



UEPB

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

SHIRLENE DE ALBUQUERQUE MONTEIRO

**ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO COM
MÉTODOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL: ANÁLISE DOS DIFERENTES
TIPOS DE FUNCIONAIS DA DENSIDADE**

**CAMPINA GRANDE
2023**

SHIRLENE DE ALBUQUERQUE MONTEIRO

**ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO COM
MÉTODOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL: ANÁLISE DOS DIFERENTES
TIPOS DE FUNCIONAIS DA DENSIDADE**

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

Área de concentração: Química teórica e computacional.

Orientador: Prof. Dr. Renaldo Tenório Moura Júnior

**CAMPINA GRANDE
2023**

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.

M775e Monteiro, Shirlene de Albuquerque.

Estudo da dependência das propriedades de recobrimento com métodos de Química Computacional [manuscrito] : análise dos diferentes tipos de funcionais da densidade / Shirlene de Albuquerque Monteiro. - 2023.

59 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação : Prof. Dr. Renaldo Tenório Moura Júnior, UFPB - Universidade Federal da Paraíba."

1. Química Computacional. 2. Teoria quântica de átomos em moléculas - QTAIM. 3. Teoria do Funcional da Densidade - DFT. 4. Modelo de recobrimento. I. Título

21. ed. CDD 541.28

SHIRLENE DE ALBUQUERQUE MONTEIRO

**ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO
COM METODOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL: ANÁLISE DOS
DIFERENTES TIPOS DE FUNCIONAIS DA DENSIDADE**

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

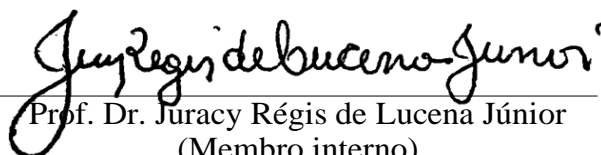
Área de concentração: Química teórica e computacional.

Aprovada em: 11/07/2023

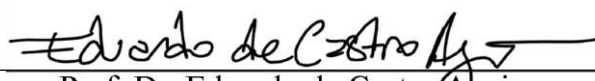
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior
(Membro interno)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Eduardo de Castro Aguiar
(Membro externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao Deus poderoso pelo dom da vida, por seu amor e cuidado, e com certeza o maior responsável dessa conquista;

Agradeço ao meu orientador Dr. Renaldo Tenório Moura Júnior por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa, pela paciência, dedicação e atenção durante esses dois anos;

Agradeço aos meus pais Ana e Carlioberto por todos os ensinamentos e amor, que resultou em persistência e a resiliência que me fizeram chegar até aqui;

Agradeço ao meu esposo Abraão e aos nossos filhos Allan e Samuel. Obrigada por cada gesto carinho, amor, compreensão e, principalmente, por todos os momentos felizes compartilhados;

Agradeço a minha amiga Cristiane Aragão por sempre poder contar com seu apoio, em qualquer momento ou situação e por estar sempre disponível com suas palavras amiga;

Agradeço aos colegas Kevla, Paloma e Joseilton, Cícero e Rodolfo, por toda paciência e ombro amigo nesses anos de sofrimentos compartilhados;

Agradeço aos meus irmãos por todos os momentos e palavras de apoio e companheirismo;

Ao Prof. Dr. Juracy Regis por todo o apoio desde a época de graduação e por ser sempre solícito em todos os momentos acadêmicos. Um exemplo de professor a ser seguido;

Agradeço ao colega do grupo de pesquisa Carlos Júnior por toda dedicação, paciência e atenção nas dúvidas frequentes, discussões e todos os ensinamentos repassados. Sim, você é o São Carlos do GPQTC/UFPB;

Aos colegas do PPGQ/UEPB. Obrigada por terem colaborado através de apoio psicológico e científico. Foram dois anos maravilhosos e que foi aliviado com a presença de vocês, mesmo virtualmente;

Agradeço ao secretário do PPGQ David por toda dedicação, zelo e atenção em todas as informações repassadas durante todo o processo;

Agradeço a todos os professores do PPGQ/UEPB por toda a contribuição e ensinamentos prestados;

Agradeço a coordenação do PPGQ/UEPB, em especial a professora Simone Simões por toda dedicação, carinho e cuidado com todos os estudantes no decorrer do curso;

Agradeço a banca por toda contribuição e consideração, que com certeza resultará na melhoria desse trabalho.

"Olhe para as estrelas e não para os seus pés."
(Stephen Hawking)

RESUMO

Um dos principais objetivos da química quântica é investigar qualitativa e quantitativamente as interações químicas dos elementos nas moléculas para explicar a natureza das ligações químicas, pois empiricamente esses fenômenos são difíceis de serem observados. Com o avanço da química computacional foi possível verificar o comportamento dos mais diversos sistemas e tipos de ligações fazendo uso de método de análises de ligações químicas, como a Teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) que fornece informações sobre as ligações químicas a partir de um mapeamento topológico da distribuição da densidade eletrônica e que é muito utilizado para fins comparativos. Já o modelo de recobrimento (OP) utiliza os orbitais moleculares localizados (LMOs) para fazer análise da ligação química calculando propriedades de recobrimento e gerando os mapas de densidade eletrônica. As propriedades de recobrimento são calculadas a partir do programa computacional *Chemical Bond Overlap Software* (ChemBOS) (MOURA et al., 2020). Os descritores QTAIM e OP podem apresentar variações de dependência com o tipo de função de onda. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência do método de recobrimento da ligação química comparando os resultados com os métodos de estruturas eletrônicas Hartree-Fock (HF) e a teoria do funcional da densidade (DFT). Foram utilizados inicialmente os sistemas constituídos das ligações covalentes simples de interesse (C-C), (C-F) e (C-O), sendo respectivamente, o etano ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$), fluorometano ($\text{H}_3\text{C}-\text{F}$) e o metanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$), utilizando os funcionais de acordo com a escada de Jacobi, entre eles o SVWN (LDA), BLYP (GGA), B3LYP (GGAH), M06-L (mGGA), M06 (mGGA), M06-2X (mGGA), M06-HF (mGGA), B972 (HGGA), ωB97 (HGGA), ωB97X (HGGA) e $\omega\text{B97X-D}$ (HGGA) com a função de base def2TZVP em todos os cálculos, podendo ao final verificar os melhores desempenhos entre eles. Os funcionais ωB97 (HGGA), ωB97X (HGGA) e $\omega\text{B97X-D}$ (HGGA) apresentaram menor variabilidade na obtenção dos descritores OP de ligação química, enquanto os descritores QTAIM foram mais dependentes para os funcionais B3LYP (GGAH), M06-L (mGGA), M06 (mGGA), M06-2X (mGGA).

Palavras-Chave: química computacional; teoria quântica de átomos e moléculas - QTAIM; teoria do funcional da densidade - DFT; modelo de recobrimento.

ABSTRACT

One of the main objectives of quantum chemistry is to investigate qualitatively and quantitatively the chemical interactions of elements in molecules to explain the nature of chemical bonds, since empirically these phenomena are difficult to be observed. With the advancement of computational chemistry, it was possible to verify the behavior of the most diverse systems and types of bonds making use of chemical bond analysis methods, such as the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) which provides information on chemical bonds from a topological mapping of the distribution of electronic density and which is widely used for comparative purposes. The overlap model (OP) uses localized molecular orbitals (LMOs) to analyze chemical bonding, calculating overlap properties and generating electron density maps. All these properties are calculated using the Chemical Bond Overlap Software (ChemBOS) computer program (MOURA et al., 2020). Both methods are being used in this research. The objective of this work was to evaluate the efficiency of the chemical bond overlap method comparing the results with the methods of electronic structures Hartree-Fock (HF) and the density functional theory (DFT). Initially, systems consisting of the single covalent bonds of interest (C-C), (C-F) and (C-O) were used, respectively, ethane ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$), fluoromethane ($\text{H}_3\text{C}-\text{F}$) and methanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$), using the functionals according to the Jacobi ladder, including SVWN (LDA), BLYP (GGA), B3LYP (GGAH), M06-L (mGGA), M06 (mGGA), M06-2X (mGGA), M06-HF (mGGA), B97-2 (HGGA), ωB97 (HGGA), $\omega\text{B97-X}$ (HGGA) and $\omega\text{B97X-D}$ (HGGA) with the base function def2TZVP in all calculations, being able to verify the best performances among them. The functionals ωB97 (HGGA), ωB97X (HGGA) and $\omega\text{B97X-D}$ (HGGA) showed less variability in obtaining the OP chemical binding descriptors, while the QTAIM descriptors were more dependent for the mechanisms B3LYP (GGAH), M06-L (mGGA), M06 (mGGA), M06-2X (mGGA).

Keywords: computational chemistry; quantum theory of atoms in molecules - QTAIM; density functional theory - DFT; overlap model.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Ilustração baseada em escada de funcionais de densidade, onde cada degrau corresponde aos os funcionais da DFT de melhor desempenho	22
Figura 2	Esquema representando o cálculo das propriedades de recobrimento utilizando o ChemBOS	28
Figura 3	Otimização das geometrias moleculares dos sistemas estudados.....	32
Figura 4	Etapas do procedimento computacional.....	34
Figura 5	Relação da Polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em Å^3) com os métodos calculados nas ligações C–C, C-O e C-F dos sistemas $\text{H}_3\text{C-CH}_3$, $\text{H}_3\text{C-F}$ e $\text{H}_3\text{C-OH}$ com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.....	39
Figura 6	Relação da densidade do recobrimento ρ_{OP} (e) com os métodos calculados nas ligações C–C, C-O e C-F dos sistemas $\text{H}_3\text{C-CH}_3$, $\text{H}_3\text{C-F}$ e $\text{H}_3\text{C-OH}$ com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.....	40
Figura 7	Relação da Repulsão J_{OP}^{intra} do recobrimento (em eV) com os métodos calculados nas ligações C–C, C-O e C-F dos sistemas $\text{H}_3\text{C-CH}_3$, $\text{H}_3\text{C-F}$ e $\text{H}_3\text{C-OH}$ com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.....	41
Figura 8	Relação da Densidade eletrônica de recobrimento no ponto crítico (ρ_{OCP}) com os métodos calculados nas ligações C–C, C-O e C-F dos sistemas $\text{H}_3\text{C-CH}_3$, $\text{H}_3\text{C-F}$ e $\text{H}_3\text{C-OH}$ com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.....	45
Figura 9	Relação do laplaciano da densidade eletrônica de recobrimento $\nabla^2\rho_{OCP}$ com os métodos calculados nas ligações C–C, C-O e C-F dos sistemas $\text{H}_3\text{C-CH}_3$, $\text{H}_3\text{C-F}$ e $\text{H}_3\text{C-OH}$ com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.....	46
Figura 10	Representações esquemáticas dos mapas de densidade de recobrimento 2D (a) e 3D (b) para ligação C-C (C_2H_6). As propriedades de recobrimento topológica ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ são ilustradas em (b).....	47
Figura 11	Representações esquemáticas dos mapas de densidade de recobrimento 2D (a) e 3D (b) para ligação C-O (CH_3OH). As propriedades de recobrimento topológica ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ são ilustradas em (b).....	48
Figura 12	Representações esquemáticas dos mapas de densidade de recobrimento 2D (a) e 3D (b) para ligação C-F (CH_3F). As propriedades de recobrimento topológica ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ são ilustradas em (b).....	48

Figura 13 Relação das propriedades com os métodos calculados nas ligações C–C (C₂H₆), C–O (CH₃OH) e C–F (CH₃F) respectivamente a densidade no ponto crítico ρ_{BCP} (em e/a^3_0), o laplaciano no ponto crítico $\nabla^2\rho_{\text{(BPC)}}$ (em e/a^5_0) e a energia total no ponto crítico $H_{\text{(BCP)}}$ (em E_h/a^3_0) 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de Funcionais de densidade com e sem dispersão	21
Tabela 2 –Comprimento das ligações (Å) C-C do etano (H ₃ C-CH ₃), C-O do metanol (H ₃ C – OH) e C-F do fluorometano (H ₃ C-F)	32
Tabela 3 -Resultados das análises das ligações químicas C–C, C-O e C-F dos sistemas H ₃ C-CH ₃ , H ₃ C-F e H ₃ C–OH com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke. Propriedade calculada: α_{OP} (Å ³)	35
Tabela 4- Resultados das análises das ligações químicas C–C, C-O e C-F dos sistemas H ₃ C-CH ₃ , H ₃ C-F e H ₃ C–OH com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke. Propriedade calculada: ρ_{OP} (e).....	36
Tabela 5 - Resultados das análises das ligações químicas C–C, C-O e C-F dos sistemas H ₃ C-CH ₃ , H ₃ C-F e H ₃ C–OH com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke. Propriedade calculada: J_{OP}^{intra} (eV).....	36
Tabela 6 - Resultados das análises das ligações químicas C–C, C-O e C-F dos sistemas H ₃ C-CH ₃ , H ₃ C-F e H ₃ C–OH com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke. Propriedade calculada: $\nabla^2\rho_{OCP}$ (e/a ⁵ ₀)	37
Tabela 7 - Resultados das análises das ligações químicas C–C, C-O e C-F dos sistemas H ₃ C-CH ₃ , H ₃ C-F e H ₃ C–OH com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke. Propriedade calculada: ρ_{OCP} (e/a ³ ₀)	37
Tabela 8 - Resultados das análises das ligações químicas para H ₃ C-CH ₃ , H ₃ C-F e H ₃ C–OH Propriedades calculadas: ρ_{BCP} (em e/a ³ ₀), $\nabla^2\rho_{BPC}$ (em e/a ⁵ ₀) e a energia total no ponto crítico H_{BCP} (em Eh/a ³ ₀)	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCP-	Bond Critical Point
ChemBOS -	Chemical Bond Overlap Software
CMO-	Canonical Molecular Orbital
DFT -	Density Functional Theory
DH -	Híbridos duplos
GGA -	Generalized Gradient Approximation
GTO-	Gaussian Type Orbitals
HF -	Hartree-Fock
LDA -	Local Density Approximation
LSDA -	Local Spin-Density Approximation
LMO -	Localized Molecular Orbital
MP2 -	Møller–Plesset de segunda ordem
OP -	Overlap properties
OCP –	Overlap critical point
TOP-	Propriedades topológicas de recobrimento
QTAIM -	Quantum Theory of atoms in molecules
STO-	Slater Type Orbitals

