a densidade está distribuída entre as ligações, em cada complexo, condizem com o valor de densidade que é compartilhada entre o par ácido-base de Lewis.

Em relação a Figura 31e, os valores de ρ_{BCP} são maiores para os sistemas $\text{SiF}_4 \cdots \text{NH}_{3-2}$ e $\text{SiF}_4 \cdots \text{PH}_{3-2}$, do que para o sistema $\text{SiF}_4 \cdots \text{AsH}_{3-2}$, indicando que a densidade compartilhada é maior nas interações $\text{Si} \cdots \text{N}$ e $\text{Si} \cdots \text{P}$, do que a densidade compartilhada na interação $\text{Si} \cdots \text{As}$. Na Figura 31f, nota-se que os valores do $\nabla^2 \rho_{BCP}$ são positivos para os três sistemas moleculares em análise, sendo assim, quando os valores do laplaciano da densidade no ponto crítico é maior do que zero, a densidade está mais concentrada próximas aos núcleos atômicos. Diante disso, os complexos são definidos como interação de camada fechada, ou seja, caracterizam-se como ligação menos covalente (caráter iônico).

Apesar disso, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM são convergentes. É notório que, tanto no modelo de recobrimento quanto o modelo QTAIM os resultados apontam que todos os complexos possuem caráter iônico. Assim, a interpretação de ambos os resultados abordam uma compatibilidade de informações onde foi possível relatar que ambos foram sensíveis à análise das interações ácido e base de Lewis.

A Figura 32 esquematiza os resultados das propriedades de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distância de ligação para os tetrafluoretos de germânio interagentes com uma base de Lewis.

Figura 32. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{OP} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de germânio interagindo com uma base (NH_3 , PH_3 , AsH_3).



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Avaliando os resultados da Figura 32a, nota-se que as distâncias de ligação dos tetrafluoretos de Germânio interagentes com uma base variam de acordo com troca das bases de Lewis. Além disso, as distâncias dos complexos GeF₄...NH e GeF₄...AsH₃ são compatíveis com os valores encontrados na literatura, sendo que, o valor de R obtido para o GeF₄...NH₃ na interação Ge...N foi de 2,115 Å, para o GeF₄...PH₃ na interação Ge...P foi de 2,606 Å e para o GeF₄...AsH₃ na interação Ge...As foi um valor de 3,560 Å. Observa-se que as distâncias aumentam de acordo com a tendência GeF₄...NH₃ > GeF₄...PH₃ > GeF₄...AsH₃.

Na Figura 32b e 32d, observa-se os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} diminuem na seguinte tendência: GeF₄...NH₃ > GeF₄...PH₃ > GeF₄...AsH₃. Os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} são positivos e indicam, respectivamente, que existe compartilhamento e compactação da densidade eletrônica (repulsão intra-recobrimento). Neste caso, os complexos que apresentam maiores valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} são os complexos GeF₄...NH₃ e GeF₄...PH₃, o que gera maior compartilhamento de densidade eletrônica e maior compactação da densidade na ligação, enquanto o sistema GeF₄...AsH₃ apresentou os menores valores para J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} , o que ocasionou uma baixa compactação e menor repulsão intra-recobrimento da densidade eletrônica. Os resultados de

α_{OP} estão de acordo com os resultados de J_{OP} e ρ_{OP} , pois o grau de compactação e a forma com que a densidade está distribuída entre as ligações, em cada complexo, condizem com o valor de densidade que é compartilhada entre o par ácido-base de Lewis.

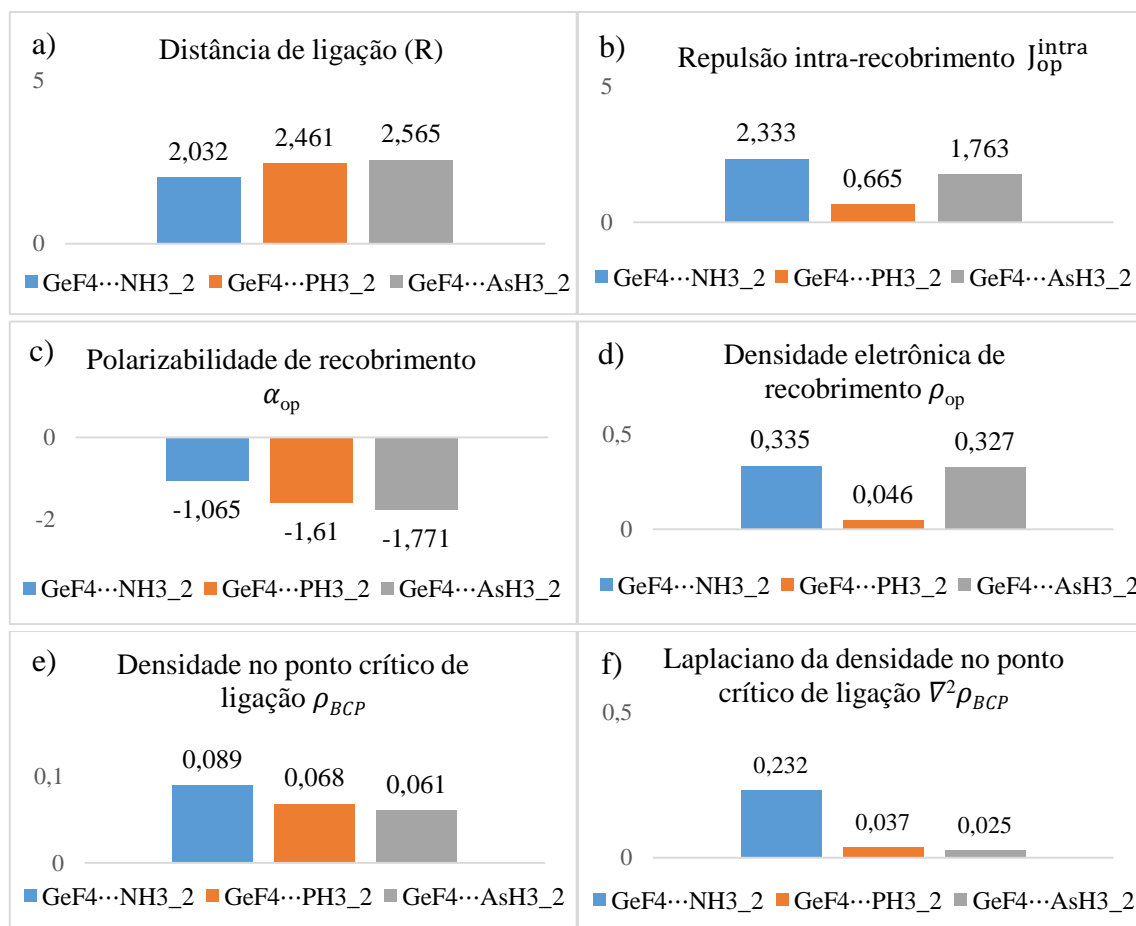
Em relação a Figura 32c, os valores de α_{OP} para os tetrafluoretos em análise são negativos, podendo observar uma ordem crescente dos valores na seguinte tendência $\text{GeF}_4 \cdots \text{PH}_3 > \text{GeF}_4 \cdots \text{NH}_3 > \text{GeF}_4 \cdots \text{AsH}_3$, sendo importante destacar, quando se obtém valores negativos de α_{OP} significa dizer que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é menor, pode-se caracterizar uma densidade de recobrimento bem menos polarizável após a aplicação do campo elétrico. Esses resultados de α_{OP} indicam que a densidade compartilhada na interação $\text{Ge} \cdots \text{P}$, $\text{Ge} \cdots \text{N}$ e $\text{Ge} \cdots \text{As}$, é menos polarizável, a qual tem-se caráter similar de uma ligação iônica para os três complexos.

Na Figura 32e, os valores de ρ_{BCP} são maiores para os sistemas $\text{GeF}_4 \cdots \text{NH}_3$ e $\text{GeF}_4 \cdots \text{PH}_3$, do que para o sistema $\text{GeF}_4 \cdots \text{AsH}_3$, indicando que a densidade compartilhada é maior na interação $\text{Ge} \cdots \text{N}$ e $\text{Ge} \cdots \text{P}$, do que a densidade compartilhada na interação $\text{Ge} \cdots \text{As}$. Na Figura 32f, é possível observar que os valores do $\nabla^2 \rho_{BCP}$ são positivos para os três complexos em análise, sendo assim, quando os valores do laplaciano da densidade no ponto crítico são maiores do que zero, a densidade está mais concentrada próximas aos núcleos atômicos. Diante disso, os complexos são definidos como interação de camada fechada, ou seja, caracterizam-se como ligação menos covalente (caráter iônico).

Diante desse pressuposto, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM são convergentes. É notório que, tanto no modelo de recobrimento quanto o modelo QTAIM os resultados apontam que todos os complexos possuem caráter iônico. Assim, a interpretação de ambos os resultados abordam uma compatibilidade de informações onde foi possível relatar que ambos foram sensíveis à análise das interações ácido e base de Lewis.

A Figura 33 esquematiza os resultados das propriedades de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distância de ligação para os tetrafluoretos de germânio interagentes com duas bases de Lewis.

Figura 33. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å^3) e Densidade de recobrimento ρ_{OP} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de germânio interagindo com duas base (NH_{3_2} , PH_{3_2} , AsH_{3_2}).



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Analisando os resultados da Figura 33a, observa-se que as distâncias de ligação dos tetrafluoretos de Germânio interagentes com duas bases variam de acordo com troca das bases de Lewis. Além disso, as distâncias dos complexos GeF₄...NH₃_2 e GeF₄...AsH₃_2 são compatíveis com os valores encontrados na literatura, sendo que, o valor de R obtido para o GeF₄...NH₃_2 na interação Ge...N foi de 2,032 Å, para o GeF₄...PH₃_2 na interação Ge...P foi de 2,461 Å e para o GeF₄...AsH₃_2 na interação Ge...As foi um valor de 2,565 Å. Observa-se que as distâncias aumentam de acordo com a tendência GeF₄...NH₃_2 > GeF₄...PH₃_2 > GeF₄...AsH₃_2.

Avaliando as Figuras 33b e 33d, percebe-se que os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} diminuí adotando a seguinte tendência: GeF₄...NH₃_2 > GeF₄...AsH₃_2 > GeF₄...PH₃_2. Os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} são positivos e indicam, respectivamente, que existe compartilhamento e compactação da densidade eletrônica (repulsão intra-recobrimento). Neste caso, os sistemas que apresentam maior J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} são os sistemas GeF₄...NH₃_2 e GeF₄...AsH₃_2, o que gera um maior compartilhamento de densidade eletrônica e maior compactação da densidade na ligação, enquanto o sistema GeF₄...PH₃_2 apresenta os menores valores para J_{OP}^{intra} e ρ_{OP}, o que

ocasiona em uma baixa compactação e menor repulsão intra-recobrimento da densidade eletrônica.

Com relação a Figura 33c, os valores de α_{OP} para os tetrafluoretos em análise são negativos, podendo observar um aumento na seguinte tendência $\text{GeF}_4 \cdots \text{AsH}_{3_2} > \text{GeF}_4 \cdots \text{PH}_{3_2} > \text{SiF}_4 \cdots \text{NH}_{3_2}$, sendo importante destacar que quando se obtém valores negativos de α_{OP} significa dizer que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é menor, pode-se caracterizar uma densidade de recobrimento bem menos polarizável após a aplicação do campo elétrico. Para o modelo de recobrimento, os valores baixos de α_{OP} indicam que a densidade compartilhada na interação $\text{Ge} \cdots \text{N}$, $\text{Ge} \cdots \text{P}$ e $\text{Ge} \cdots \text{As}$, é menos polarizável, a qual tem-se caráter similar de uma ligação iônica. Os resultados de α_{OP} estão de acordo com os resultados de J_{OP} e ρ_{OP} , pois o grau de compactação e a forma com que a densidade está distribuída entre as ligações, em cada complexo, condizem com o valor de densidade que é compartilhada entre o par ácido-base de Lewis.

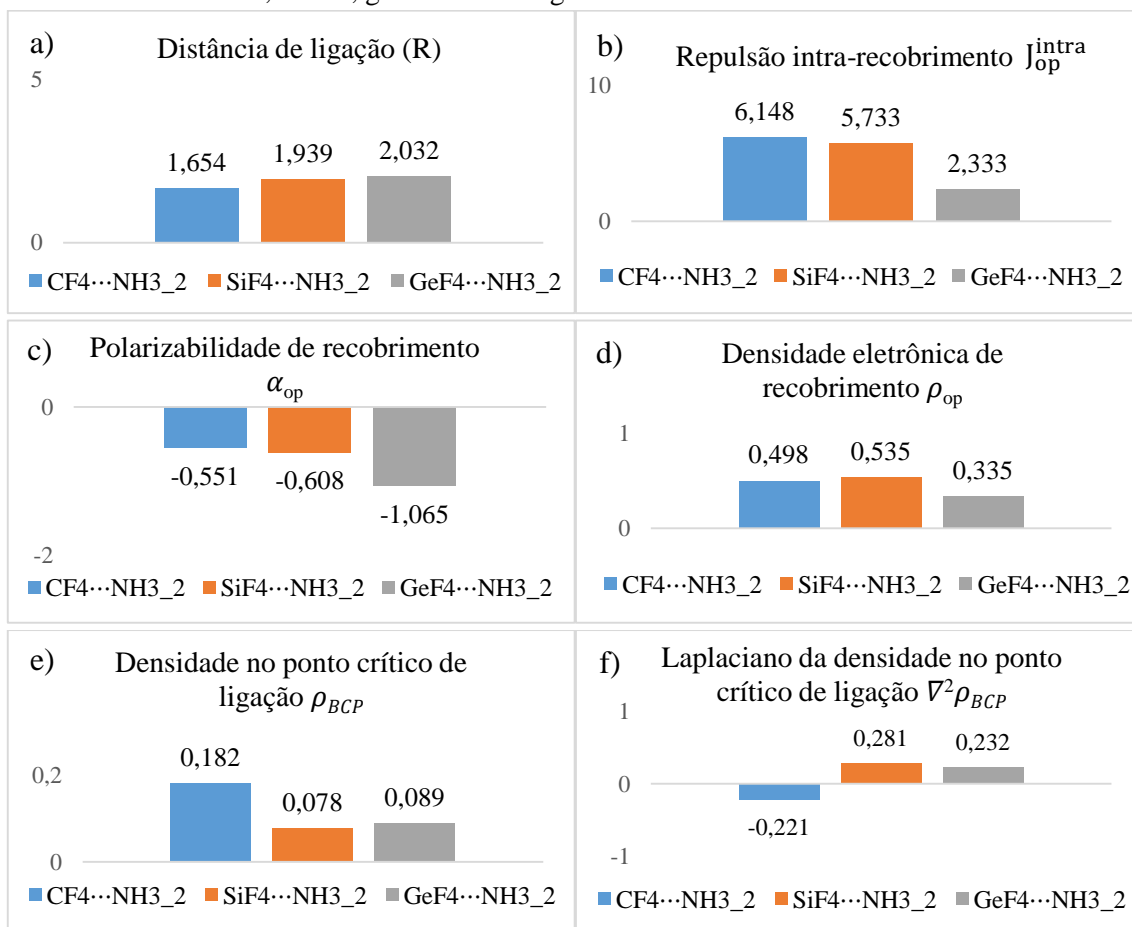
Em Relação a Figura 33e, observa-se que os valores de ρ_{BCP} são maiores para os sistemas $\text{GeF}_4 \cdots \text{NH}_{3_2}$ e $\text{GeF}_4 \cdots \text{PH}_{3_2}$, do que para o sistema $\text{GeF}_4 \cdots \text{AsH}_{3_2}$, indicando que a densidade compartilhada é maior na interação $\text{Ge} \cdots \text{N}$ e $\text{Ge} \cdots \text{P}$, do que a densidade compartilhada na interação $\text{Ge} \cdots \text{As}$. Na Figura 33f, nota-se que os valores do $\nabla^2 \rho_{BCP}$ são positivos para os três sistemas em análise, sendo assim, quando os valores do laplaciano da densidade no ponto crítico são maiores do que zero, a densidade está mais concentrada próximas aos núcleos atômicos. Diante disso, os sistemas são definidos como interações de camada fechada, ou seja, caracterizam-se como ligações menos covalentes para ambos os complexos (caráter iônico).

Diante do exposto anteriormente, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM são convergentes. É notório que, tanto no modelo de recobrimento quanto o modelo QTAIM os resultados apontam que todos os complexos possuem caráter iônico. Assim, a interpretação de ambos os resultados abordam uma compatibilidade de informações onde foi possível relatar que ambos foram sensíveis à análise das interações ácido e base de Lewis.

Na Figura 34 serão apresentados os resultados das propriedades de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distância de ligação para os tetrafluoretos de carbono, silício e germânio interagentes com duas amônias.

Figura 34. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do

elétron do ponto crítico da ligação $\rho_{BCP} (\frac{e}{a_0^3})$ e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP} (\frac{e}{a_0^3})$ da densidade no BCP para os tetrafluoretos de carbono, silício, germânio interagentes com duas amônias.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Analisando os resultados da Figura 34a, observa-se que as distâncias de ligação dos tetrafluoretos interagentes com duas amônias variam de acordo com a troca do átomo central. Além disso, as distâncias dos complexos CF₄···NH₃₂ e SiF₄···NH₃₂ são compatíveis com os valores encontrados na literatura, sendo que, o valor de R obtido para o CF₄···NH₃₂ na interação C···N foi de 1,654 Å, para o SiF₄···NH₃₂ na interação Si···N foi de 1,939 Å e para o GeF₄···NH₃₂ na interação Ge···N foi um valor de 2,032 Å. Observa-se que as distâncias aumentam de acordo com a tendência CF₄···NH₃₂ > SiF₄···NH₃₂ > GeF₄···NH₃₂.

Avaliando as Figuras 34b e 34d, percebe-se que os valores de J_{OP}^{intra} diminuem adotando a seguinte tendência: CF₄···NH₃₂ > SiF₄···NH₃₂ > GeF₄···NH₃₂. Os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} são positivos e indicam, respectivamente, que existe compartilhamento e compactação da densidade eletrônica (repulsão intra-recobrimento). Neste caso, os sistemas que apresentam maior J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} são os sistemas CF₄···NH₃₂ e SiF₄···NH₃₂, o que gera um maior compartilhamento de densidade eletrônica e maior compactação da densidade na ligação,

enquanto o sistema $\text{GeF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$ apresentou os menores valores para $J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$ e ρ_{OP} , o que ocasionou em uma baixa compactação e menor repulsão intra-recobrimento da densidade eletrônica.