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivo específico	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	Fundamentos da teoria do funcional de densidade – DFT	17
3.2	Tipos de Funcionais da DFT	18
3.2.1	<i>Aproximação da densidade local (LDA)</i>	18
3.2.2	<i>Aproximação do gradiente generalizado (GGA)</i>	18
3.2.3	<i>Funcionais híbridos</i>	19
3.2.4	<i>Classificação dos Funcionais</i>	20
3.3	Conjunto de Funções de base	22
3.4	Orbitais Moleculares Localizados (LMO)	24
3.5	Métodos de análises das ligações químicas	25
3.5.1	Análise de recobrimento das ligações químicas (OP)	25
3.5.2.1	<i>Densidade eletrônica de recobrimento (ρ_{OP})</i>	25
3.5.2.2	<i>Repulsão da densidade de recobrimento (J_{OP}^{intra})</i>	26
3.5.2.3	<i>Polarizabilidade de densidade de recobrimento (α_{OP})</i>	27
3.5.2.4	<i>Propriedades topológicas de recobrimento (TOP)</i>	28
3.6	Teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM)	29
4	METODOLOGIA	31
4.1	Procedimento Computacional	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da mecânica quântica foi de extrema importância para a configuração da ciência nas últimas décadas. As indagações geradas a partir dos resultados empíricos em sistemas atômicos intensificaram a necessidade de obter novas metodologias que explicassem de forma coerente fenômenos considerados complexos pela mecânica clássica.

A teoria quântica passou a ser fundamentada, muito comumente, pela equação de *Schrödinger* (1926), que descreve por meio de aproximações matemáticas as propriedades de sistemas descritos pela função de onda (LEVINE,2014) independente do tempo. Tal equação não apresenta solução analítica para sistemas multieletrônicos, tendo sido necessária a introdução de aproximações, via diferentes métodos, para soluções aproximada da equação nesses sistemas (multieletrônicos).

Baseado na densidade eletrônica, o modelo de Thomas - Fermi (1927) foi introduzido como uma das aproximações mais simples na descrição de sistemas eletrônicos, idealizado a partir do modelo do gás de elétron homogêneo, onde os efeitos de troca e correlação eletrônica não eram considerados, mesmo apresentando melhorias em sistemas com densidades que variavam lentamente, mostrou-se ineficiente na descrição das ligações químicas (MARDIROSSIAN; GORDON, 2017). Entretanto, em 1930 Dirac propôs melhorias na aproximação de Thomas - Fermi, onde passou a considerar os termos de troca e correlação negligenciados, resultando no modelo de Thomas – Fermi – Dirac (MARTINS, 2004).

Nesse sentido, a teoria do funcional de densidade (DFT) foi fundamentada por Kohn e Sham como alternativa aos tradicionais métodos de estruturas eletrônicas, utilizando funcionais aproximados que descrevem as densidades eletrônicas a partir da energia fundamental de qualquer sistema atômico ou molecular (SOUZA; FERNANDES; RAMOS,2007). Isto permitiu o estabelecimento da DFT como uma ferramenta computacional bastante útil na investigação da estrutura eletrônica e demais propriedades de interesse (KOHN; BECKE; PARR,1996).

Para determinar com precisão as propriedades moleculares dos sistemas com a DFT foi necessário incluir aproximações de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$, que podem ser descritas em termos de funcionais locais, dependendo apenas da densidade eletrônica (ρ) que considera certo ponto do espaço como a aproximação da densidade local (LDA) e aproximação da densidade local de *spin* (LSDA) ou descritos em termos de correções não locais, onde o gradiente da densidade ($\nabla\rho(r)$) também é considerado como bem descreve as aproximações de gradiente generalizado (GGA), meta- GGA e os funcionais híbridos (SOUZA; FERNANDES; RAMOS,2007).

Com o avanço dos estudos referente a estrutura eletrônica centenas de funcionais da DFT com aproximações distintas e mais aprimoradas, como os não empíricos e semiempíricos foram desenvolvidos. Os funcionais do tipo não empíricos, como o PBE e TPSS foram projetados a partir das contribuições de Jonh Perdew, que buscou resolver restrições observadas na expansão do gradiente de segunda ordem no limite de variações lenta. Já os semiempíricos tiveram as contribuições inovadoras de Axel Beck, que aprimorou variáveis com base em novos parâmetros físicos (ρ e $\nabla^2\rho$) e ajusta a valores de referência física precisas, como apresentados nos funcionais B3LYP e B97. Vale ressaltar que a combinação dessas aproximações pode resultar em funcionais ainda mais precisos, como acontece com o funcional de densidade ω B97 que foi desenvolvido utilizando uma abordagem semiempírica com seus parâmetros restritos a modelos não empíricos (MARDIROSSIAN; GORDON, 2017).

Os estudos mais avançados de métodos computacionais trazem informações relevantes sobre a distribuição eletrônica nas moléculas (ATKINS E PAULA, 2021) e com essa aplicação torna-se possível determinar diversas propriedades moleculares a partir das interações atômicas observadas nas ligações químicas, muitas vezes considerados ineficientes pelas técnicas experimentais atuais.

Nesse sentido, é possível aplicar vários dos métodos de Análises de Ligações Químicas (ALQ) desenvolvidos nos últimos anos, como Teoria Quântica de Átomos e Moléculas (QTAIM, do inglês *Quantum theory of atoms in molecules*); Modos Vibracionais Locais (LVM, do inglês *Local vibrational mode*); Orbitais de Ligação Natural (NBO, do inglês *Natural bond orbitals*); Indicador de Localização de Elétrons (ELI-D, do inglês *Electron localizability indicato*), entre outros. Entretanto, vale ressaltar que o uso dessas ferramentas apresenta limitações, pois não é possível obter todas as informações referentes a ligações num único método, sendo assim necessário utilizar mais de uma ferramenta para complementar ou comparar as informações e assim obter resultados mais confiáveis (FUGEL; BECKMANN; JAYATILAKA; GIBBS; GRABOWSKY, 2018).

O método de análise das ligações químicas utilizado com ênfase neste trabalho foi o modelo de recobrimento (OP), desenvolvido por MOURA JR e colaboradores (2020) e fundamentado pelos conceitos de polarizabilidade de recobrimento, que busca extrair significado químico às contribuições de recobrimento da densidade eletrônica em diferentes propriedades utilizando métodos de estruturas eletrônicas.

As propriedades do método de recobrimento é calculado pelo *Chemical Bond Overlap Software* (ChemBOS), que utiliza as informações dos orbitais moleculares localizados (LMOs), decompondo as contribuições de cada átomo isolado das de recobrimento e assim obtendo as

propriedades de recobrimento nas ligações químicas, entre elas a polarizabilidade (α_{OP}), densidade de recobrimento (ρ_{OP}) e repulsão intra-recobrimento (J_{OP}^{intra}), como também os mapas de densidade eletrônicas referente a cada ligação química (MOURA JR, 2013.; MOURA JR et al, 2020).

O método QTAIM foi utilizado para realizar um estudo comparativo com as propriedades de recobrimento, uma vez que este revela informações importantes nas propriedades obtidas com relação aos efeitos eletrônicos observados, como o caráter da ligação química e concentração da densidade eletrônica (OLIVEIRA *et al*, 2010).

Os descritores de ligações químicas fornecidos tanto pela QTAIM quanto pelo OP são resultado de análises feitas na função de onda que descreve o sistema. Dessa forma, espera-se que tais descritores sejam, de alguma forma, dependentes do tipo de função de onda obtida, a exemplo do que se obtém quando se aplica um Hamiltoniano HF ou com diferentes funcionais da DFT. Adicionalmente, o tipo de localização de orbitais pode influenciar as tendências obtidas para os descritores OP. É de grande importância conhecer as limitações desses descritores para diferentes funcionais, dado que isso é o passo inicial para se obterem propriedades confiáveis em diferentes tipos de sistemas químicos.

Com a intenção de analisar esses aspectos, neste trabalho, objetiva-se investigar a dependência do modelo de recobrimento (OP) utilizado com os métodos de estrutura eletrônica HF e DFT e a função de base def2TZVP, avaliando a influência da mudança de funcionais e dos orbitais moleculares localizados, sendo possível também analisar o comportamento das ligações sigmas (C-C), (C-F) e (C-O), respectivamente referente aos sistemas: etano (H_3C-CH_3), fluorometano (H_3C-F) e o metanol (H_3C-OH), com relação ao método aplicado e ao ambiente químico ao qual a ligação se encontra.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a dependência do modelo de recobrimento (OP) da ligação química com os métodos de estruturas eletrônicas Hartree-Fock (HF) e funcionais da DFT relacionados aos degraus de Jacobi, comparando os resultados com o método de análise de ligações QTAIM.

2.2 Objetivos específicos

1. Obter a geometria otimizada de sistemas moleculares de ambientes químicos distintos representados pelas ligações covalentes simples (C-C), (C-F) e (C-O) utilizando o método de referência Coupled-Cluster para excitações simples e duplas (CCSD) com a função de base def2TZVP;
2. Utilizar a geometria otimizada com o nível CCSD como padrão para os métodos de estruturas eletrônicas HF e os funcionais da DFT relacionados a escada de Jacobi com a função de base def2TZVP;
3. Obter os orbitais moleculares localizados para todos os sistemas moleculares utilizando as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke;
4. Obter as propriedades de recobrimento das ligações químicas com o modelo OP;
5. Obter as propriedades das ligações químicas com o modelo QTAIM;
6. Avaliar a influência do tipo da metodologia computacional aplicada nas propriedades de recobrimento;
7. Realizar o estudo comparativo entre as propriedades do modelo OP com a QTAIM.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Um desenvolvimento muito importante e aplicado pela mecânica quântica é a determinação da energia de um sistema pela equação de *Schroedinger*, entretanto essa equação não apresentou solução exata em sistemas multieletrônicos, sendo assim necessário utilizar aproximações matemáticas para resolver esse problema (LEVINE,2014).

Com a intenção de simplificar a equação de *Schrödinger*, em 1927, Born-Oppenheimer propuseram uma aproximação básica baseada na relação entre as massas dos núcleos e elétrons, onde nesse caso os elétrons respondem mais rápido as mudanças do ambiente do que os núcleos, pois estes possuem massa superior e assim movimentam-se lentamente, possibilitando a adaptação quase imediata dos elétrons a qualquer disposição nuclear, o que resulta em informações precisas a partir dessa aproximação (BAIERLE; ROSSO, 2007). Porém, a aproximação Born-Oppenheimer, também não mostrou solução exata para sistemas multieletrônicos, sendo necessário utilizar aproximações eletrônicas para essa finalidade.

Um dos primeiros métodos a propor essas aproximações foi o Hartree-Fock (HF), ele é baseado no uso de uma aproximação do campo médio gerado pela interação de um elétron com a média global dos demais elétrons para descrever as funções de onda. Entretanto, esse método despreza a correlação entre os movimentos eletrônicos, impondo assim a necessidade da utilização de métodos pós HF que introduziram o termo de correlação eletrônica em diversos sistemas (MCQUARRIE, 2008).

Assim, para corrigir esse problema vários métodos pós Hartree-Fock foram implantados, entre eles a teoria da perturbação de Møller-Plesset (MP), que adicionam correção na energia utilizando um termo perturbado, podendo ser de segunda ordem (MP2), que considera a interação entre os elétrons. Esse método apresenta resultados satisfatórios, porém seu custo computacional é alto. Nesse sentido, a teoria do funcional de densidade (DFT) surge como alternativa.

3.1 Fundamentos da teoria do funcional de densidade – DFT

Em 1964 Hohenberg e Kohn fundamentam a teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês *density functional theory*), onde descrevem que a partir de um dado potencial externo todas as propriedades de um sistema eletrônico interagente são determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0), independente da função de onda, e que essas propriedades serão determinadas de forma prática partindo do princípio variacional, onde a

densidade eletrônica $\rho(r)$ sofrerá variação até que a energia mínima $E[\rho]$ do sistema seja encontrada (SAAVEDRA, AYERS, 2012; DUARTE, 2001).