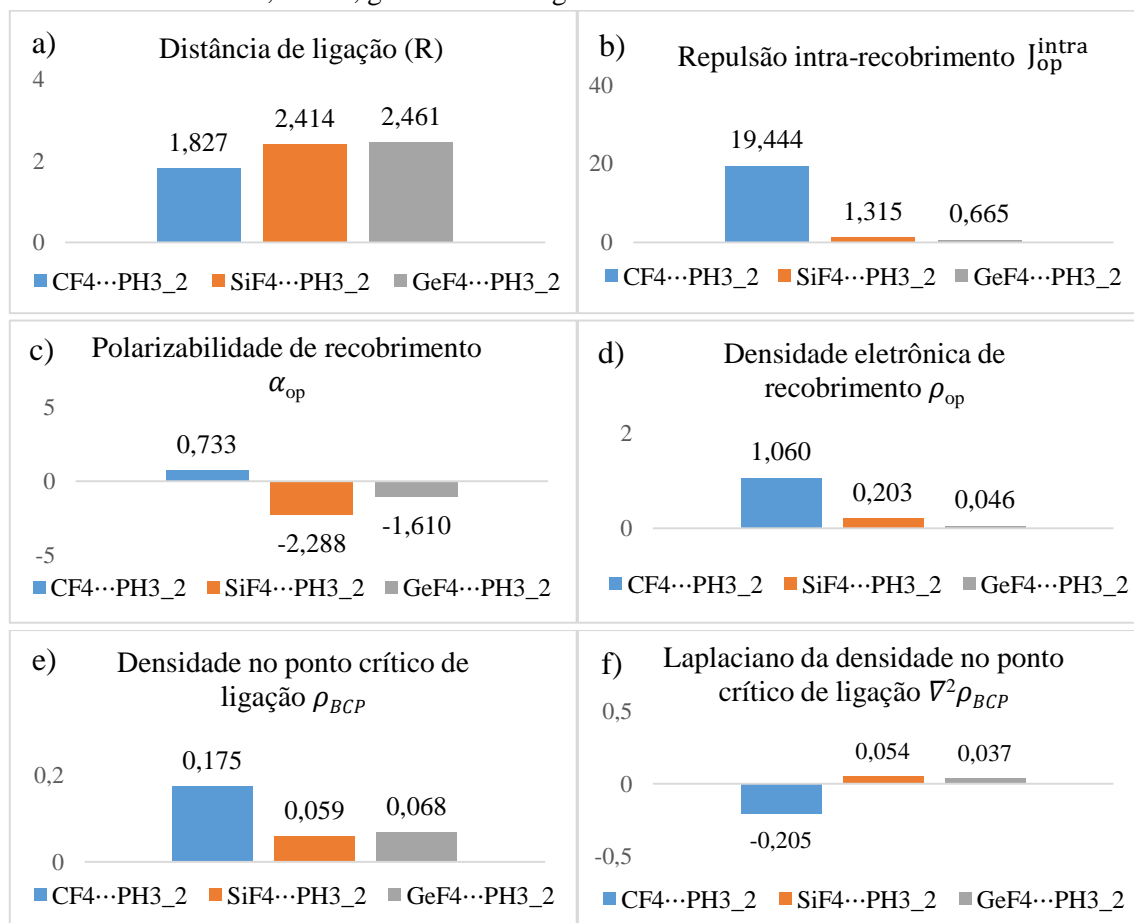
Na Figura 34c, nota-se que os valores de α_{OP} para os tetrafluoretos em análise são negativos, podendo observar que em ordem crescente de polarizabilidade esses complexos adotam a seguinte tendência $\text{GeF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2} > \text{SiF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2} > \text{CF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$, sendo importante destacar que quando se obtém valores negativos de α_{OP} significa dizer que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é menor, pode-se caracterizar uma densidade de recobrimento bem menos polarizável após a aplicação do campo elétrico. Para o modelo de recobrimento, os valores baixos de α_{OP} indicam que a densidade compartilhada na interação $\text{C} \cdots \text{N}$, $\text{Si} \cdots \text{N}$ e $\text{Ge} \cdots \text{N}$, é menos polarizável, a qual tem-se caráter similar de uma ligação iônica. Os resultados de α_{OP} estão de acordo com os resultados de J_{OP} e ρ_{OP} , pois o grau de compactação e a forma com que a densidade está distribuída entre as ligações, em cada complexo, condizem com o valor de densidade que é compartilhada entre o par ácido-base de Lewis.

Para o modelo QTAIM, é possível observar que os valores de ρ_{BCP} (Figura 34e) são maiores para os complexos $\text{CF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$ e $\text{GeF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$, do que para o sistema $\text{SiF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$, indicando que a densidade compartilhada é maior na interação $\text{C} \cdots \text{N}$ e $\text{Ge} \cdots \text{N}$, do que a densidade compartilhada na interação $\text{Si} \cdots \text{N}$. Na Figura 34f, observa-se que os valores do $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ são positivos para os complexos $\text{SiF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$ e $\text{GeF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$, sendo que, os valores de laplaciano da densidade no BCP acima de zero implicam em uma densidade que está mais concentrada próximas aos núcleos. No entanto, observa-se um valor negativo do $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ para o complexo $\text{CF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$, sendo indicativo de que a densidade eletrônica para este complexo está sendo maior nas regiões próximas ao ponto crítico da ligação.

Diante disso, no caso do complexo $\text{CF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$ pode-se afirmar que trata-se de uma interação compartilhada, caracterizando-se como uma ligação de caráter mais covalente, enquanto os complexos $\text{SiF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$ e $\text{GeF}_4 \cdots \text{NH}_{3,2}$ apresentam comportamento de interações de camada fechada, caracterizando-se como ligação menos covalente. Contudo, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM são divergentes. Assim sendo, a interpretação de ambos os resultados para esses complexos abordam uma incompatibilidade de informações.

Na Figura 35 serão apresentados os resultados das propriedades de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distância de ligação para os tetrafluoretos de carbono, silício e germânio interagentes com duas fosfinas.

Figura 35. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{OP} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de carbono, silício, germânio interagentes com duas fosfinas.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Avaliando os resultados da Figura 35a, observa-se que as distâncias de ligação dos tetrafluoretos interagentes com duas fosfinas variam de acordo com a troca do átomo central. Sendo assim, a distância obtida para o CF₄...PH_{3_2} na interação C...P foi de 1,827 Å, para o SiF₄...PH_{3_2} na interação Si...P foi de 2,414 Å e para o GeF₄...PH_{3_2} na interação Ge...P foi um valor de 2,461 Å. Observa-se que as distâncias aumentam de acordo com a tendência CF₄...PH_{3_2} > SiF₄...PH_{3_2} > GeF₄...PH_{3_2}.

Analisando as Figuras 35b e 35d, percebe-se que os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} diminuem adotando a seguinte tendência: CF₄...PH_{3_2} > SiF₄...PH_{3_2} > GeF₄...PH_{3_2}. Os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} são positivos e indicam, respectivamente, que existe compartilhamento e compactação da densidade eletrônica (repulsão intra-recobrimento). Neste caso, o complexo que apresentou maior J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} foi o complexo CF₄...PH_{3_2}, o que gera um maior compartilhamento de

densidade eletrônica e maior compactação da densidade na ligação, enquanto Os Complexos $\text{SiF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$ e $\text{GeF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$ apresentaram os menores valores para $J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$ e ρ_{OP} , o que ocasionaram em baixa compactação e menor repulsão intra-recobrimento da densidade eletrônica.

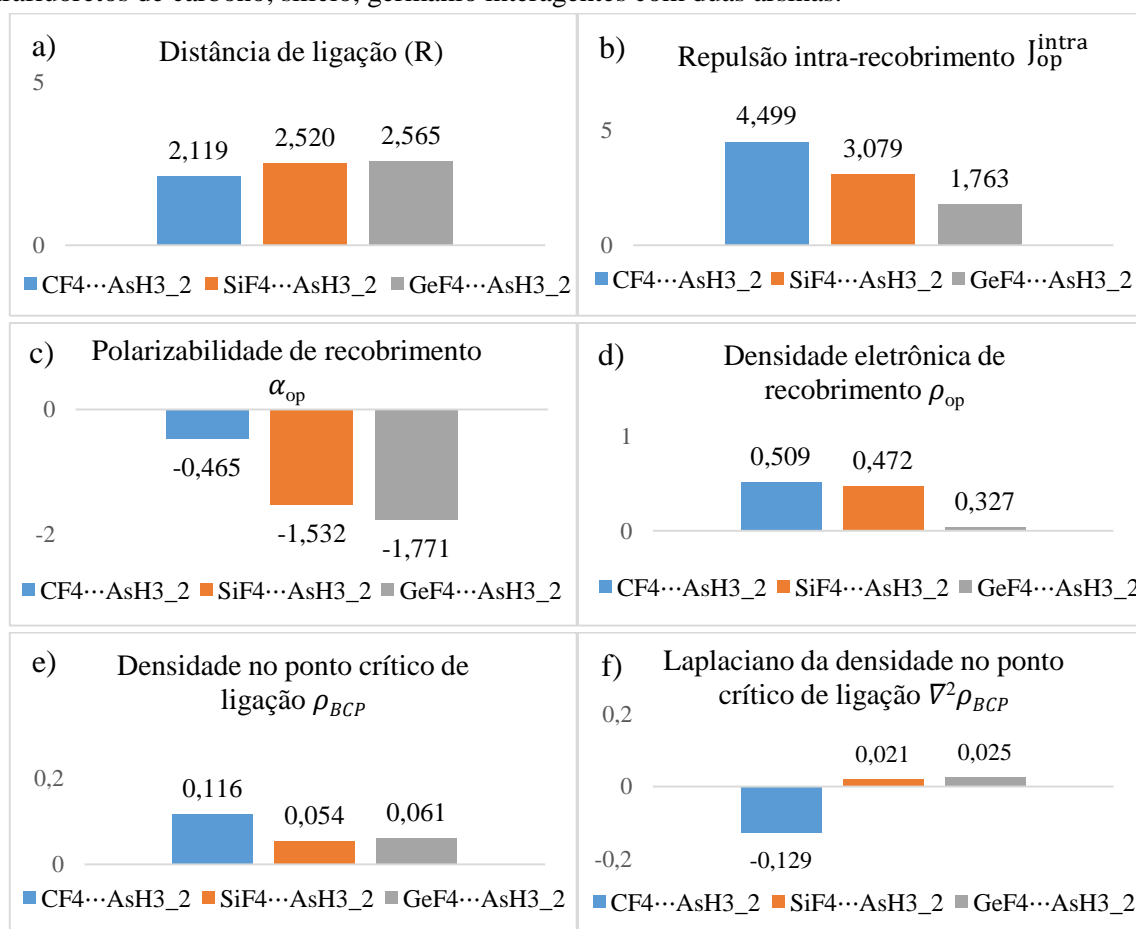
Na Figura 35c, observa-se que os valores de α_{OP} foram negativos para os complexos $\text{SiF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$ e $\text{GeF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$, por outro lado, para o complexo $\text{CF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$ foi positivo. Os valores negativos de α_{OP} afirmam que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é menor do que o dipolo permanente, caracterizando assim uma densidade de recobrimento menos polarizada após a aplicação do campo elétrico. Sendo assim, como a densidade de recobrimento é bem menos polarizável após a aplicação do campo elétrico, esses resultados de α_{OP} fornecem detalhes de que a densidade compartilhada nas interações dos complexos $\text{SiF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$, $\text{GeF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$, são um pouco menos polarizável. No caso de valor positivo de α_{OP} , a parcela de recobrimento do dipolo induzido é um pouco maior do que o dipolo permanente, caracterizando assim uma densidade de recobrimento um pouco mais polarizada. Apesar dos complexos apresentarem valores de polarizabilidade de recobrimentos negativos e positivos, os valores são baixos, sendo indicativo de uma interação de caráter menos covalente (ligação iônica).

Para o modelo QTAIM, observa-se que os valores de ρ_{BCP} (Figura 35e) é maior para os complexo $\text{CF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$, do que para os complexos $\text{SiF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$ e $\text{GeF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$, indicando que a densidade compartilhada é maior na interação $\text{C} \cdots \text{P}$, do que a densidade compartilhada na interações $\text{Si} \cdots \text{P}$ e $\text{Ge} \cdots \text{P}$. Na Figura 35f, Nota-se que os valores do $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ são positivos para os complexos $\text{SiF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$ e $\text{GeF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$, sendo que, os valores de laplaciano da densidade no BCP acima de zero implicam em uma densidade que está mais concentrada próximas aos núcleos. No entanto, observa-se um valor negativo do $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ para o complexo $\text{CF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$, sendo indicativo de que a densidade eletrônica para este complexo está sendo maior nas regiões próximas ao ponto crítico da ligação.

Diante desse contexto, no caso do complexo $\text{CF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$ pode-se afirmar que trata-se de uma interação compartilhada, caracterizando-se como uma ligação de caráter mais covalente, enquanto os complexos $\text{SiF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$ e $\text{GeF}_4 \cdots \text{PH}_{3,2}$ apresentaram comportamento de interações de camada fechada, caracterizando-se como ligação menos covalente. Com isso, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM são divergentes. Assim sendo, a interpretação de ambos os resultados para esses complexos abordam uma incompatibilidade de informações.

A Figura 36 esquematiza os resultados das propriedades de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e da distância de ligação para os tetrafluoretos de Carbono, Silício e Germânio interagentes com duas arsinas.

Figura 36. Propriedades das ligações químicas calculadas: Distância da ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento α_{op} (em Å³) e Densidade de recobrimento ρ_{op} (em e), densidade do elétron do ponto crítico da ligação ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$) e Laplaciano $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^3}$) da densidade no BCP para os tetrafluoretos de carbono, silício, germânio interagentes com duas arsinas.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Analisando os resultados da Figura 36a, observa-se que as distâncias de ligação dos tetrafluoretos interagentes com duas arsinas variam de acordo com a troca do átomo central. Sendo assim, as distâncias desses complexos são compatíveis com os valores encontrados na literatura, sendo que, o valor de R obtido para o CF₄...AsH_{3_2} na interação C...As foi de 2,119 Å, para o SiF₄...AsH_{3_2} na interação Si...As foi de 2,520 Å e para o GeF₄...AsH_{3_2} na interação Ge...As foi um valor de 2,565 Å. Observa-se que as distâncias aumentam de acordo com a tendência CF₄...AsH_{3_2} > SiF₄...AsH_{3_2} > GeF₄...AsH_{3_2}.

Nas Figuras 36b e 36d, observa-se que os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} diminuem adotando a seguinte tendência: $CF_4 \cdots AsH_{3,2} > SiF_4 \cdots AsH_{3,2} > GeF_4 \cdots AsH_{3,2}$. Os valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} são positivos e indicam, respectivamente, que existe compartilhamento e compactação da densidade eletrônica (repulsão intra-recobrimento). Neste caso, o complexo que apresentou maior J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} foi o complexo $CF_4 \cdots AsH_{3,2}$, que gerou um maior compartilhamento de densidade eletrônica e maior compactação da densidade na ligação, enquanto o sistema $SiF_4 \cdots AsH_{3,2}$ e $GeF_4 \cdots AsH_{3,2}$ apresentaram os menores valores para J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} , o que ocasionaram em menor compactação e baixa repulsão intra-recobrimento da densidade eletrônica.

Com relação a Figura 36c, nota-se que os valores de α_{OP} para os tetrafluoretos em análise são negativos, podendo observar que em ordem crescente de polarizabilidade esses complexos adotam a seguinte tendência $GeF_4 \cdots AsH_{3,2} > SiF_4 \cdots AsH_{3,2} > CF_4 \cdots AsH_{3,2}$, sendo importante destacar que quando se obtém valores negativos de α_{OP} significa dizer que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é menor, pode-se caracterizar uma densidade de recobrimento bem menos polarizável após a aplicação do campo elétrico. Para o modelo de recobrimento, os valores baixos de α_{OP} indicam que a densidade compartilhada na interação $C \cdots As$, $Si \cdots As$ e $Ge \cdots As$, é menos polarizável, a qual tem-se caráter similar de uma ligação iônica. Os resultados de α_{OP} estão de acordo com os resultados de J_{OP} e ρ_{OP} , pois o grau de compactação e a forma com que a densidade está distribuída entre as ligações, em cada complexo, condizem com o valor de densidade que é compartilhada entre o par ácido-base de Lewis.

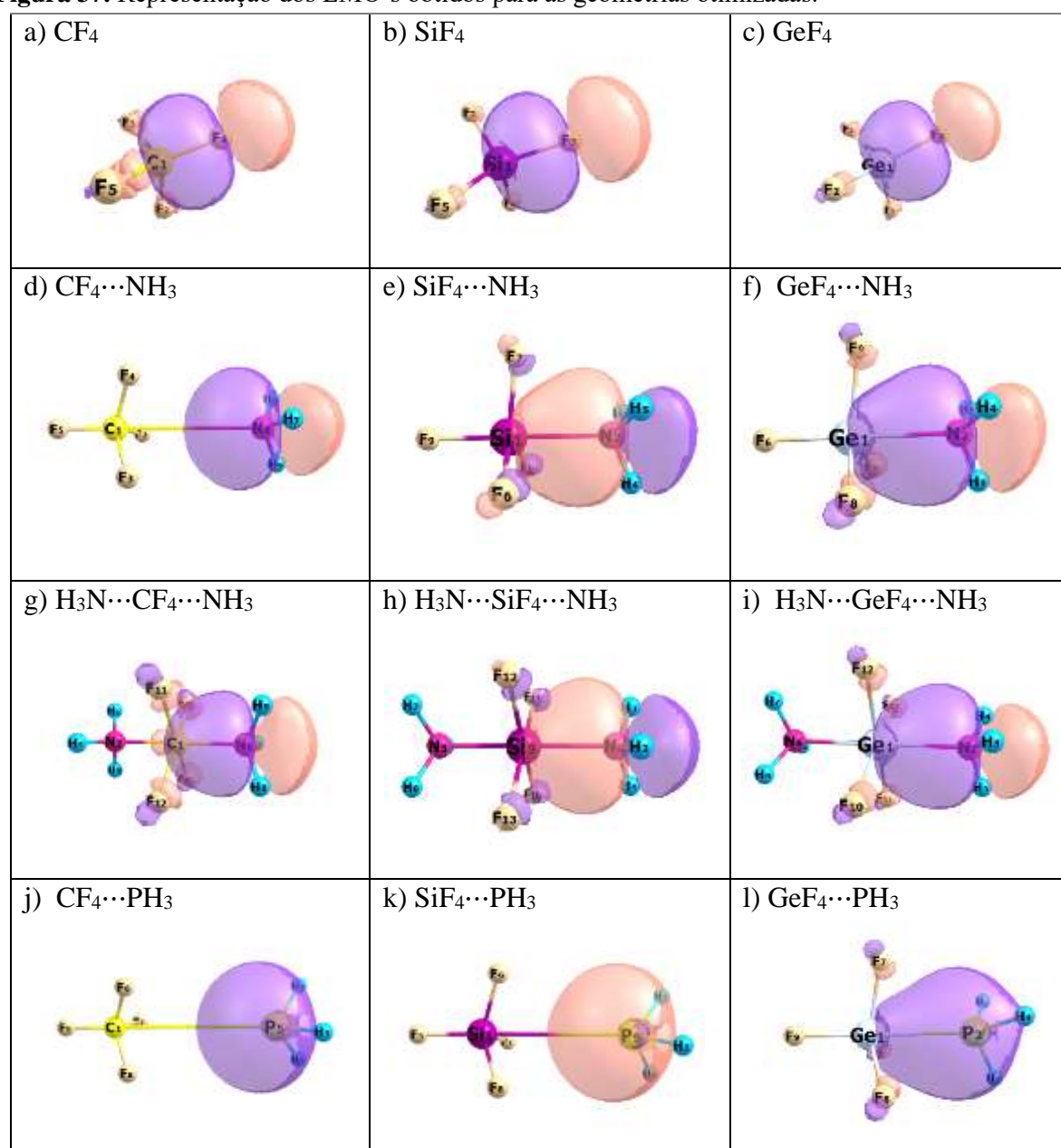
Para o modelo QTAIM, é possível observar que os valores de ρ_{BCP} (Figura 36e) é maior para os complexo $CF_4 \cdots AsH_{3,2}$, do que para os complexos $SiF_4 \cdots AsH_{3,2}$ e $GeF_4 \cdots AsH_{3,2}$, indicando que a densidade compartilhada é maior na interação $C \cdots As$, do que a densidade compartilhada na interações $Si \cdots As$ e $Ge \cdots As$. Na Figura 36f, observa-se que os valores do $\nabla^2 \rho_{BCP}$ são positivos para os complexos $SiF_4 \cdots AsH_{3,2}$ e $GeF_4 \cdots AsH_{3,2}$, sendo que, os valores de laplaciano da densidade no BCP acima de zero implicam em uma densidade que está mais concentrada próximas aos núcleos. No entanto, observa-se um valor negativo do $\nabla^2 \rho_{BCP}$ para o complexo $CF_4 \cdots AsH_{3,2}$, sendo indicativo de que a densidade eletrônica para este complexo está sendo maior nas regiões próximas ao ponto crítico da ligação.