Em 1965, Kohn e Sham utilizaram as ideias dos teoremas de Hohenberg e Kohn para obter equações auto consistentes que incluíssem, de forma aproximada e análogas ao método HF, efeitos eletrônicos que melhor descrevessem a densidade eletrônica (KOHN; SHAM, 1965). A partir dessas contribuições a DFT se destacou como o primeiro método a propor simulações para sistemas quânticos utilizando funcionais (funções de outra função) sob a densidade eletrônica do estado fundamental para a obtenção de propriedades em sistemas moleculares (LEVINE, 2014), resolvendo assim o problema de muitos corpos verificado em métodos, como o HF. Os diferentes tipos de funcionais que podem ser aplicados para o estudo de sistemas moleculares serão apresentados nos próximos tópicos.

3.2 Tipos de funcionais da DFT

3.2.1 Aproximação da densidade local (LDA)

A aproximação da densidade local (LDA, do inglês *local-density approximation*) é um funcional apresentado por Kohn e Sham (1965) que introduz o efeito de troca e correlação localizada para descrever a densidade eletrônica (ρ). Apesar de ser considerada uma aproximação simples, a LDA apresenta resultados favoráveis para sistemas onde as densidades sejam constantes ou variam lentamente (MORGON; CUSTODIO, 1994). Entretanto, quando a densidade eletrônica do sistema varia de forma expressiva, a aplicação da LDA é limitada e fornece resultados inconsistentes. Torna-se então necessária a utilização da aproximação da densidade de *spin* local (LSDA, do inglês *local spin density approximation*) que é uma aplicação mais ampla da LDA e que introduz dependências de spins nos funcionais, podendo ser aplicada em sistemas polarizáveis (SOUZA; FERNANDES; RAMOS, 2007). O SPW92 é um exemplo de funcional aproximado que usa a LSDA, uma combinação de uma troca SLATER com o funcional proposto por Perdew e Wang em 1992 (FIOLHAIS; NOGUEIRA; MARQUES, 2003). Os funcionais LSDA costumam fornecer resultados similares aos cálculos HF.

3.2.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

Em comparação com o LSDA, as aproximações de gradiente generalizado (GGA, do inglês, *generalized gradient approximation*) representa uma melhoria significativa na energia

de troca e correlação (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), pois essa aproximação passa a depender não apenas da densidade local $\rho(r)$, mas também do gradiente desta densidade ($\nabla\rho(r)$). A aproximação GGA foi formulada por Becke (1988), que introduziu um ajuste empírico no funcional de troca para melhor descrever as energias de ligações nas moléculas, em comparação com as aproximações locais (FIOLHAIS; NOGUEIRA; MARQUES, 2003). Becke88 (B), Perdew-Wang (PW) e o modificado Perdew-Wang (mPW) são termos dos funcionais que segue essa proposta e são considerados precisos na obtenção das energias de atomização, mas falham nas propriedades relacionadas a sistemas sólidos.

Outra característica relacionada ao GGA é defendida por Perdew, onde propõe que o desenvolvimento dos funcionais de troca e correlação sejam fundamentados pelos princípios relacionados a mecânica quântica. Entre os funcionais de troca baseados nesta ideia estão Becke86 (B86), Perdew 86 (P), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), e modificado-Perdew-Burke-Ernzerhof (mPBE) (SOUZA; FERNANDES; RAMOS,2007).

Com relação aos funcionais de correlação corrigidos pelos gradientes e desenvolvidos sem parâmetros empíricos, destacam-se o PW91 (Perdew-Wang em 1991) e o popular LYP construídos por Lee-Yang-Parr. De forma geral, os resultados fornecidos com os funcionais GGA superam as contrapartidas LDA e LSDA, mas a precisão do método ainda é insuficiente na descrição de muitas propriedades químicas, principalmente àquelas relacionadas às interações de van der Waals (SOUZA; FERNANDES; RAMOS,2007).

Para suprir essa falha, Grimme (2006) desenvolveu correções semiempíricas para tratar as interações dipolo-dipolo, as chamadas correção de dispersão (D). Estas correções são sugeridas para sistemas grandes que apresentam ausência de correlação eletrônica de longo alcance (GRIMME, 2006). O desenvolvimento dos funcionais parametrizados surgiu com base no conceito do funcional semiempírico B97, sendo assim significativo para o desenvolvimento de novos funcionais corrigidos com dispersão, como os B97-1-D2, B97- 2- D2, B97-D3, entre outros (MARDIROSSIAN; GORDON, 2017). Entretanto, a precisão dos funcionais GGA no interesse químico pode ser melhorada aplicando uma mistura de uma fração de troca exata na forma de funcionais híbridos.

3.2.3 Funcionais híbridos

Os funcionais híbridos fazem parte da classe das aproximações de troca e correlação não locais. São considerados os mais precisos e utilizados em cálculos de estruturas eletrônicas (LEVAINE,2014). Essa classe de métodos combina a troca e correlação de um método

tradicional local (LDA) correspondente a densidade eletrônica com uma porcentagem de troca exata Hartree-Fock, permitindo uma melhoria significativa em relação aos GGAs para muitas propriedades moleculares.

Alguns funcionais do tipo meta-GGA integram a classe dos híbridos, onde depende do gradiente de densidade na descrição do termo troca e correlação eletrônica ($Exc[\rho]$). Essa aproximação fornece bons resultados para vários sistemas, mas para outros comparado a aproximação PBE apresenta resultados insatisfatórios (PEDROZA, 2016).

Entre os principais funcionais que agrupam a classe dos híbridos com melhores resultados está o B3LYP, proposto em 1993 por Stephen *et al*, considerado o mais popular e utilizado em estudos moleculares. O funcional B3LYP é eficiente na descrição de geometrias, energias de ligação e barreiras energéticas. No entanto, o B3LYP falha na modelagem de sistemas que apresentam interações não covalentes, onde a repulsão estérica e ligações de hidrogênio estão presentes (TORRES; DILABIO, 2012). Nestes casos, as correções de dispersão são de fundamental importância.

Na intenção de aprimorar as falhas observadas no B3LYP, Chai e Head-Gordon (CHAI; GORDON, 2008) incluíram correções empíricas de dispersão átomo-átomo, o que resultou no funcional ω B97X-D que utiliza uma parte de funcional de troca exata Hartree-Fock, um funcional de troca-correlação de longo e curto alcance, além da inclusão da correção de dispersão. O ω B97X-D é amplamente utilizado e fornece bons resultados para propriedades relacionadas a termoquímica e cinética de sistemas não covalentes.

Os funcionais híbridos tradicionais consideram apenas os orbitais KS ocupados. Uma outra classe de funcionais, os métodos híbridos duplos (DH), possuem dependência adicional de orbitais KS desocupados na descrição da correlação eletrônica, similarmente aos métodos da teoria da perturbação de segunda ordem (MP2) (EPIFANOVSKY *et al.*, 2021). O B2PLYP é um exemplo que se destaca como o funcional de melhores resultados entre os DH, pois descreve com precisão propriedades relacionadas a cálculos de comprimentos de ligação e frequências vibracionais para moléculas e complexos de metais de transição (GRIMME, 2006).

3.2.4 Classificação dos Funcionais

A partir do apresentado até o momento, é possível observar que a busca por funcionais com a inclusão de novos parâmetros resulta numa grande variedade de aproximações em busca de melhorias na qualidade dos cálculos. A Tabela 1 apresenta uma lista com alguns dos principais funcionais implementados nos principais programas de estrutura eletrônica

disponíveis. Escolher o funcional para estudar qualquer tipo de sistema depende de vários fatores, tais como o tipo de interação existente e a composição do sistema.

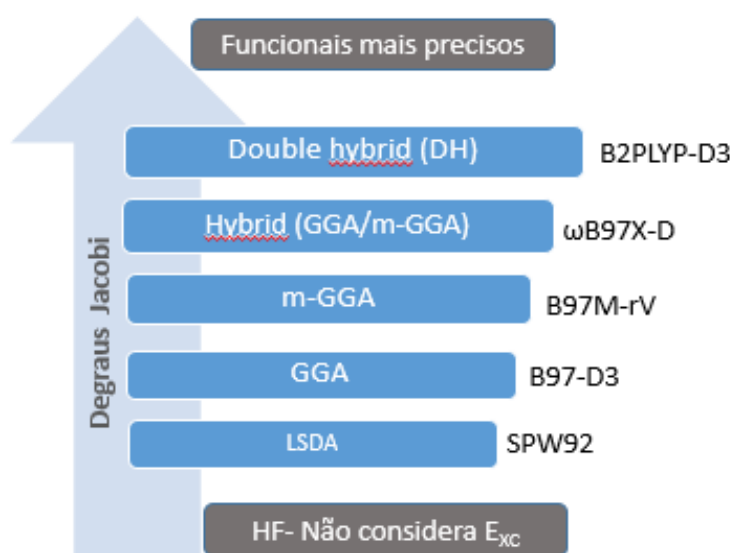
Tabela 1 – Lista de Funcionais de densidade com e sem dispersão

FUNCIONAIS LOCAIS			
LSDA/GGA		meta - GGA	
Sem dispersão	Com dispersão	Sem dispersão	Com dispersão
BLYP	B97-D	BLOC	B97M-rV
SVWN	B97-D3	M06-L	B97M-V
BP86	B97-D3(BJ)	M11-L	BLOC-D3
BPBE	B97-D3M (BJ)	mBEEF	M06-L-D2
GAM	BLYP-DZ	MS1	M06-L-D3
HCTH/93	BLYP-D3 (0)	MS2	MS0-D3
HCTH/120	BLYP-D3(BJ)	MVS	MS1-D3
HCTH/147	BLYP-D3(CSO)	MN12-L	MS2-D3
HCTH/407	BLYP-D3M (BJ)	MN15-L	ω TPSS-D3 (0)
mPW91	BLYP-NL	PKZB	SCAN-D3 (0)
N12	BOP-D3	revTPSS	SCAN-D3 (BJ)
OLYP	BOP-D3 (BJ)	SCAN	TPSS-D2
PBE	BP86-D2	TM	TPSS-D3 (0)
PBEOP	BP86-D3(BJ)	TPSS	TPSS-D3 (BJ)
PBE _{sol}	BP86-D3M (BJ)	T -HCTH	
rPW86PBE	BPBE-D3 (BJ)		
SOGGA	HCTH/120-D3		
SPW92	HCTH/120-D3(0)		
FUNCIONAIS HIBRIDOS			
B3LYP	B3LYP-D2	BMK	BMK-D2
B3PW91	B3LYP-D3 (0)	M05	BMK-D3
B97	B3LYP-D3 (BJ)	M05-2X	M05 -D3
B97-1	B97-1-D2	M06	M06-DZ
B97-2	B97-2-D2	M06 -2X	M06-D3
B97-3	B97-3-D2	M06- HF	MS2h-D3
B97-K	B97-D2	M08-HX	PW6B95-D2
CAM -B3LYP	HF-D3 (0)	M08-SO	M11D3(BJ)
HF	HF-D3 (BJ)	M11	PWB6K-D3
HFLYP	HF-D3 (0)	MS2h	tPSSh-D2
HFPW92	HF-NL	MVSh	tPSSh-D3
HSE-HJS	ω B97X -D	MN15	ω B97M -V
PBE0	ω B97X -D3	PW6B95	ω M05-D
revPBE0	ω B97X -V	PWB6K	ω M06-D3
ω B97	PBE0-D2	revTPSSh	
ω B97X	PBE0-D2 (0)	SCAN0	

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Para facilitar a escolha dos funcionais são realizados testes onde vários funcionais são aplicados na modelagem de um dado sistema que forma um banco de dados com os funcionais de melhor desempenho como demonstrado nos degraus de Jacobi (Figura 1).

Figura 1 – Ilustração baseada em escada de funcionais de densidade, onde cada degrau corresponde aos os funcionais da DFT de melhor desempenho (EPIFANOVSKY et al., 2021).



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

De acordo com Jensen (2007), os degraus de Jacobi foram desenvolvidos considerando as variáveis fundamentais que definem o funcional de troca e correlação, podendo assim ser diferenciados com base no uso ou não de dados experimentais. A maioria dos funcionais de troca e correlação são empíricos e apresentam os melhores resultados, pois ajustam os parâmetros livres inclusos nos funcionais não empíricos aos dados experimentais assemelhando-se assim aos sistemas moleculares parametrizados.

3.3 Conjunto de funções de base

Na teoria dos orbitais moleculares, estes orbitais são construídos como combinações lineares de orbitais atômicos. Por sua vez, os orbitais atômicos são descritos como expansões de funções matemáticas semelhantes às obtidas para os átomos hidrogenóides. Estas funções são chamadas de conjunto de funções de base (HILL,2012). De forma geral, quanto maior e mais bem definido for o conjunto de bases melhores serão os resultados obtidos.

As funções de base mais utilizadas para cálculos de estruturas eletrônicas são as dos orbitais de Slater (STO; do inglês, *slater type orbitals*) e os orbitais gaussianos (GTO; do inglês,

gaussian type orbitals). As do tipo STOs fornecem melhores resultados em sistemas atômicos e diatômicos por definirem bem a densidade eletrônica na região de valência, mas para sistemas com muitos elétrons, as integrais de 4 elétrons não apresentam solução analítica. Por esse motivo, foram considerados impraticáveis (até o final dos anos 1990) devido ao grande número de integrais a serem resolvidas (JENSEN,2007). Nesse sentido, o tipo Gaussiano (GTO) surgiu como uma alternativa viável, pois os produtos das integrais multidimensionais podem ser fatorados e reescritos em termos de integrais com soluções conhecidas (MORGON; CUSTÓDIO, 2018). Vale salientar que a computação moderna permite a utilização de bases de Slater, mas historicamente a grande maioria dos pacotes computacionais faz uso de bases Gaussianas.