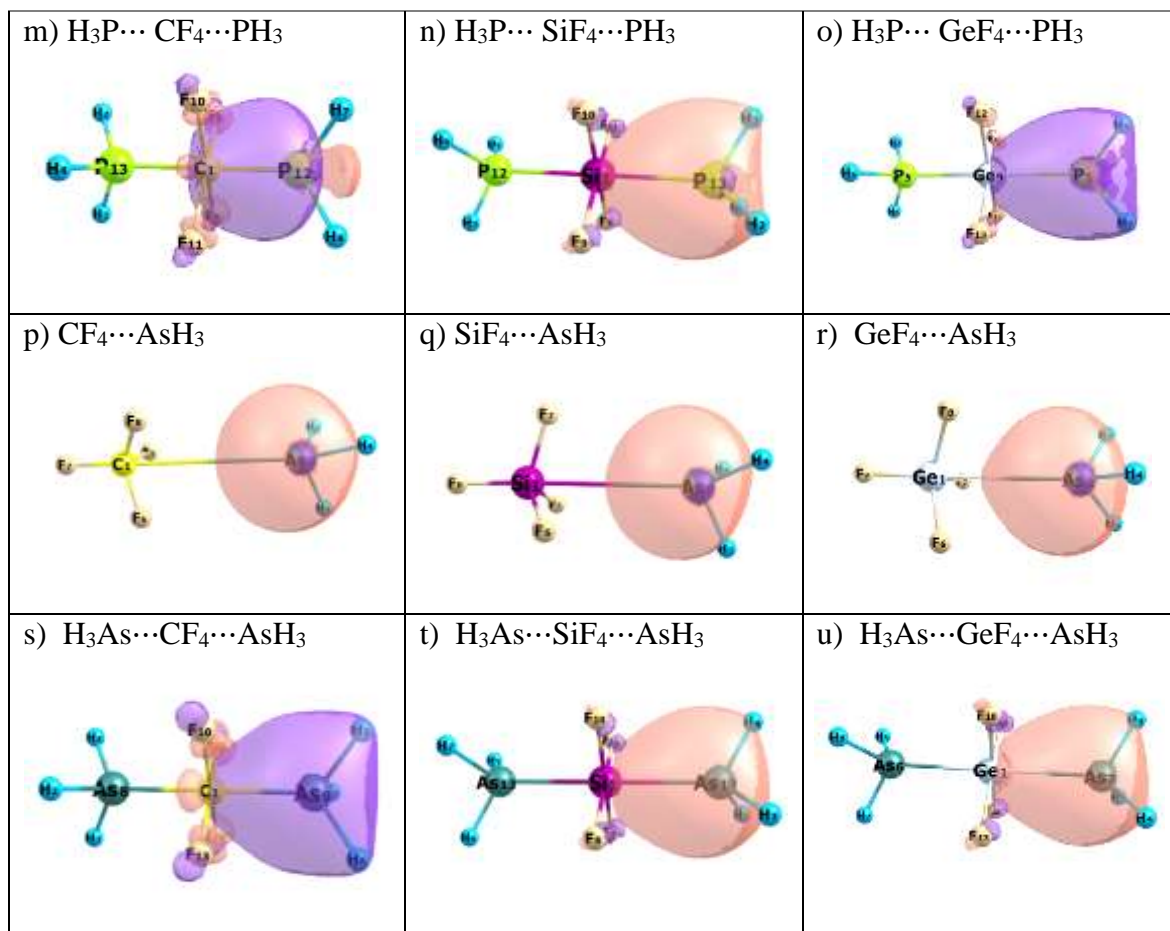
Perante o exposto, no caso do complexo $CF_4 \cdots AsH_{3,2}$ pode-se afirmar que trata-se de uma interação compartilhada, caracterizando-se como uma ligação de caráter mais covalente, enquanto os complexos $SiF_4 \cdots AsH_{3,2}$ e $GeF_4 \cdots AsH_{3,2}$ apresentaram comportamento de

interações de camada fechada, caracterizando-se como ligação menos covalente. Com isso, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM são divergentes. Assim sendo, a interpretação de ambos os resultados para esses complexos abordam uma incompatibilidade de informações.

A Figura 37 esquematiza as geometrias dos respectivos LMO's das ligações químicas que foram analisadas. Essas geometrias são os resultados das otimizações realizadas.

Figura 37. Representação dos LMO's obtidos para as geometrias otimizadas.



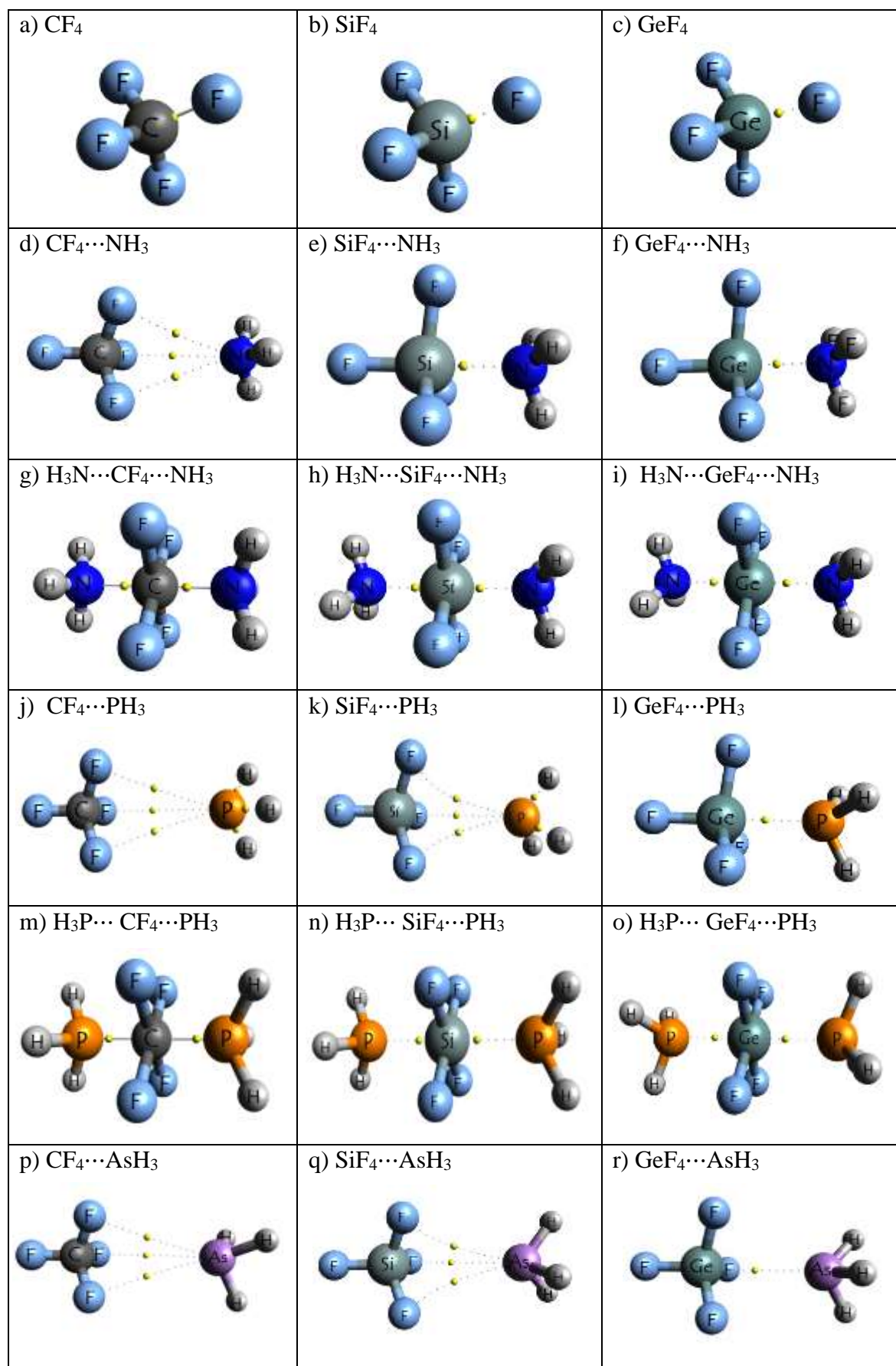


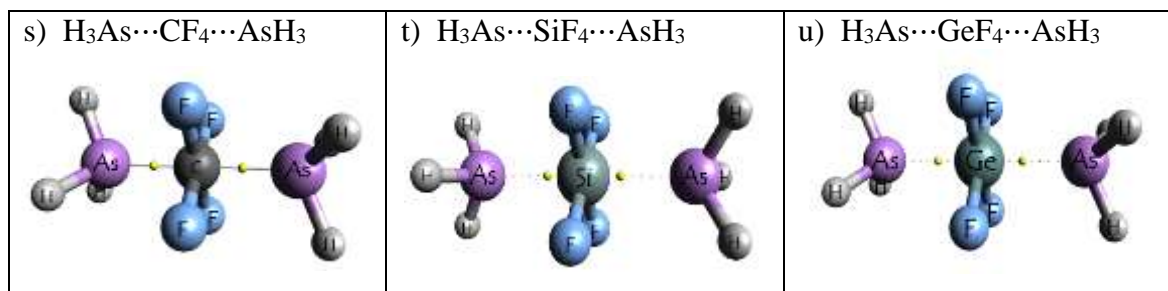
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Na Figura 37, foi possível observar os LMOs que foram associados as ligações químicas investigadas. Com o programa ChemBOS foi possível calcular as propriedades de recobrimento, referente ao tipo de característica que o LMO recebe. A repulsão intra-recobrimento mediu o grau de compactação do recobrimento de uma ligação química, calculando a repulsão de uma densidade de recobrimento com ela própria. Já a repulsão inter-recobrimento emprega duas densidades de recobrimento de ligações distintas, admitindo uma análise da interação de duas ligações químicas. A repulsão extra-recobrimento pode ser calculada entre a densidade de recobrimento de uma ligação e um par isolado ou caroço de um átomo envolvido na ligação de interesse (MOURA JR, 2013).

A Figura 38 representa por meio do esquema os pontos críticos de ligação encontrados para os tetrafluoretos isolados. Observa-se que os ácidos interagentes com apenas uma base adotam sempre uma geometria tetraédrica ou bipiramidal de base triangular distorcida. Por outro lado, a interação com duas bases induz a planaridade do ácido.

Figura 38. Localização dos pontos críticos de ligação, encontrados para todos os sistemas estudados.





Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

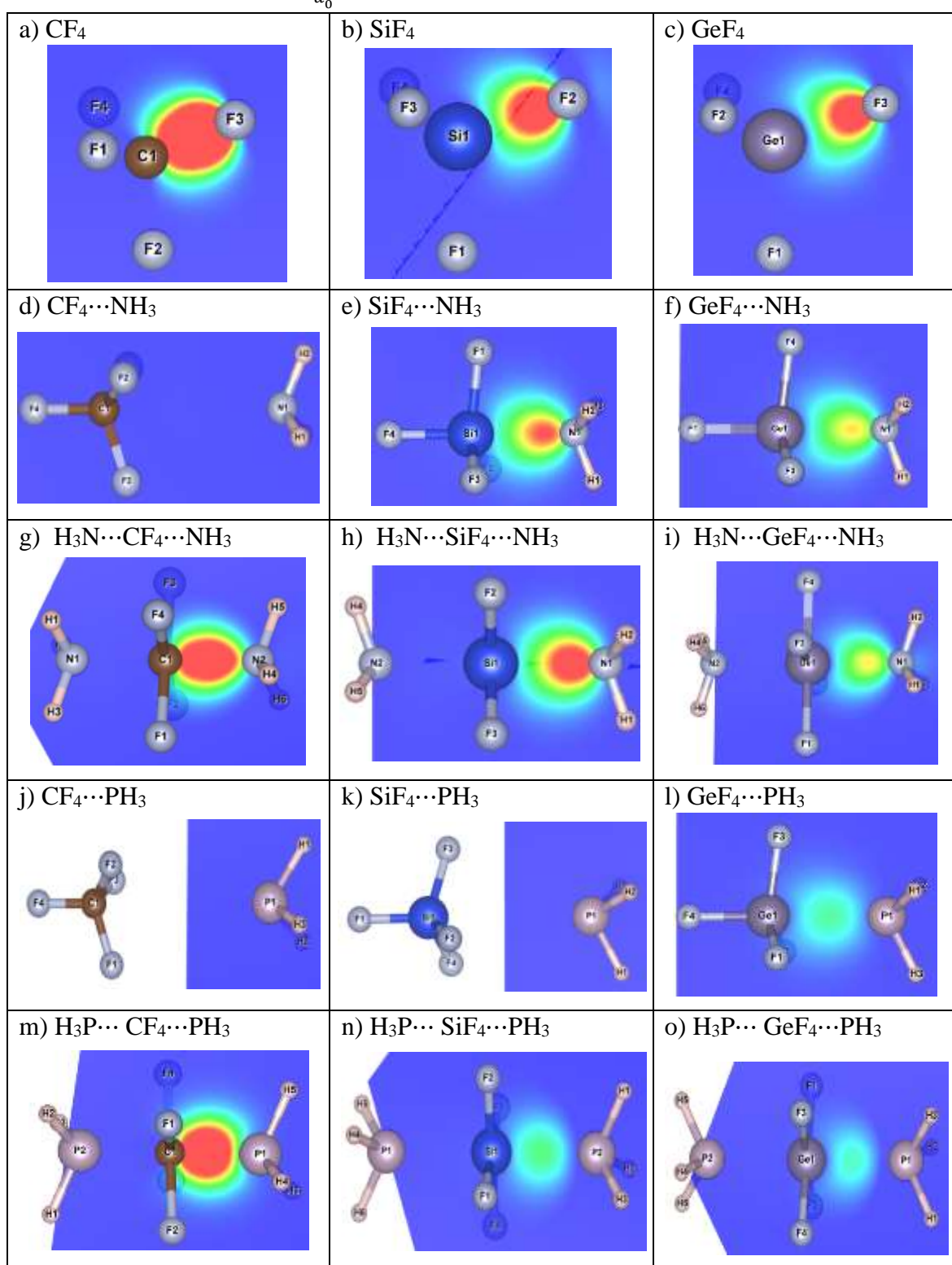
Os caminhos de ligação (BCPs) mostrados nas Figuras 38a-b-c, segundo a teoria de Bader (2009), correspondem a interações estabilizantes. Os centros atratores são caracterizados por quatro caminhos de ligação $\text{A}\cdots\text{F}$ ($\text{A} = \text{C}, \text{Ge}$ e Si). Os caminhos de ligação nas estruturas dos sistemas moleculares $\text{X}\cdots\text{Y}$ (Figuras 38d-u) correspondem às interações σ -hole de tetrel e o par de elétrons livre das bases. De acordo com Grabowski (2017b), os centros ácidos de Lewis são caracterizados por quatro caminhos de ligação ZF_4 interagentes com um ou dois ligantes, respectivamente. Em seus estudos, o complexo $\text{CF}_4\cdots\text{NH}_3$ é a única exceção relatada, uma vez que o Nitrogênio da amônia não está conectado diretamente com o átomo de carbono, mas sim com os atratores de flúor através de três BCPs, o que é surpreendente porque os átomos F são caracterizados pelo EP negativo. Diante desse fato, o autor desse estudo teórico relata que as repulsões eletrostáticas $\text{F}\cdots\text{N}$ são consideradas muito fracas, uma vez que o potencial eletrostático nos centros de CF_4 é igual a apenas -0,002 au (GRABOWSKI, 2017b).

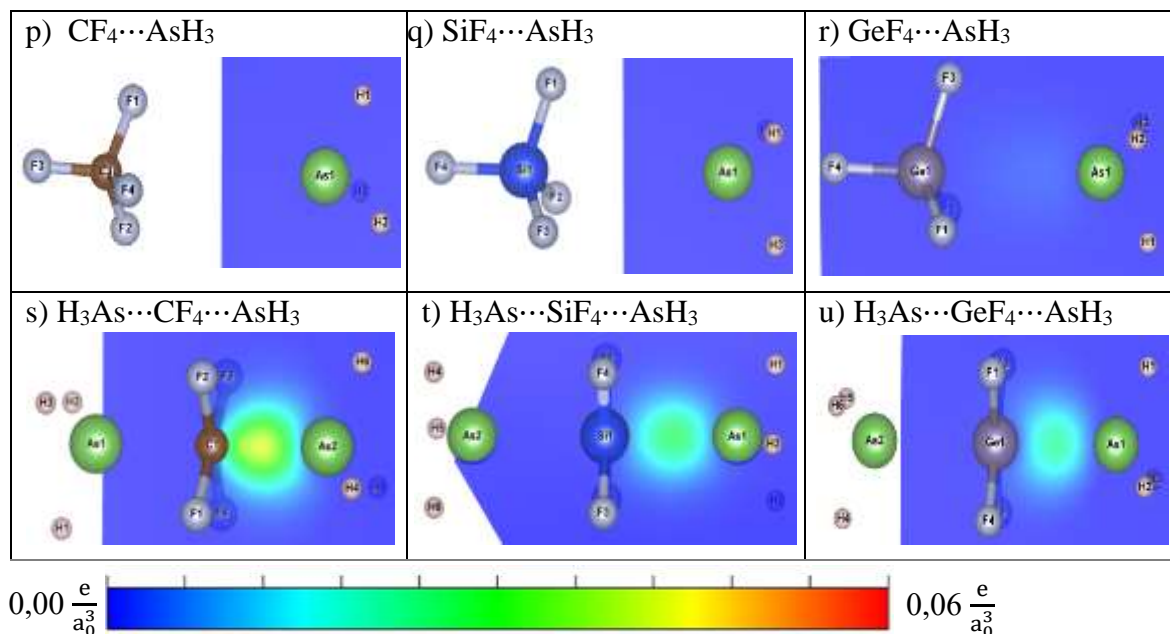
Neste estudo, observa-se que outros complexos apresentaram comportamento similar ao $\text{CF}_4\cdots\text{NH}_3$, do ponto de vista de apresentarem três BCP's na interação ácido-base. Os complexos que apresentaram esse tipo de comportamento foram: $\text{CF}_4\cdots\text{PH}_3$, $\text{CF}_4\cdots\text{AsH}_3$, $\text{SiF}_4\cdots\text{PH}_3$, $\text{SiF}_4\cdots\text{AsH}_3$, sendo assim, os trabalhos realizados por Grabowski (2017b) não abordaram esses apontamentos para esses complexos. Salienta-se que esses mesmos complexos, quando interagem com duas moléculas da base de Lewis, apresentam comportamento similar a todos os outros complexos, contendo apenas um BCP por interação ácido-base. Consideram-se que uma análise mais detalhada desses complexos pode evidenciar aspectos interessantes sobre a natureza dessas interações. Indica-se, por exemplo, acompanhar a variação das propriedades QTAIM em caminhos de reação acompanhando o abandono do grupo F ou da base de Lewis em alguns desses sistemas moleculares, sendo essa uma das perspectivas futuras desse trabalho para publicação de um artigo.

A literatura descreve que os substituintes de flúor retiram elétrons do átomo central, aumentando o seu potencial eletrostático positivo (POLITZER *et al.*, 2009). Assim, o átomo central se torna um ácido de Lewis bem mais eficiente. Assim, o centro tetrel nos compostos

do tipo XF_4 interagem fortemente com bases de Lewis. Na Figura 39a-u estão ilustrados os mapas da densidade de recobrimento gerada pelo ChemBOS, observa-se mapas com diferentes intensidades.

Figura 39. Densidades eletrônicas de recobrimento dos sistemas moleculares estudados. Mapas de cores em RGB no intervalo de 0 à $0,06 \frac{e}{a_0^3}$.





Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Por fim, na Figura 39a-u observam-se a esquematização dos mapas de densidade eletrônica dos complexos apresentados na Tabela 2 gerados através do ChemBOS. Através destes mapas, foi possível realizar uma análise qualitativa da distribuição da densidade eletrônica, sendo possível ver as tendências dos resultados apresentados e discutidos anteriormente. Destacam-se a visível diferença entre a densidade de recobrimento nos tetrafluoretos (Figuras 39a-b-c-e-f-g-h-i-l-m-n-o-s-t-u).

6 CONCLUSÕES

O modelo de recobrimento tem grande potencial para extrair informações dos mais variados sistemas moleculares de forma distinta dos métodos já relatados na literatura. Neste modelo, os baixos valores de α_{OP} indicaram que a ligação química em análise apresentava um caráter menos covalente. No caso dos valores de J_{OP}^{intra} e ρ_{OP} , indicaram uma intensa mudança no compartilhamento da densidade e compactação exibida pela polarizabilidade de recobrimento.

Com relação aos tetrafluoretos em análise, os centros ácidos interagentes com apenas uma base adotam sempre uma geometria tetraédrica ou bipiramidal de base triangular distorcida. Por outro lado, a interação de centros ácidos com duas bases induz a planaridade do ácido.

Neste estudo, observa-se que alguns complexos apresentaram comportamento similar ao $CF_4 \cdots NH_3$ (já relatado na literatura), do ponto de vista de apresentarem três BCP's na interação ácido-base. Os complexos que apresentaram esse tipo de comportamento foram: $CF_4 \cdots PH_3$, $CF_4 \cdots AsH_3$, $SiF_4 \cdots PH_3$, $SiF_4 \cdots AsH_3$, sendo que, os trabalhos utilizados no suporte para revisão da literatura não abordaram esses apontamentos para esses complexos.