As bases Gaussianas não descrevem corretamente a cúspide próxima ao núcleo onde está centrada. Desta forma, geralmente se descreve um orbitais atômico como somatórias de funções Gaussianas, as chamadas primitivas Gaussianas (JENSEN,2007). Adicionalmente, a região mais distante do centro no qual a Gaussiana está centrada também não é bem descrita, surgindo a necessidade da inclusão das chamadas funções difusas. O aperfeiçoamento do modelo das GTOs pode ser ainda melhor com o aumento de outras funções, como as de polarização, que são adicionadas principalmente para tratar moléculas poliatômicas, modificando assim diversas propriedades devido as distorções eletrônicas observadas nesses sistemas. (MORGON; CUSTÓDIO, 2018).

Os principais tipos de bases foram desenvolvidos por Pople e Dunning. As bases de Pople são descritas pela notação 6-31G, que significa seis contrações primitivas no núcleo de cada orbital e duas contrações em cada camada de valência, uma com três primitiva e outra com uma primitiva, sendo muito empregadas em sistemas orgânicos. Entre o conjunto de bases de Pople mais comuns estão 3-21G, 4-31G, 4-22G, 6-21G e 6-311G, as que consideram a polarização dos orbitais são designadas por asteriscos e as que requer o uso de funções difusas são indicadas pelo sinal de +. Assim a base 6-311+G* inclui os dois tipos de funções (YOUNG, 2007).

Os tipos de bases desenvolvidas por Dunning consistem na recuperação da correlação eletrônica, incluindo funções de polarização e são utilizadas em métodos pós-HF. Entre os exemplos dessas bases estão a cc-pVDZ (correlação consistente e valência duplo zeta), cc-pVTZ (correlação consistente e valência triplo zeta), cc-pVQZ (correlação consistente e valência quádruplo zeta), aug-cc-pVDZ (versões com difusa da cc-pVDZ), onde o termo “aug” está relacionado a inclusão das funções difusas (RAMACHANDRAN *et al*, 2008).

Entre as funções de base que incluem funções de polarização e difusas, as do tipo def2 “default”, desenvolvido por Ahlrichs e seus colaboradores vem apresentando os melhores resultados em cálculos de estruturas eletrônicas (HILL,2012). Além de apresentar tempo computacional satisfatório, elas apresentam uma precisão semelhante para quase todos os elementos da tabela periódica, justificando assim sua utilização nos mais variados sistemas moleculares.

3.4 Orbitais moleculares localizados (LMO)

Os LMOs são orbitais moleculares onde os elétrons localizados são encontrados entre os átomos e estão confinados a uma região específica entre dois átomos, sendo assim, são considerados fundamentais no estudo das moléculas, principalmente no que se diz respeito a caracterização dos elétrons nas ligações químicas em termos da mecânica quântica. A obtenção dos LMOs ocorre a partir de combinações lineares de Orbitais Moleculares Canônicos (Canonical Molecular Orbital - CMO), que são considerados deslocalizados por toda a molécula, indicando uma oposição a ideia que os pares de elétrons podem ser associados as ligações químicas em sistemas moleculares (LEVAINE, 2013; MOURA JR et al, 2020).

De acordo com Lehtola e Jonsson (2014), existem vários métodos de localização de orbitais moleculares obtidos a partir de CMOs, sendo o Foster- Boys (FB), Edmiston-Ruedenberg (ER) e o Quarto momento (FM) os mais utilizados. Entretanto, eles destacam o método Pipek-Mezey (PM), como sendo também bastante utilizado, e que ao contrário dos demais métodos citados os orbitais localizados obtidos pelo PM separam adequadamente as ligações σ das π , como também faz a separação do núcleo e valência, e que essa propriedade é mantida independente da carga parcial utilizada, pois o método PM pode ser utilizado para incorporar várias participações de cargas distintas.

As primeiras cargas a serem introduzidas ao método foram as de Mulliken e Lowdin, sendo a de Lowdin uma alternativa que produziu orbitais mais localizados, porém ambas as cargas são consideradas matematicamente mal definidas, pois são dependentes do conjunto de base. Enquanto a função de base contribui para um átomo individual para as cargas, a própria função de base pode ser deslocalizada em vários átomos, principalmente na presença de funções de base difusas. Assim, para tratar essa falha outros tipos de cargas atômicas foram introduzidos na aplicação do método PM, como a de Bader, Voronoi e Becke, todas elas baseadas na integração da densidade eletrônica apenas na vizinhança de cada núcleo, sendo a

de Becke a que resulta nas melhores localizações e conseqüentemente obtém cargas parciais que corresponde com a intuição química (LEHTOLA; JONSSON, 2014).

3.5 Métodos de análises das ligações químicas

A função de onda ou a densidade eletrônica dos sistemas moleculares podem ser utilizadas para extrair diferentes descritores de suas ligações químicas. Diferentes métodos partem de diferentes critérios e argumentos. Alguns desses métodos serão apresentados a seguir.

3.5.1 Análise de recobrimento das ligações químicas (OP)

O método de análise das propriedades eletrônicas de recobrimento (OP, do inglês overlap properties) foi desenvolvido recentemente para analisar as ligações químicas nos mais diversos sistemas moleculares. Esse método consiste na utilização dos Orbitais Moleculares Localizados (Localized Molecular Orbitals - LMO), que são obtidos por combinações lineares de Orbitais Moleculares Canônicos (Canonical Molecular Orbital - CMO), pois estes são considerados deslocalizados, quando obtidos a partir de métodos como HF e DFT, o que dificulta a aplicação no modelo de recobrimento (MOURA JR et al, 2020).

Dessa forma, os LMOs obtidos pelos CMO mantêm a densidade eletrônica e energia total dos sistemas preservadas, possibilitando assim as contribuições isoladas de cada átomo das contribuições de recobrimento e conseqüentemente obtém-se as propriedades que fornecem as informações referente as ligações químicas como densidade eletrônica de recobrimento (ρ_{OP}), repulsão de Coulomb (J_{OP}) e a polarizabilidade (α_{OP}) (MOURA JR, 2013, MOURA JR et al, 2020)

3.5.2.1 Densidade eletrônica de recobrimento (ρ_{OP})

A densidade eletrônica de recobrimento pode ser obtida através de uma decomposição da densidade eletrônica de um LMO associado a uma ligação química entre dois átomos A–B, onde as contribuições AB e BA são contabilizadas (MOURA JR, 2013, MOURA JR et al, 2020) e calculadas por

$$\rho^{OP}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n C_i C_j \varphi_i \varphi_j$$

(1)

Onde ρ^{OP} refere-se à 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.

Essa mesma equação permite também gerar os mapas de densidades associados a cada ligação química de um sistema molecular e a partir deles analisar qualitativamente propriedades relacionadas as ligações químicas (MOURA JR, 2013, MOURA JR et al, 2020).

A partir da integração numérica da Eq. (2) e com número de ocupação N_{occ} do LMO é possível calcular a densidade populacional (p)

$$p^l = N_{occ} \cdot 2 \sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^n c_i c_j S_{ij} \quad (2)$$

em que S_{ij} são as integrais de recobrimento.

3.5.2.2 Repulsão da densidade de recobrimento (J_{OP}^{intra})

A repulsão da densidade de recobrimento é baseada no princípio da força de repulsão e atração entre cargas da Lei de Coulomb, onde considera-se que cada densidade é uma malha de pontos no espaço (três dimensões) que gera uma somatória em seis dimensões (MOURA, 2013; MOURA JR et al, 2020) descrita por

$$J_{OP}^{intra} = \frac{1}{2} \sum_{x_i} \sum_{y_i} \sum_{z_i} \sum_{x_j} \sum_{y_j} \sum_{z_j} \rho_{(x_i, y_i, z_i)}^{OP} r_{12}^{-1} \rho_{(x_j, y_j, z_j)}^{OP} \Delta v_1 \Delta v_2 \quad (3)$$

em que $\rho_{(x,y,z)}^{OP}$ são os pontos (com coordenadas x, y e z) nos mapas de densidade de recobrimento, Δv são os elementos de volume e os somatórios descritos percorrem os pontos da malha no mapa eletrônico de densidade populacional. Desta forma, os índices referem-se às posições no espaço de cada ponto. Assim, o valor de J_{OP}^{intra} está relacionado com a repulsão intra-recobrimento, ou seja, a repulsão da densidade com ela própria, a qual fornecerá informações importantes, como a interação entre recobrimentos de diferentes ligações químicas que podem ser relacionadas ao modelo de repulsão de pares de elétrons de valência de modo que valores mais altos de J_{OP}^{intra} podem estar associados a recobrimentos menos polarizáveis, ou ainda mais compactos (MOURA JR et al, 2020).

3.5.2.3 Polarizabilidade de densidade de recobrimento (α_{OP})

De acordo com Malta (2002) o conceito de polarizabilidade relacionado a sistemas atômicos ou moleculares refere-se a uma grandeza tensorial responsável por medir a capacidade que a densidade eletrônica tem em resposta à ação de um campo elétrico externo observando o comportamento dos orbitais moleculares, pois essa ação pode também está relacionada ao compartilhamento de elétrons nas ligações químicas o que pode definir os tipos de ligações.

A aplicação da polarizabilidade para sistemas poliatômicos é possível quando os orbitais moleculares são localizados, pois usar orbitais do tipo canônicos dificulta a aplicação do modelo devido à natureza localizada do recobrimento.

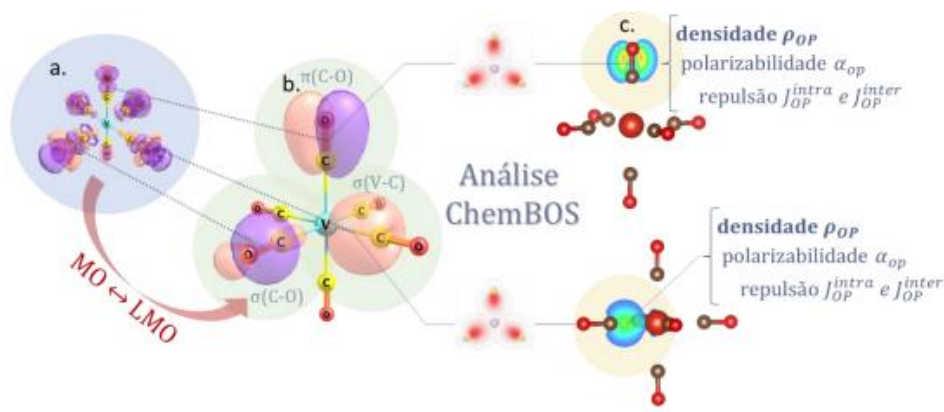
Dessa forma, os LMO utilizam o método de campos finitos (procedimento numérico) para extrair a polarizabilidade de cada LMO em um sistema molecular, onde para uma ligação química do tipo A–B, a polarizabilidade pode ser separada em contribuições atômicas (A e B) e de recobrimento (AB e BA) e se considerar essa separação para o dipolo induzido, a polarizabilidade de recobrimento poderá ser calculada de acordo a Eq. 4. (MOURA, 2013; MOURA JR et al, 2020).

$$\alpha_{OP} = -\frac{2}{F_x} \left(\sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n C_i' C_j' \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle - \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n C_i^0 C_j^0 \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \right) \quad (4)$$

Em que C_i^0 e C_i' são os coeficientes de expansão para os LMO não perturbado e perturbado. Esses coeficientes podem ser facilmente obtidos de um procedimento auto consistente seguido de uma transformação unitária de localização. Valores elevados de α_{OP} indicam que a densidade eletrônica de recobrimento é mais polarizável, podendo assim indicar uma ligação mais covalente.

Todas as propriedades de recobrimento citadas anteriormente são calculadas a partir do *software* computacional *Chemical Bond Overlap Software* (ChemBOS) (MOURA et al., 2020) representado resumidamente no esquema descrito na Figura 2.

Figura 2 – Esquema representando o cálculo das propriedades de recobrimento utilizando o ChemBOS.



Fonte: SANTOS JR (2021).

A Figura 2 descreve o funcionamento do ChemBOS, indicando que a partir de um cálculo de otimização de geometria e frequência vibracional (3a) obtém-se os orbitais moleculares localizados LMO (3b), onde são aplicados no cálculo analítico e numérico referentes as propriedades de recobrimento (3c), como a densidade eletrônica ρ_{OP} , a densidade populacional (p), repulsão intra-recobrimento J_{OP}^{intra} , sobreposição de polarização, entre outros (SANTOS JR, 2021).

3.5.2.4 Propriedades topológicas de recobrimento (TOP)

A topologia populacional da densidade eletrônica de recobrimento foi desenvolvida recentemente para avaliar a superfície de densidade de recobrimento das ligações químicas, podendo calcular parâmetros semelhantes aos obtidos pelo QTAIM, sendo diferenciado no tipo de superfície que será descrita, pois no QTAIM os pontos de sela da superfície da densidade eletrônica total são os pontos críticos da ligação (BCP), entretanto, na topologia populacional a densidade eletrônica de recobrimento é avaliada, considerando a busca pelo ponto do espaço com maior valor de ρ_{OP} e menor valor de sua primeira derivada em função da posição, sendo assim nomeado como ponto crítico de recobrimento. Assim, podem ser obtidos os valores de densidade eletrônica de recobrimento no ponto crítico ρ_{OCP} e o laplaciano da densidade eletrônica de recobrimento $\nabla^2\rho_{OCP}$ (SANTOS-JR; LIMA; MOURA, 2021).