Os modelos computacionais de análise de ligação química utilizados nesse estudo computacional forneceram alguns resultados coerentes com os resultados da literatura dos complexos baseados nas interações ácido e base de Lewis. Entretanto, o modelo de recobrimento demonstrou uma maior sensibilidade para determinar as propriedades da densidade eletrônica.

REFERÊNCIAS

- ABREU, H. D. **Estudo de sistemas químicos aplicando-se a Teoria do Funcional de Densidade**. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2004.
- ALCAMÍ, M.; MÓ, O.; YÁÑEZ, M. “Computational chemistry: A useful (sometimes mandatory) tool in mass spectrometry studies”, *Mass Spectrometry Reviews*, 20 (4), p. 195-245. 2001.
- ALMEIDA, L. M. A. A. **Aplicação de Funcionais Não Locais da Densidade a Sólidos, Superfícies e Agregados**. Tese de doutorado. Universidade de Aveiro. 2005.
- ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **MOLECULAR QUANTUM MECHANICS**. 4th editio ed. New York: Oxford University Press Inc., 2005.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5º ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 7º ed. Bookman Editora, 2018.
- ATKINS, P.; PAULA, J.; FRIEDMAN, R. **Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 2009.
- BADER, R. A. **Quantum theory of molecular structure and its applications**. Chemical Reviews, 1991.
- BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1990.
- BADER, R. F. W. Bond paths are not chemical bonds. *The Journal of Physical Chemistry*. A, v. 113, n. 38, p. 10391-10396, 2009.
- BADER, R. F. W; ESSÉN, H. The characterization of atomic interactions. *The Journal of chemical physics*, v. 80, n. 5, p. 1943-1960, 1984.
- BALL, D. W. *Physical Chemistry*. 2ª ed. Stamford: CENGAGE Learning, 2015.

BATISTA, V. H. S. C.; GRANATO, A. C.; ANGELOTTI, W. F. D. Comparação entre Funcionais de Densidade no Estudo de Propriedades Eletrônicas de derivados da Artemisinina. *Química Nova*, v. 39, n. 3, p. 298-304, 2016.

BAUZÁ, A.; MOOIBROEK, T. J.; FRONTERA, A. Tetrel bonding interactions. *The Chemical Record*, 16(1), 473-487. 2016.

BAUZÁ, A.; MOOIBROEK, T. J.; FRONTERA, A. Tetrel-Bonding Interaction: Rediscovered Supramolecular Force?. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 47, p. 12317-12321, 2013.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry: III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993.

BRAMMER, L. Halogen bonding, chalcogen bonding, pnictogen bonding, tetrel bonding: origins, current status and discussion. *Faraday Discussions*, v. 203, p. 485-507, 2017.

BURKE, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of chemical physics*, v. 136, n. 15, 2012.

CAPELLE, K., **A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory-Web**. Draft. 2006.

CHAI, J.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 44, p. 6615-6620, 2008.

CHANG, R. *Química geral*. AMGH Editora, 2009.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. Química. 11a Edição. **Bookman**. 2013.

CLARK, T.; HENNEMANN, M.; MURRAY, J. S.; & POLITZER, P. Halogen bonding: the σ -hole. *Journal of molecular modeling*, 13(2), 291-296. 2007.

CLARK, T.; MURRAY, J. S.; LANE, P.; POLITZER, P. Why are dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone such good solvents?. *Journal of molecular modeling*, 14(8), 689-697. 2008.

COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for density functional theory. **Chemical reviews**, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2012.

CORTÉS-GUZMÁN, Fernando; BADER, Richard FW. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 5-6, p. 633-662, 2005.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry**, John Wiley & Sons Ltd, 2002.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

DAVIS, M. F.; LEVASON, W.; REID, G.; WEBSTER, M. **Complexes of germanium(IV) fluoride with phosphane ligands: Structural and spectroscopic authentication of germanium(IV) phosphane complexes**. *Dalton Trans.* 2008.

DEWAR, M. J. S; THIEL, W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 15, p. 4899-4907, 1977.

DEWAR, M. J.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. **Journal of the American Chemical Society**, 107(13), 3902-3909. 1985.

DUNNING, T. H. Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations .1. The atoms boron through neon and hydrogen. **Journal of Chemical Physics**, 1989.

FILGUEIRAS, C. A. L. GILBERT LEWIS E O CENTENÁRIO DA TEORIA DE LIGAÇÃO POR PAR DE ELÉTRONS. **Química Nova**, v. 39, n. 10, p. 1262-1268, 2016.

FREITAS, L. C. Prêmio Nobel de Química 1998. **Química Nova na Escola**, 1998.

FRONTERA, A. Tetrel Bonding Interactions Involving Carbon at Work: Recent Advances in Crystal Engineering and Catalysis. C – **Journal of Carbon Research**, v. 6, n. 4, p. 60, 2020.

GEORGE, J.; DERINGER, V. L.; DRONSKOWSKI, R. Cooperativity of halogen, chalcogen, and pnictogen bonds in infinite molecular chains by electronic structure theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 17, p. 3193-3200, 2014.

GILBERT, A. *Introduction to computational quantum chemistry: theory*. The Australian National University, Craig Building. 2007.

GOMES, A. K. M. S. *Estudo teórico dos estados excitados de Porfirinas da família das Oxoclorinas*, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. Trabalho de conclusão de curso. 2020.

GORDON, M. S.; FREITAG, M. A.; BANDYOPADHYAY, P.; JENSEN, J. H.; KAIRYS, V.; STEVENS, W. J. The effective fragment potential method: A QM-based MM approach to modeling environmental effects in chemistry. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 2, p. 293-307, 2001.

GRABOWSKI, S. J. Hydrogen and halogen bonds are ruled by the same mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 19, p. 7249-7259, 2013.

GRABOWSKI, S. J. Hydrogen bonds, and σ -hole and π -hole bonds—mechanisms protecting doublet and octet electron structures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 44, p. 29742-29759, 2017a.

GRABOWSKI, S. J. Lewis Acid Properties of Tetrel Tetrafluorides—The Coincidence of the σ -Hole Concept with the QTAIM Approach. *Crystals*, 2017b.

GRABOWSKI, S. J. Pnictogen and tetrel bonds—Tetrahedral Lewis acid centres. *Structural Chemistry*, 1-12. 2019.

GRABOWSKI, S. J. Tetrel bond– σ -hole bond as a preliminary stage of the S_N2 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014.

GRABOWSKI, S. J. **Tetrel centros de estanho e chumbo coordenados com penta e hexa**. *Appl. Organomet. Chem.* 2017c.

GRABOWSKI, S.J.; LESZCZYNSKI, J. (Eds.) *Hydrogen Bonding—New Insights; Volume 3 of the Series: Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*; Springer: Berlin, Germany, 2006.

HELMINIAK, H. M., KNAUF, R. R., DANFORTH, S. J., & PHILLIPS, J. A. (2014). Structural and Energetic Properties of Acetonitrile–Group IV (A & B) Halide Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(24), 4266-4277.

HETTEMA, H. **Quantum chemistry: classic scientific papers**. World Scientific, 2000.

HIBERTY, P. C. **A chemist's guide to valence bond theory**. Wiley-Interscience, 2008.

HIBERTY, P. C.; HUMBEL, S.; BYRMAN, C. P.; VAN LENTHE, J. H. Compact valence bond functions with breathing orbitals: Application to the bond dissociation energies of F₂ and FH. *The Journal of chemical physics*, 101(7), 5969-5976. 1994.

HIBERTY, P. C.; SHAIK, S. Breathing-orbital valence bond method—a modern valence bond method that includes dynamic correlation. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 108, n. 5, p. 255-272, 2002.

HIMMETOGLU, B.; FLORIS, A.; DE GIRONCOLI, S.; COCOCCIONI, M. Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+ U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2014.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* v.136, n.3B, nov. 1964.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A. **Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad**. 1997.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2006.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2^a ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

JUNIOR, C. V. S. **Implementações computacionais e aplicação no estudo de ligações químicas em metais hexacarbonil isoeletrônicos**. Universidade Federal da Paraíba, 2019.

KLEIER, D. A.; HALGREN, T. A.; HALL JR, J. H.; LIPSCOMB, W. N. Localized molecular orbitals for polyatomic molecules. I. A comparison of the Edmiston-Ruedenberg and Boys localization methods. *The Journal of Chemical Physics*, 61(10). 1974.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist's guide to density functional theory**. John Wiley & Sons, 2015.

KRISHNAN, R. B. J. S.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R.; POPLER, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of chemical physics*, 1980.

KUMAR, P. S. V.; RAGHAVENDRA, V.; SUBRAMANIAN, V. **Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding**, J.Chem.Sci. Outubro. 2016.

LACONSAY, C. J.; GALBRAITH, J. M. A valence bond theory treatment of tetrel bonding interactions. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1116, p. 202-206, 2017.

LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*, 4th ed., 1991.

LEWARS, E. G. Ab initio Calculations. In: **Computational Chemistry**. Springer, Cham, p. 193-419. 2016a.

LEWARS, E. G. Density functional calculations. In: **Computational Chemistry**. Springer, Cham, p. 483-563. 2016b.

LEWARS, E. G. Semiempirical calculations. In: **Computational Chemistry**. Springer, Cham, p. 421-482. 2016c.

LEWARS, E. G. The concept of the potential energy surface. In *Computational chemistry* (pp. 9-49). Springer, Cham. 2016.

LEWIS, Gilbert N. The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 4, p. 762-785, 1916.

LI, Q. Z., ZHUO, H. Y., LI, H. B., LIU, Z. B., LI, W. Z., & CHENG, J. B. Tetrel-hydride interaction between XH_3F ($X = C, Si, Ge, Sn$) and HM ($M = Li, Na, BeH, MgH$). *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(11), 2217-2224. 2015.

LIMA, E. M., **Estudo Computacional Dos Adutos Ácido-Base De Lewis**, 45 f (Monografia) Centro de ciências Agrárias, Universidade federal da Paraíba, Areia-PB, 2018.

LIMA, N. A.; CALDAS, M. J. Long range van der Waals density functional: Dimers involving alkali-metal, alkaline-earth-metal, and noble-gas atoms. *Physical Review B*, v. 72, n. 3, p. 033109, 2005.