3.6 Teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM)

Dentre os métodos de análises de ligações químicas destaca-se a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM, do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) introduzida por Richard F. W. Bader (1991). Esse modelo busca analisar e obter informações sobre as ligações químicas a partir de um mapeamento topológico da distribuição da densidade eletrônica (ρ), que será possível quando o gradiente de densidade eletrônica for igual a zero $\nabla\rho(r) = 0$, obtendo assim as coordenadas exatas dos pontos críticos (CPs) (BADER, 1991).

Esses pontos críticos (CPs) são considerados as linhas de contorno da densidade eletrônica que une dois átomos num sistema molecular (atratores) e são caracterizados pelo cálculo do laplaciano $\nabla^2\rho(r)$, definido na eq. 5, que quando relacionado a formação das ligações químicas essas trajetórias são representadas num ponto localizado entre dois atratores, definidos como Pontos Críticos de Ligação (BCP – do inglês Bond Critical Point), onde em cada um destes pontos podem ser calculados como propriedades topológicas relacionados a natureza das ligações (OLIVEIRA; ARAUJO, 2010).

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} \rightarrow \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (5)$$

As principais propriedades topológicas exploradas pelo método QTAIM são apresentadas a partir dos pontos críticos de ligação BCP, entre elas estão a densidade eletrônica (ρ_{BCP}) compartilhada entre os átomos envolvidos na ligação, ou seja, apresenta uma relação direta com a interação atômica e o laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r)$, outra propriedade que representa onde a função está localmente concentrada indicando o mapeamento da densidade de carga (BADER, 1991), assim quando o laplaciano apresentar valores negativos ($\nabla^2\rho(r) < 0$) indica que a concentração de densidade são maiores nas regiões próximas ao BCP, o seja, interação compartilhada representada pela ligação covalente, e quando o laplaciano apresentar valores positivos ($\nabla^2\rho(r) > 0$) indica que as concentrações de densidade estão mais próximos dos núcleos representados pelas ligações eletrostáticas.

Uma terceira propriedade de caracterização da natureza das ligações químicas obtidos pelo método é a energia total da densidade eletrônica associada aos pontos críticos da ligação BCP definida como a soma das energias cinéticas e potenciais ($H_{BCP} = G_{BCP} + V_{BCP}$), onde para valores negativos ($H_{BCP} < 0$) a interação é definida covalente, enquanto para valores positivos ($H_{BCP} > 0$) indicam interações eletrostáticas (CREMER; KRAKA, 1984a, 1984b).

Assim, de forma resumida a QTAIM descreve a localização e comportamento atômico nas ligações químicas utilizando as propriedades obtidas a partir da densidade eletrônica (ρ), do laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia total da densidade (H_{BCP}).

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada para obter as propriedades de recobrimento partiu do uso de programas computacionais, como o Gaussian 09 responsável pelos cálculos de otimização e frequência, a aplicação de campos para a obtenção dos LMO foi pelos programas *Multiwfn* e o Gaussian, criando assim os arquivos de inputs necessários para aplicação do ChemBOS.

4.1 Procedimento computacional

4.1.2 Otimização de geometria e frequência

Para analisar a qualidade e dependência das ligações químicas a partir dos cálculos obtidos do modelo de recobrimento (OP) e do QTAIM foram utilizados três sistemas constituídos de ligações covalentes simples, etano ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$), fluorometano ($\text{H}_3\text{C}-\text{F}$) e o metanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$), sendo (C-C), (C-F) e (C-O), respectivamente as ligações de interesse.

Inicialmente, as estruturas foram desenhadas no programa *GaussView 4.1.2* (DENNINGTON *et al.*, 2016) para obtenção dos arquivos de entradas (inputs) fundamentais na submissão dos cálculos. Para garantir uma melhor otimização dos sistemas analisados, utilizando no programa Gaussian 0.9 (FRISCH, 2009), o cálculo de geometria e frequência vibracional foi realizado pelo método de alta qualidade Coupled-Cluster para excitações simples e duplas (CCSD, do inglês *Coupled-cluster singles and doubles*), sendo também considerado por vários grupos de pesquisa como referência em testes com a DFT (BECKE *et al.*, 2018) com a base def2TZVP.

A validação do método CCSD pôde ser verificada nos valores aproximados dos comprimentos das ligações (Tabela 2) obtidos a partir das otimizações das geometrias dos sistemas de interesse (Figura 3) com os comprimentos das ligações informados na literatura (SOLOMONS, 2012).

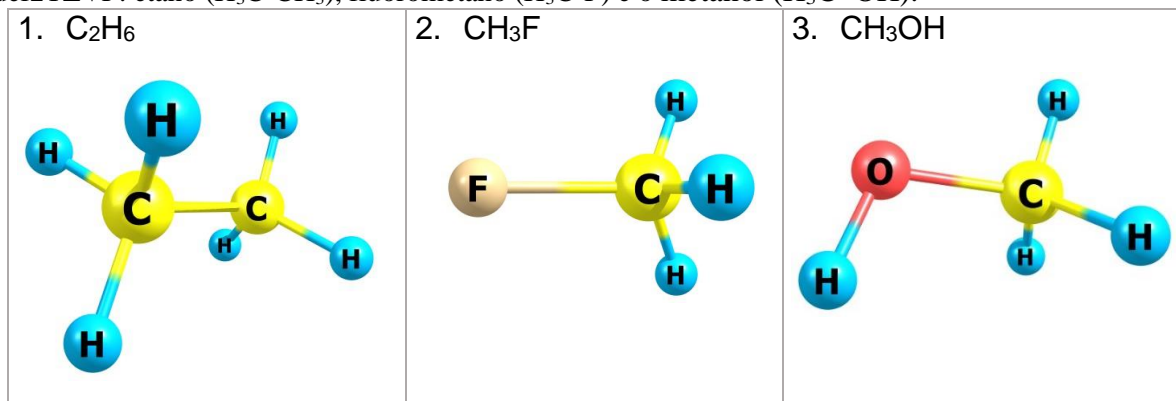
Tabela 2 – Comprimento das ligações (Å) C-C do etano ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$), C-O do metanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$) e C-F do fluorometano ($\text{H}_3\text{C}-\text{F}$).

Ligação	Comprimento de ligação (Å) (Literatura)	Comprimento de ligação (Å) (CCSD)
C-C	1,54	1,53
C-O	1,43	1,42
C-F	1,39	1,38

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Assim, as geometrias obtidas para cada sistema com o método CCSD foram utilizadas como padrão para extrair os descritores de ligação química com os métodos de estruturas eletrônicas HF e o conjunto de 11 aproximações da DFT, pertencentes aos degraus da escada de Jacobi SVWN (LDA), BLYP (GGA), B3LYP (GGAH), M06-L (mGGA), M06 (mGGA), M06-2X (mGGA), M06-HF (mGGA), B97-2 (HGGA), ω B97 (HGGA), ω B97X (HGGA) e ω B97X-D (HGGA) com a base def2TZVP, utilizando o programa Gaussian 0.9. Essa mesma otimização de geometria, também foi utilizada nos cálculos do QTAIM para a obtenção dos pontos críticos associados as propriedades do modelo. A Figura 3 apresenta os sistemas utilizados com as geometrias otimizadas.

Figura 3 – Geometria moleculares otimizadas dos sistemas estudados obtidas pelo método CCSD/def2TZVP: etano ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$), fluorometano ($\text{H}_3\text{C}-\text{F}$) e o metanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$).



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

4.1.2 Orbitais moleculares localizados – LMO

Com a geometria moleculares dos sistemas otimizadas foi realizado a aplicação de campos a partir do método de campos finitos no programa *Gaussian 09* (FRISCH,2009) com os métodos HF e os funcionais da DFT escolhidos de acordo com os degraus de Jacobi, utilizando a base def2TZVP. Na sequência, os orbitais moleculares localizados (LMOs) foram

obtidos a partir dos orbitais moleculares canônicos pelo programa Multiwfn (LU; CHEN, 2011), utilizando o método Pipek-Mezey (PIPEK & MEZEY, 1989) baseado no cálculo das cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.

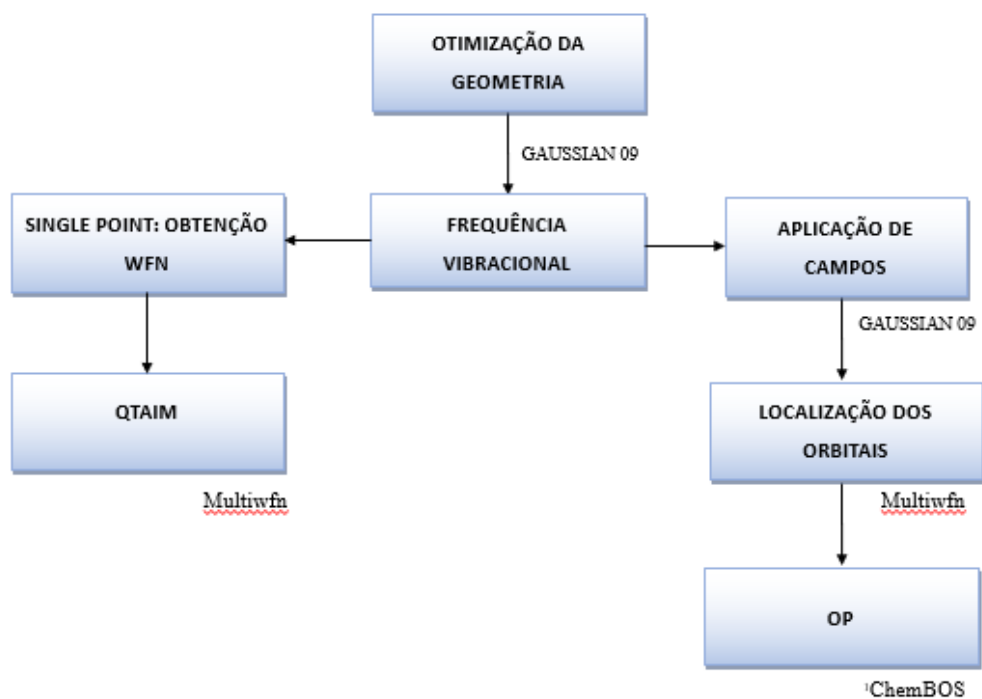
4.1.3 Cálculo para obtenção das propriedades de recobrimento

A partir da obtenção dos orbitais moleculares localizados (LMO) foi possível obter as propriedades de recobrimento: polarizabilidade (α_{OP}), densidade de recobrimento (ρ_{OP}) e repulsão intra-recobrimento (J_{OP}^{intra}), todas elas obtidas utilizando o software ChemBOS (MOURA JR et al, 2020) com as informações dos orbitais localizados associados as ligações de interesse.

4.1.4 Aplicação do método QTAIM

Os cálculos do QTAIM (BADER, 1991), foram obtidos utilizando a mesma geometria otimizada na realização dos cálculos para as propriedades de recobrimento (OP) pelo programa Grassian 0.9. Em seguida os dados necessários do QTAIM foram submetidos ao programa *Multiwfn* e assim caracterizadas as propriedades da densidade eletrônica calculada nos pontos críticos de ligação (BCP) das ligações de interesse. A densidade eletrônica ($\rho_{(BCP)}$), seu laplaciano ($\nabla^2\rho_{(BCP)}$) e a energia eletrônica total ($H_{(BCP)}$) foram discutidos. A figura 4 mostra o esquema das principais etapas para a obtenção dos resultados.

Figura 4 – Etapas do procedimento computacional.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023

O *Software* ChemBOS¹ foi utilizado no intuito de obter as propriedades de recobrimento (OP) das ligações de interesse para analisar as dependências com os métodos de estruturas eletrônicas HF e funcionais da DFT representados de acordo com os degraus de Jacobi e assim compará-los aos parâmetros obtidos pelo QTAIM, analisando possíveis correlações entre eles.

¹ *Software desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa de Química Teórica e Computacional/UFPB*

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos parâmetros obtidos pelos métodos de análises de ligações químicas utilizados estão descritos a seguir nas Tabelas de 3 a 8 indicadas pelas interações químicas, cargas e métodos aplicados. Esses resultados serão representados nas figuras de 5 a 10 na forma de gráficos para melhor visualização e discussão dos dados.

Tabela 3 – Resultados das análises das ligações químicas C–C, C-O e C-F dos sistemas H₃C-CH₃, H₃C-F e H₃C–OH com as cargas de Mulliken (M), Lowdin (L) e Becke (B). Propriedade calculada: α_{OP} (Å³)

α_{OP}	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor
	M C-C	M C-O	M C-F	L C-C	L C-O	L C-F	B C-C	B C-O	B C-F
HF	0,37	0,14	0,09	0,31	0,09	0,05	0,11	0,04	0,01
SVWN	0,49	0,19	0,12	0,34	0,10	0,06	0,07	0,03	0,01
BLYP	0,48	0,19	0,12	0,33	0,10	0,05	0,07	0,03	0,00
M06-L	0,38	0,16	0,10	0,27	0,09	0,05	0,08	0,02	0,00
M06	0,44	0,17	0,10	0,30	0,09	0,05	0,09	0,03	0,00
B3LYP	0,45	0,17	0,11	0,32	0,10	0,05	0,08	0,03	0,00
B97-2	0,41	0,16	0,11	0,33	0,10	0,05	0,10	0,03	0,01
M06-2X	0,43	0,16	0,10	0,31	0,10	0,06	0,10	0,04	0,01
M06-HF	0,45	0,15	0,11	0,34	0,12	0,07	0,14	0,05	0,02
ω B97	0,42	0,16	0,10	0,32	0,10	0,05	0,10	0,03	0,01
ω B97X	0,42	0,16	0,10	0,32	0,10	0,05	0,09	0,03	0,01
ω B97X-D	0,41	0,16	0,10	0,32	0,10	0,05	0,10	0,03	0,01

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Tabela 4 – Resultados das análises das ligações químicas C–C, C-O e C-F dos sistemas H₃C-CH₃, H₃C-F e H₃C–OH com as cargas de Mulliken (M), Lowdin (L) e Becke (B). Propriedade calculada: ρ_{OP} (*e*)

ρ_{OP} (<i>e</i>)	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor
	M C-C	M C-O	M C-F	L C-C	L C-O	L C-F	B C-C	B C-O	B C-F
HF	0,888	0,671	0,555	0,897	0,706	0,583	0,933	0,722	0,601
SVWN	0,858	0,648	0,533	0,877	0,693	0,570	0,911	0,707	0,585
BLYP	0,887	0,648	0,521	0,902	0,689	0,552	0,935	0,704	0,569
B3LYP	0,880	0,652	0,530	0,894	0,692	0,560	0,928	0,707	0,578
M06-L	0,850	0,616	0,522	0,866	0,659	0,556	0,896	0,677	0,576
M06	0,865	0,628	0,524	0,885	0,673	0,557	0,916	0,691	0,576
M06-2X	0,879	0,657	0,547	0,894	0,699	0,582	0,929	0,716	0,600
M06-HF	0,931	0,700	0,583	0,945	0,746	0,624	0,982	0,762	0,640
B97-2	0,878	0,662	0,543	0,888	0,702	0,576	0,922	0,715	0,591
ω B97	0,857	0,656	0,547	0,873	0,696	0,581	0,909	0,711	0,596
ω B97X	0,856	0,654	0,544	0,872	0,694	0,579	0,907	0,709	0,594
ω B97X-D	0,862	0,654	0,545	0,876	0,695	0,579	0,910	0,710	0,595

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Tabela 5 – Resultados das análises das ligações químicas C–C, C-O e C-F dos sistemas H₃C-CH₃, H₃C-F e H₃C–OH com as cargas de Mulliken (M), Lowdin (L) e Becke (B). Propriedade calculada: J_{OP}^{intra} (eV).

J_{OP}^{intra}	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor
	M C-C	M C-O	M C-F	L C-C	L C-O	L C-F	B C-C	B C-O	B C-F
HF	15,898	11,088	8,304	15,721	12,239	8,417	16,274	10,493	9,310
SVWN	14,507	9,922	7,164	14,958	11,273	8,510	14,586	10,554	7,928
BLYP	15,886	10,268	7,167	15,820	10,994	7,787	15,435	10,221	7,740
B3LYP	15,433	10,409	8,097	16,091	10,957	8,305	15,788	10,028	7,474
M06-L	15,035	9,301	7,290	15,158	10,320	7,839	14,663	9,778	7,341
M06	14,582	10,438	7,348	15,497	10,547	7,858	15,291	10,032	7,419
M06-2X	15,745	11,148	8,386	15,640	11,434	8,774	15,810	10,455	8,493
M06-HF	16,710	12,388	8,636	17,374	13,343	9,863	16,891	11,599	9,574
B97-2	15,791	10,409	8,010	15,432	11,408	8,495	15,517	11,080	7,931
ω B97	15,287	10,347	8,110	15,386	11,185	8,327	15,104	10,407	7,724
ω B97-X	15,036	10,688	7,660	14,907	11,965	8,957	14,901	10,308	8,175
ω B97X-D	15,112	10,727	8,152	15,276	11,757	8,311	14,563	10,859	7,859

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Tabela 6 – Resultados das análises das ligações químicas C–C, C-O e C-F dos sistemas H₃C-CH₃, H₃C-F e H₃C–OH com as cargas de Mulliken (M), Lowdin (L) e Becke (B). Propriedade calculada: $\nabla^2\rho_{\text{OCP}}$ (e/a^5_0)

$\nabla^2\rho_{\text{OCP}}$	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor
	M C-C	M C-O	M C-F	L C-C	L C-O	L C-F	B C-C	B C-O	B C-F
HF	-0,720	-1,244	-1,838	-0,711	-1,292	-1,697	-0,720	-1,289	-1,824
SVWN	-0,670	-2,102	-1,870	-0,659	-1,191	-1,765	-0,668	-1,260	-1,860
BLYP	-0,696	-2,115	-1,559	-0,686	-1,209	-1,515	-0,694	-2,134	-1,557
B3LYP	-0,698	-1,185	-1,645	-0,688	-1,227	-1,588	-0,697	-1,186	-1,659
M06-L	-0,687	-1,039	-1,506	-0,678	-0,925	-1,431	-0,685	-1,045	-1,512
M06	-0,684	-1,094	-1,565	-0,673	-1,080	-1,492	-0,681	-1,101	-1,579
M06-2X	-0,679	-1,331	-2,007	-0,669	-1,335	-1,841	-0,677	-1,322	-1,991
M06-HF	-0,688	-2,525	-2,977	-0,677	-1,664	-2,694	-0,687	-2,309	-2,964
B97-2	-0,684	-1,228	-1,825	-0,676	-1,265	-1,726	-0,684	-1,224	-1,813
ω B97	-0,676	-1,187	-1,208	-0,665	-1,196	-1,169	-0,674	-1,184	-1,204
ω B97X	-0,681	-1,191	-1,869	-0,671	-1,170	-1,731	-0,680	-1,192	-1,856
ω B97X-D	-0,684	-1,205	-1,880	-0,674	-1,191	-1,762	-0,682	-1,205	-1,866

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Tabela 7 – Resultados das análises das ligações químicas C–C, C-O e C-F dos sistemas H₃C-CH₃, H₃C-F e H₃C–OH com as cargas de Mulliken (M), Lowdin (L) e Becke (B). Propriedade calculada: ρ_{OCP} (e/a^3_0)

ρ_{OCP}	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor
	M C-C	M C-O	M C-F	L C-C	L C-O	L C-F	B C-C	B C-O	B C-F
HF	0,136	0,154	0,177	0,134	0,154	0,174	0,135	0,154	0,178
SVWN	0,127	0,206	0,172	0,126	0,146	0,172	0,127	0,160	0,173
BLYP	0,131	0,210	0,161	0,130	0,149	0,161	0,130	0,208	0,163
B3LYP	0,131	0,157	0,166	0,130	0,150	0,165	0,131	0,158	0,167
M06-L	0,129	0,146	0,162	0,128	0,147	0,160	0,129	0,148	0,164
M06	0,129	0,150	0,164	0,128	0,151	0,162	0,129	0,152	0,166
M06-2X	0,130	0,152	0,178	0,128	0,151	0,176	0,129	0,152	0,179
M06-HF	0,132	0,160	0,213	0,130	0,159	0,209	0,131	0,160	0,213
B97-2	0,130	0,161	0,173	0,129	0,151	0,172	0,130	0,161	0,174
ω B97	0,129	0,158	0,151	0,128	0,150	0,151	0,129	0,159	0,152
ω B97X	0,129	0,158	0,174	0,128	0,150	0,173	0,129	0,159	0,175
ω B97X-D	0,129	0,159	0,175	0,128	0,159	0,174	0,129	0,159	0,176

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

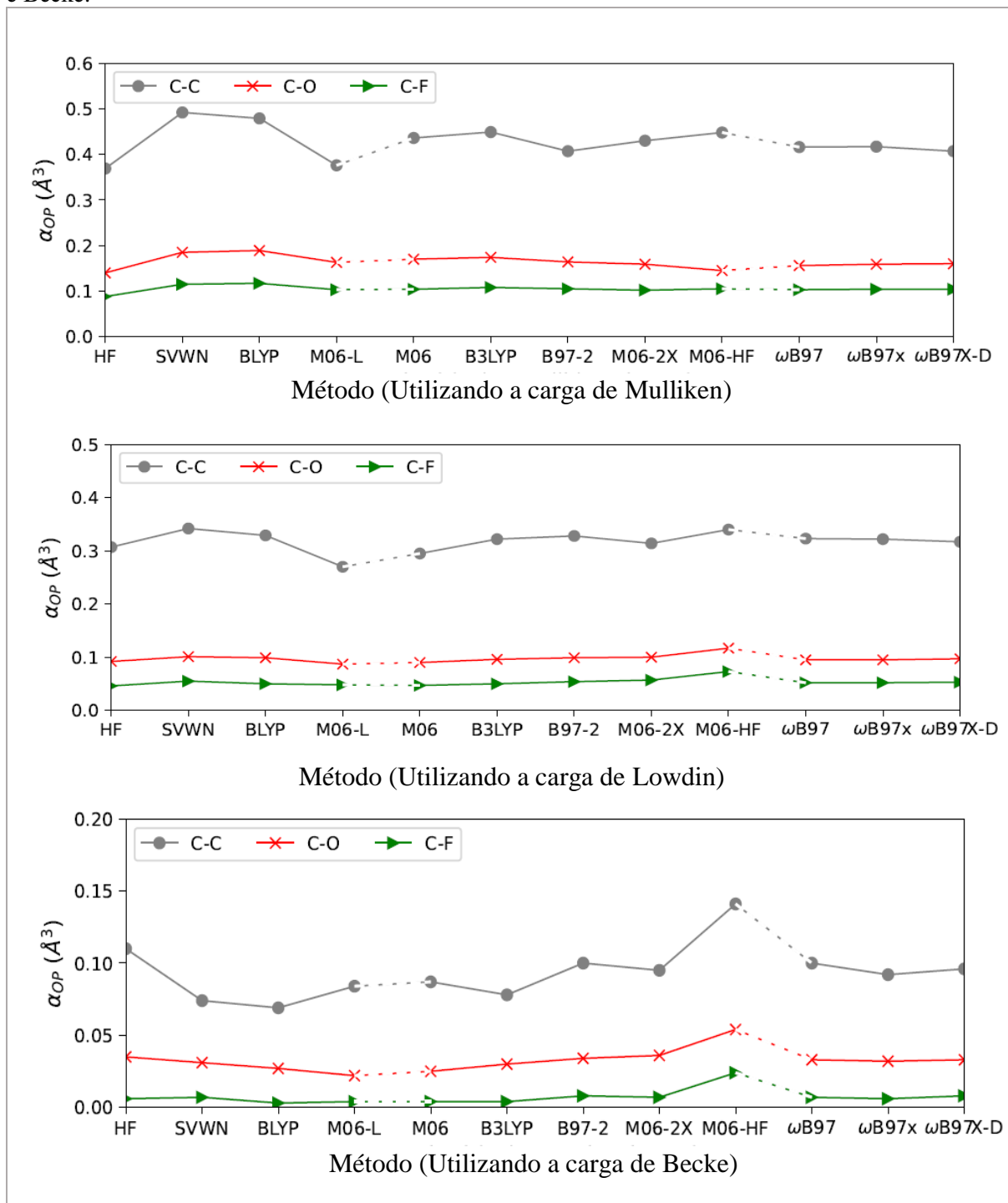
Tabela 8 – Resultados das análises das ligações químicas para H_3C-CH_3 , H_3C-F e H_3C-OH Propriedades calculadas: ρ_{BCP} (em e/a^3_0), $\nabla^2\rho_{BCP}$ (em e/a^5_0) e a energia total no ponto crítico H_{BCP} (em Eh/a^3_0).