LIPKOWSKI, P.; GRABOWSKI, S. J.; LESZCZYNSKI, J. Properties of the halogen–hydride interaction: an ab initio and “atoms in molecules” analysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 34, p. 10296-10302, 2006.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 2012.

MANI, D.; ARUNAN, E. The X-C...Y Carbon Bond. In: Scheiner S. (eds) Noncovalent Forces. *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, vol 19. 2015.

MANI, D.; ARUNAN, E. A. XC ... Y (X = O / F, y = O / S / F / Cl / Br / N / P) 'carbon bond' and hydrophobic interactions. *Chem. Phys.* 2013.

MCWEENY, R. **Methods of Molecular Quantum Mechanics**, Academic Press, 2001.

MICHALCZYK, M.; ZIERKIEWICZ, W.; WYSOKIŃSKI, R.; SCHEINER, S. Hexacoordinated Tetrel-Bonded Complexes between TF₄ (T= Si, Ge, Sn, Pb) and NCH: Competition between σ - and π -Holes. *Chem. Phys. Chem*, 20(7), 959-966. 2019.

MILLER, D. B.; SISLER, H. H. Observations on the addition compound of silicon tetrafluoride and ammonia. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 19, p. 4998-5000, 1955.

MORGON, N. H. **Computação em química teórica: informações técnicas**. Campinas – SP Química Nova, 2001.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. **Teoria do funcional da densidade**. Química nova, Campinas-SP, 1995.

Morgon, N. H.; COUTINHO, K. (eds). *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.

MOURA JR, R. T. Propriedades da Região de Recobrimento da Ligação Química – Aplicação em Moléculas e Métodos de Embedding do Estado Sólido. **173 f. (Tese de Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Recife, Recife**. 2013.

MOURA JR, R. T.; NETO, A. N. C.; MALTA, O. L.; LONGO, R. L. Overlap properties of chemical bonds in generic systems including unusual bonding situations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 26, n. 11, p. 1-18, 2020.

MURRAY, J. S.; LANE, P.; POLITZER, P. *Expansion of the σ -hole concept*. J.Mol. Model. 2009.

MYERS, R. J.; MAHAN, B. M. **Química: um curso universitário**. Editora Blucher, 1995.

NASCIMENTO, Vinícius Henrique da Cruz. **Estudo computacional da interação do grafeno com gases do efeito estufa**. Universidade Federal da Paraíba – Campus II. 2020.

OLIVEIRA, B.G.; ARAÚJO, R.C.M.U.; RAMOS, M.Z. A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânica-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. R. *Quim. Nova*. 2010.

PALUSIAK, M. On the nature of halogen bond–The Kohn–Sham molecular orbital approach. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 945, n. 1-3, p. 89-92, 2010.

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. *Journal of the American Chemical Society*, v. 53, n. 4, p. 1367-1400, 1931.

PIELA, L. *Ideas of Quantum Chemistry*. 2007.

PIPEK, J.; MEZEY, P. G. J. A fast-intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semi-empirical linear combination of atomic orbital wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 1989.

POLITZER, P.; MURRAY, J. S.; CLARK, T. Halogen bonding and other σ -hole interactions: a perspective. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 27, p. 11178-11189, 2013.

POLITZER, P.; MURRAY, J. S.; LANE, P.; CONCHA, M. C. **Complexos eletrostaticamente conduzidos de SiF₄ com aminas**. *Int. J. Quantum Chem.* 2009.

POPLE, J. A.; BEVERIDGE, D. L.; DOBOSH, P. A. Approximate self-consistent molecular-orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 6, p. 2026-2033, 1967.

RESENDE, J. E. de. **Especiação química e termodinâmica da complexação do cromo hexavalente com ligantes polidentados**. 2013. 91 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

RESNICK, R.; EISBERG, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro, 1979.

RIBEIRO, I. H. S. **Estudo teórico das propriedades eletrônicas e estruturais do mecanismo de adsorção de íons metálicos com a matriz de vanilina**. Dissertação de Mestrado em Química Ambiental. UFT. 2019.

RILEY, K. E.; HOBZA, P. Investigations into the nature of halogen bonding including symmetry adapted perturbation theory analyses. **Journal of chemical theory and computation**, v. 4, n. 2, p. 232-242, 2008.

SÁNCHEZ-SANZ, G.; TRUJILLO, C.; SOLIMANNEJAD, M.; ALKORTA, I.; ELGUERO, J. Orthogonal interactions between nitril derivatives and electron donors: pnictogen bonds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(34), 14310-14318. (2013).

SANTRA, Biswajit. **Density-functional theory exchange-correlation functionals for hydrogen bonds in water**. Tese de Doutorado. Technische Universität Berlin Berlin. 2010.

SCHNEIDER, H. J. **Binding Mechanisms in Supramolecular Chemistry**. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009.

SCHEINER, S. Comparison of halide receptors based on H, halogen, chalcogen, pnictogen, and tetrel bonds. *Faraday Discussions*, v. 203, p. 213-226, 2017b.

SCHEINER, S. Systematic elucidation of factors that influence the strength of tetrel bonds. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 29, p. 5561-5568, 2017a.

SCHEINER, S. The ditetrel bond: noncovalent bond between neutral tetrel atoms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(29), 16606-16614. 2020.

SCHEINER, S. The pnictogen bond: Its relation to hydrogen, halogen, and other noncovalent bonds. **Accounts of chemical research**, v. 46, n. 2, p. 280-288, 2013.

SERBIM, U. N. L. **Problemas conceituais em química associados às grandezas equivalentes e independentes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. 2009.

SETHIO, D.; OLIVEIRA, V.; KRAKA, E. Quantitative assessment of tetrel bonding utilizing vibrational spectroscopy. *Molecules*, v. 23, n. 11, p. 2763, 2018.

SHAIK, S.; DANOVIK, D.; WU, W.; HIBERTY, P. C. **Charge-shift bonding and its manifestations in chemistry**. *Nature chemistry*, 2009.

SHAIK, S.; DANOVIK, D.; SILVI, B.; LAUVERGNAT, D. L.; HIBERTY, P. C. Charge-Shift Bonding—A Class of Electron-Pair Bonds That Emerges from Valence Bond Theory and Is Supported by the Electron Localization Function Approach. *Chemistry—A European Journal*, 11(21), 6358-6371. 2005.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4ª Ed. Bookman: Porto Alegre, 2003.

SILVA, A. R. Teoria do funcional da densidade exata para o modelo de hubbard de dois sítios. **Juazeiro-BA: Universidade Federal do Vale do São Francisco-Dissertação (Mestrado)**, 2009.

SILVA, E. C. **Encapsulamento de β -caroteno em nanotubo de óxido de zinco: um estudo teórico**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. 2015.

STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, 98(45), 11623-11627. 1994.

STEWART, J. J. P. Application of localized molecular orbitals to the solution of semiempirical self-consistent field equations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 58(2), 133–146. 1996.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. *Journal of computational chemistry*, v. 10, n. 2, p. 221-264, 1989.

SUÁREZ, E. D. **Simulações computacionais de moléculas com aplicações em biociências**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2015.

THIEL, W. Semiempirical quantum-chemical methods in computational chemistry. In: C. D. et Al. (Ed.); **Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years**. Elsevier B ed., p.559–580, 2005.

TIAGO, F. S. Descrição teórica de complexos de metais de transição com ligantes hidrazona com potencial aplicação farmacológica. *Dissertação de mestrado*. Universidade de Brasília. 2015.

TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n. 2, p. 297-306, 2008.

VIANA, M. A. A. Ligações de hidrogênio usuais e não usuais: um estudo comparativo das propriedades moleculares e topológicas da densidade eletrônica em HCCH --- HX e HCN --- HX com X = F, Cl, CN e CCH. 2013. 119 f. *Dissertação (Mestrado)* - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.

WANG, C.; DANOVICH, D.; MO, Y.; SHAIK, S. On the nature of the halogen bond. *Journal of chemical theory and computation*, 10(9), 3726-3737. (2014).

WEINBAUM, S. The normal state of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, v. 1, n. 8, p. 593-596, 1933.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Design of density functionals that are broadly accurate for thermochemistry, thermochemical kinetics, and nonbonded interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2005.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Hybrid meta density functional theory methods for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions: the MPW1B95 and MPWB1K models and comparative assessments for hydrogen bonding and van der Waals interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2004.

ANEXO A – INPUT PARA SUBMISSÃO DE CÁLCULOS

INPUT PARA CÁLCULO DE GEOMETRIA DE EQUILÍBRIO

```

$CONTRL
  SCFTYP=RHF
  RUNTYP=OPTIMIZE
  DFTTYP=wB97X-D
  MAXIT=200
  MULT=1
  ICHARG=0
  ISPHER=1
$END
$$SYSTEM
  TIMLIM=525600
  MEMORY=65585807
$END
$BASIS
  GBASIS=ACCD
$END
$SCF
  DIRSCF=.TRUE.
$END
$STATPT
  NSTEP=500
$END
$DATA
OPT
C1

```

INPUT PARA CÁLCULO QTAIM

```

$CONTRL
  SCFTYP=RHF
  AIMPAC=.TRUE.
  DFTTYP=wB97X-D
  MAXIT=200
  MULT=1
  ICHARG=0
  ISPHER=1
$END
$SYSTEM
  TIMLIM=525600
  MEMORY=65585807
$END
$BASIS
  GBASIS=ACCD
$END
$SCF
  DIRSCF=.TRUE.
$END
$STATPT
  NSTEP=500
$END
$DATA
QTAIM
C1

```

INPUT PARA CÁLCULO DO LMO

```

$CONTRL
  SCFTYP=RHF
  NPRINT=3
  DFTTYP=wB97X-D
  MAXIT=200
  MULT=1
  ICHARG=0
  ISPHER=1
  LOCAL=POP
$END
$$SYSTEM
  TIMLIM=525600
  MEMORY=65585807
$END
$BASIS
  GBASIS=ACCD
$END
$LOCAL
  PRTLOC=.TRUE.
  MAXLOC=500
  POLDCM=.TRUE.
  FCORE=.FALSE.
  POLNUM=.TRUE.
  MOIDON=.TRUE.
  CVGLOC=1.0E-8
$END
$SCF
  DIRSCF=.TRUE.
$END

```