	$\rho_{(BCP)}$			$H_{(BCP)}$			$\nabla^2\rho_{BCP}$		
	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor	etano	metanol	flúor
	C-C	C-O	C-F	C-C	C-O	C-F	C-C	C-O	C-F
HF	0,256	0,259	0,234	-0,235	-0,400	-0,344	-0,731	-0,458	0,261
SVWN	0,237	0,260	0,246	-0,195	-0,326	-0,355	-0,540	-0,567	-0,241
BLYP	0,242	0,261	0,246	-0,203	-0,328	-0,355	-0,581	-0,595	-0,265
M06-L	0,245	0,258	0,242	-0,213	-0,346	-0,352	-0,611	-0,531	-0,085
M06	0,242	0,257	0,243	-0,204	-0,337	-0,358	-0,584	-0,551	-0,127
B3LYP	0,245	0,261	0,244	-0,209	-0,347	-0,359	-0,607	-0,616	-0,183
B97-2	0,244	0,260	0,243	-0,210	-0,355	-0,358	-0,608	-0,593	-0,116
M06-2X	0,242	0,257	0,241	-0,204	-0,348	-0,353	-0,587	-0,547	-0,063
M06-HF	0,240	0,258	0,236	-0,200	-0,369	-0,351	-0,580	-0,599	-0,014
ω B97	0,244	0,261	0,243	-0,210	-0,358	-0,360	-0,609	-0,602	-0,135
ω B97X	0,244	0,261	0,244	-0,209	-0,357	-0,361	-0,607	-0,607	-0,138
ω B97X-D	0,243	0,261	0,244	-0,207	-0,355	-0,361	-0,597	-0,602	-0,135

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

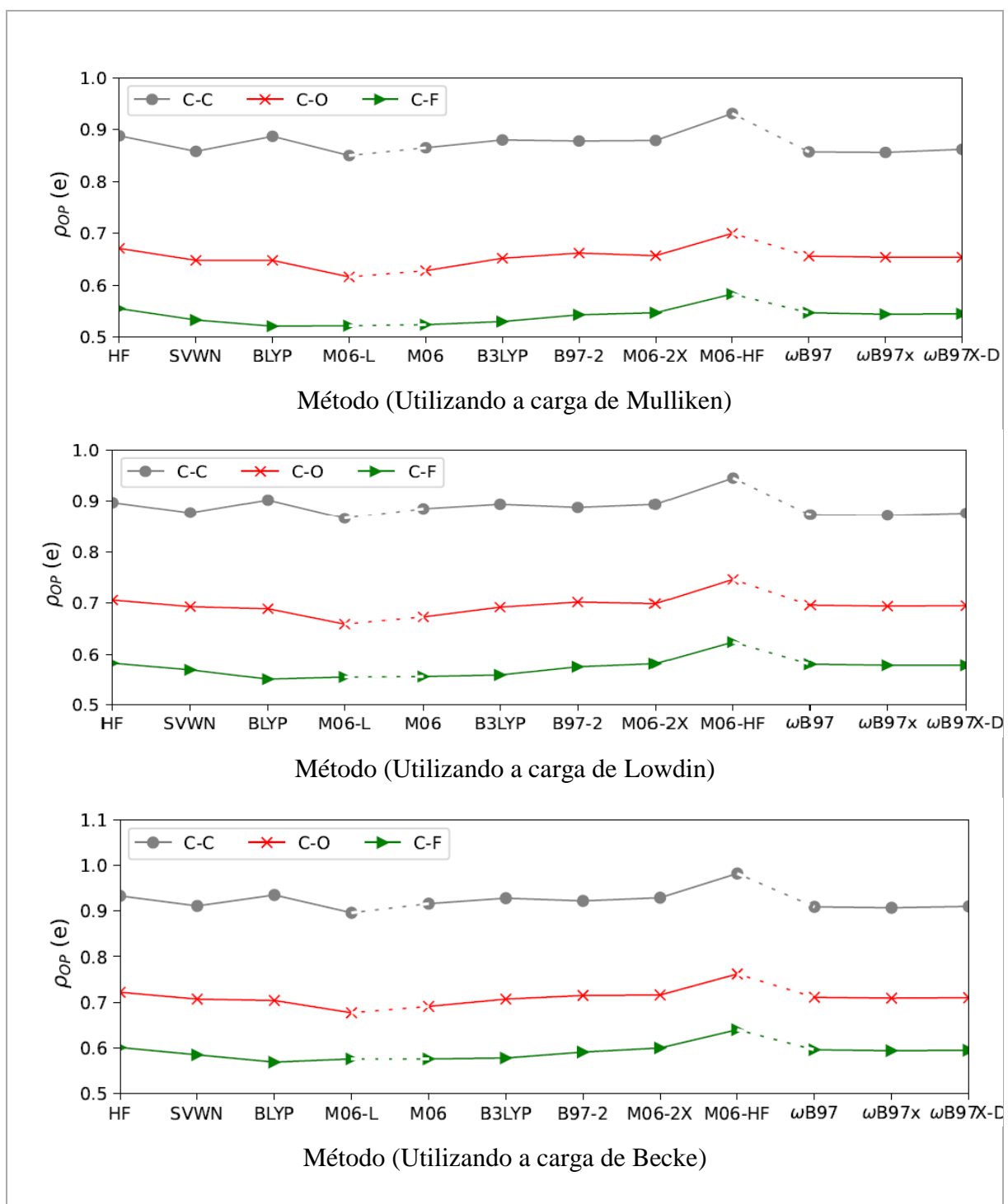
Assim, para uma melhor compreensão a seção dos resultados e discussão foi dividida em três partes principais seguida dos respectivos gráficos referenciados por cada parâmetro analisado. Inicialmente serão apresentadas as tendências gerais das propriedades de recobrimento (OP), a polarizabilidade α_{OP} , densidade de recobrimento ρ_{OP} e repulsão J_{OP}^{intra} das ligações de interesse analisadas, como também uma avaliação geral referente aos métodos utilizados em cada parâmetro OP. Em seguida, será apresentado uma avaliação topológica populacional do recobrimento, mostrando como os mapas populacionais são descritos nas ligações analisadas e para finalizar serão apresentados os resultados referentes a aplicação do QTAIM.

Figura 5 – Relação da Polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em \AA^3) com os métodos calculados nas ligações C-C, C-O e C-F dos sistemas $\text{H}_3\text{C-CH}_3$, $\text{H}_3\text{C-F}$ e $\text{H}_3\text{C-OH}$ com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.



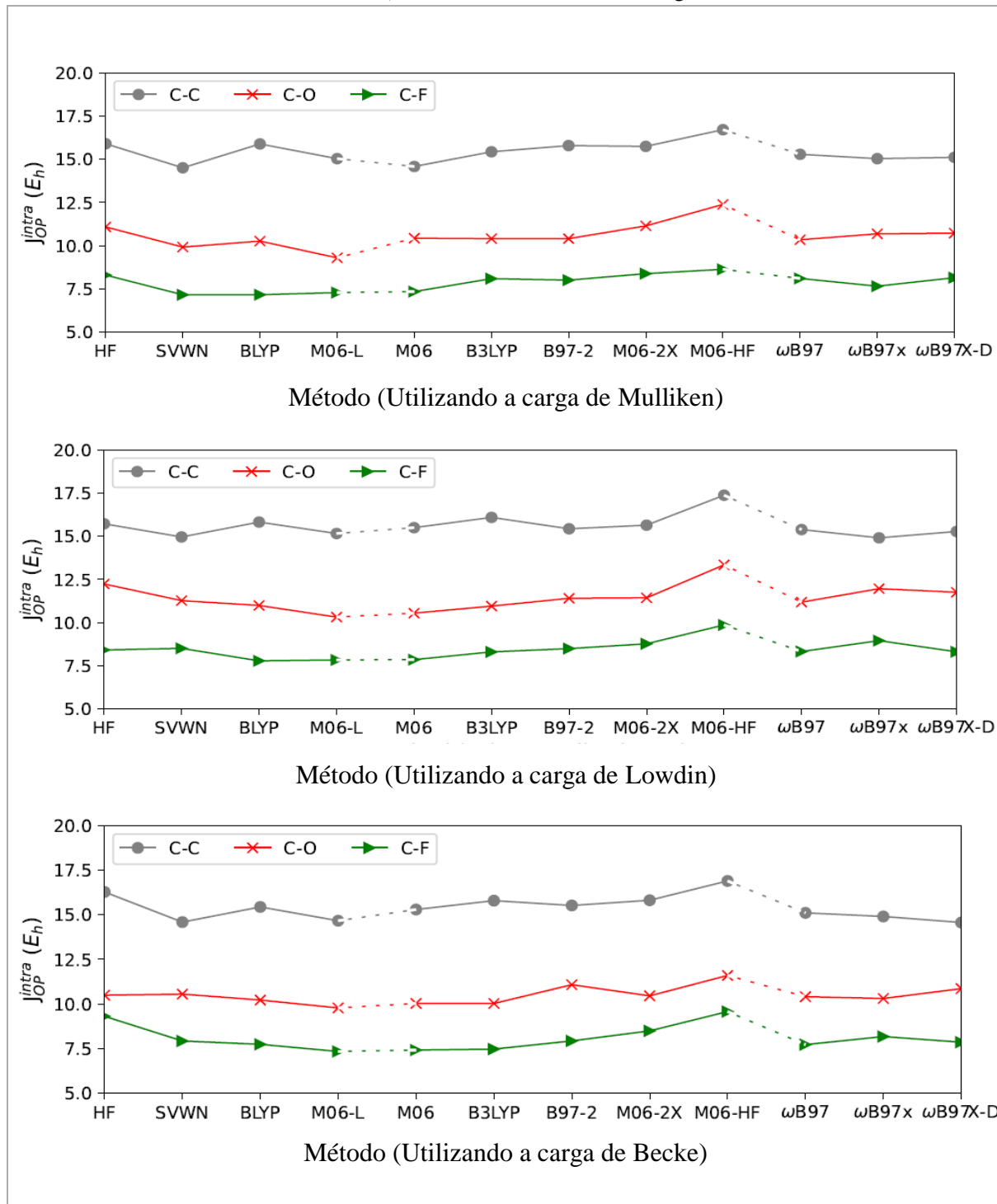
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Figura 6 – Relação da densidade do recobrimento ρ_{OP} (e) com os métodos calculados nas ligações C-C, C-O e C-F dos sistemas H_3C-CH_3 , H_3C-F e H_3C-OH com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Figura 7 – Relação da Repulsão J_{OP}^{intra} do recobrimento (em eV) com os métodos calculados nas ligações C-C, C-O e C-F dos sistemas H_3C-CH_3 , H_3C-F e H_3C-OH com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

5.1 Tendências gerais do modelo OP nas ligações analisadas

Com os resultados apresentados na figura 5 pode-se observar intuições químicas bem conhecidas devido a presença de ambientes químicos distintos que levam ao aumento da polarização representados pelas ligações C-C, C-O e C-F. Nesse sentido, a polarizabilidade de recobrimento α_{OP} em todas as cargas utilizadas apresenta aumento na sequência das ligações C-C > C-O > C-F, indicando que a ligação C-C possui um maior compartilhamento entre os dois átomos, ou seja, mais covalente, sendo assim mais polarizável por apresentar maior deformação da sua nuvem eletrônica quando comparada as ligações C-F e C-O. Assim, o modelo OP descreve que quanto mais polarizada, menos polarizável é a ligação, indicado pelo menor valor de α_{OP} como observado na ligação C-F.

Dessa forma, também é possível observar uma tendência esperada entre a polarização de recobrimento α_{OP} e a energia $H_{(BCP)}$, que descreve em seus resultados (Figura 13) valores mais negativos para a ligação C-C o que também indicará em maior caráter covalente dessa ligação em comparação as C-O e C-F analisadas.

De acordo com os resultados apresentados (Figura 6) a densidade de recobrimento (ρ_{OP}) aumenta na sequência das ligações C-C > C-O > C-F o que corresponde uma densidade de recobrimento mais estendida ao longo da ligação C-C, ou seja, ocorre o aumento na carga de recobrimento, uma vez que a densidade estará concentrada na ligação química e não nos centros atômicos, como acontece no caso da ligação C-F com carga de recobrimento mais compacta e consequentemente caracteriza uma ligação mais polarizada. Essa observação poderá ser confirmada com o resultado obtido pelo laplaciano ($\nabla^2 \rho_{BCP}$) (Figura 13) que apresenta um aumento na ordem $\nabla^2 \rho_{BCP}(C-C) > \nabla^2 \rho_{BCP}(C-O) > \nabla^2 \rho_{BCP}(C-F)$, refletindo no decréscimo na concentração de carga na região da ligação química, ou seja, observa-se um laplaciano mais negativo na ligação C-C.

A repulsão J_{OP}^{intra} apresenta relações com a polarizabilidade de recobrimento e com a carga confinada no recobrimento, ou seja, a quantidade de carga na região, revelando aspectos acerca do grau de compactação da densidade eletrônica compartilhada na ligação química (MOURA JR, 2013, MOURA JR et al, 2020). Assim, a repulsão de interatômica recobrimento (J_{OP}^{intra}) descrita na figura 7 apresenta que a ligação C-C tem os valores mais altos, correspondendo ao que descreve esse parâmetro, que os valores mais altos da repulsão de uma densidade de recobrimento estão associados a recobrimentos mais espalhados que as demais ligações analisadas.

Ao comparar as figuras de 5 a 7 relacionando ao tipo de carga utilizada na obtenção das propriedades OP é possível observar tendências equivalentes tanto nas propriedades como nos níveis de cálculos utilizados, o que indica semelhanças nos orbitais moleculares localizados (LMOs) obtidos das ligações analisadas, porém, as divergências quantitativas entre os valores das cargas em cada parâmetro são observadas, sendo evidenciado na polarizabilidade de recobrimento α_{OP} , podendo estar associada as definições matemáticas distintas apresentadas em cada carga (LEHTOLA; JONSSON, 2014).

5.1.2 Avaliação dos métodos utilizados nos descritores OP

5.1.2.1 Polarizabilidade de Recobrimento (α_{OP})

Com relação aos métodos utilizados e para uma melhor compreensão na análise dos resultados, cada ligação analisada foi agrupada de acordo com o tipo de funcional (Figura 5 a 7), descritos respectivamente, como não híbridos, híbridos globais e híbridos de longo alcance. Assim, pode-se observar que os funcionais híbridos de longo alcance ω B97, ω B97X e ω B97X-D indicaram estabilidade na polarizabilidade de recobrimento nas ligações e cargas analisadas em comparação aos demais funcionais, o que pode ser justificado pelo fato dos híbridos de longo alcance reter a troca HF completa apenas para interações elétron-elétron de longo alcance, ou seja, resolvendo uma parte significativa dos problemas de auto-interação (interação do elétron com si) associados aos funcionais híbridos globais (CHAI; GORDON, 2008).

Já a aproximação M06-HF apresentou os valores mais elevados nas três cargas e ligações analisadas quando comparado aos demais métodos, mesmo constituído por um percentual total de HF de 100% e considerando que pode fornecer a não localidade desejada, o funcional M06-HF não apresentou desempenhos satisfatórios, ou seja, superestimou a polarizabilidade de recobrimento, pois de acordo com Zhao e Truhlar (2006) esse método foi desenvolvido para eliminar erros mais graves da TDDFT e por isso não apresenta desempenhos satisfatórios nas áreas que torna a DFT útil.

5.1.2.2 Densidade de Recobrimento (ρ_{OP})

O resultado da densidade de recobrimento com relação aos métodos utilizados mostrou que o HF superestimou seu resultado em todas as cargas quando comparados aos funcionais não híbridos DFT, o que possivelmente pode ser justificado pela ausência da correlação

eletrônica no método. Assim, é possível observar que independente da carga utilizada é notório a melhoria sistemática do desempenho da DFT em todos os parâmetros analisados ao subir a escada de Jacobi, como descrito na densidade de recobrimento, indicando estabilidades consideráveis nos funcionais híbridos de longo alcance quando comparado as variações apresentadas nos não híbridos e nos híbridos globais (Figura 6).

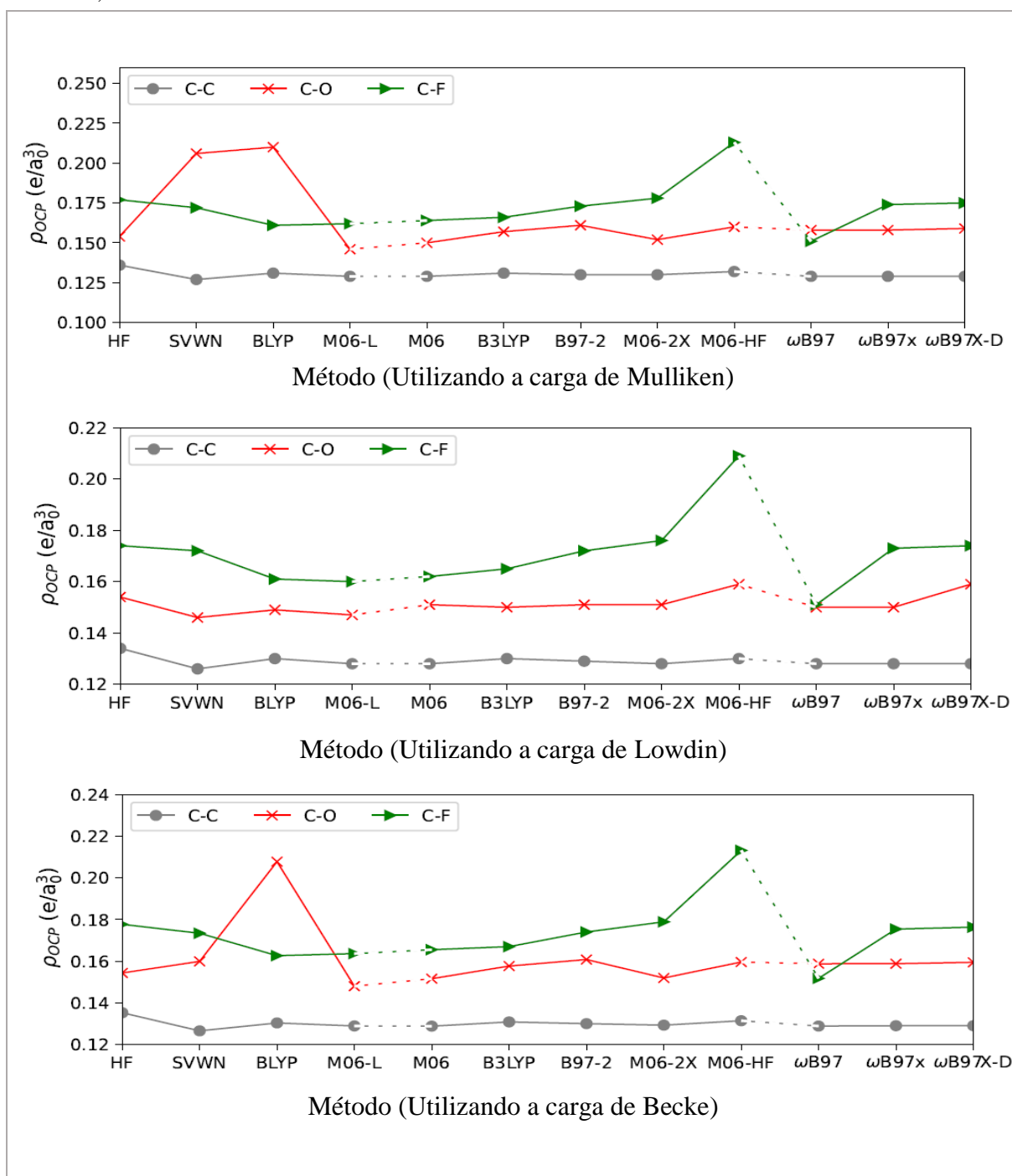
Entretanto, os funcionais híbridos globais mostram variações consideráveis nas ligações analisadas e uma tendência bem aproximada nas três cargas utilizadas, principalmente no método M06-HF que indicou valores elevados na densidade eletrônica de recobrimento como também observado na polarizabilidade de recobrimento.

5.1.2.3 Repulsão de recobrimento (J_{OP}^{intra})

Com os resultados apresentados na figura 7, observa-se que em todos os níveis de cálculos e cargas utilizados a repulsão de recobrimento (J_{OP}^{intra}) indicou uma tendência equivalente em todas as ligações analisadas, mostrando apenas diferenças nos valores do parâmetro obtido para cada carga, pois cada método apresenta formas distintas para estimar as cargas atômicas. De acordo com Lehtola e Jonsson (2014), o método de Becke apresenta boa indicação na obtenção das cargas parciais que coincidem com a intuição química (LEHTOLA; JONSSON, 2014), porém essa carga apresentou variações consideráveis, sendo assim a carga de Lowdin a que demonstrou mais consistência entre os resultados obtidos.

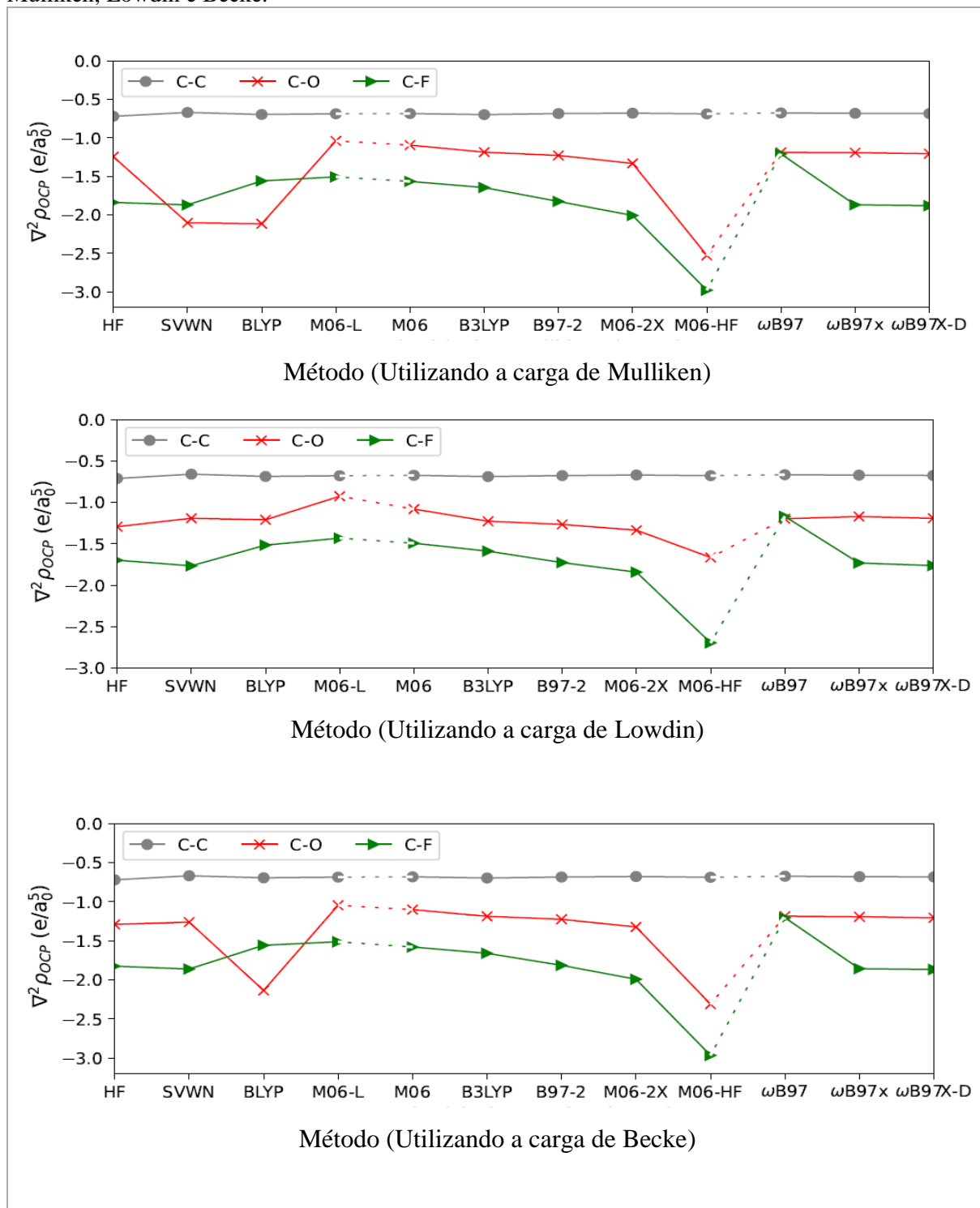
O funcional M06-HF para esse parâmetro também indicou valores superiores comprados aos demais níveis utilizados, o que representa ser um funcional que superestima todas as propriedades de recobrimento e por isso não deveria ser indicado para fins de uma descrição confiável da distribuição de densidade eletrônica em moléculas. Entretanto, os funcionais híbridos de longo alcance demonstraram resultados mais estáveis quando comparados aos não híbridos e aos híbridos globais, podendo nesse caso ser uma boa indicação na obtenção das propriedades de recobrimento OP.

Figura 8 – Relação da Densidade eletrônica de recobrimento no ponto crítico (ρ_{OCP}) com os métodos calculados nas ligações C–C, C–O e C–F dos sistemas H_3C-CH_3 , H_3C-F e H_3C-OH com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Figura 9 – Relação do laplaciano da densidade eletrônica de recobrimento $\nabla^2\rho_{OCP}$ com os métodos calculados nas ligações C–C, C–O e C–F dos sistemas H_3C-CH_3 , H_3C-F e H_3C-OH com as cargas de Mulliken, Lowdin e Becke.

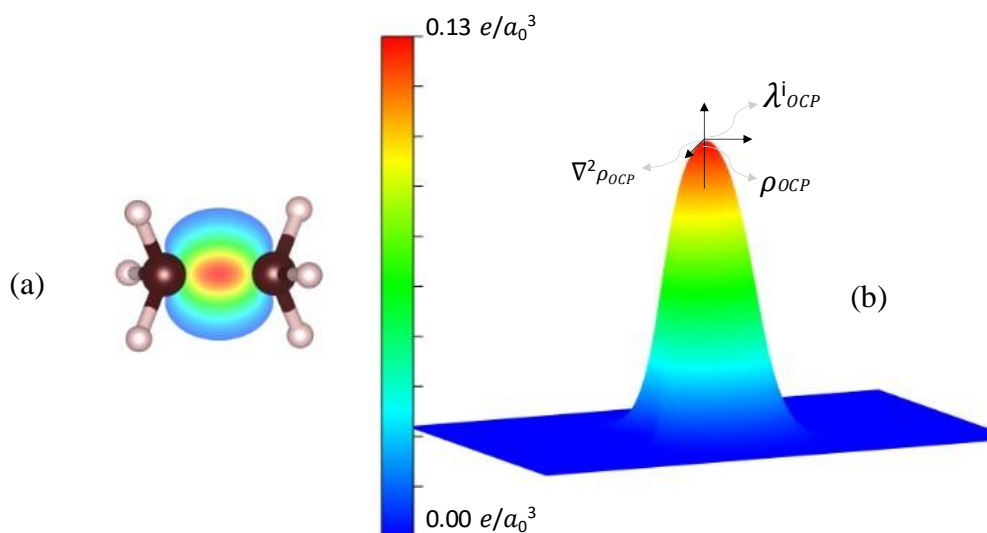


Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

5.2 Análise topológica da densidade eletrônica de recobrimento

Os resultados da densidade eletrônica de recobrimento no ponto crítico (ρ_{OCP}) estão ilustrados acima na Figura 8 e pôde-se observar que a ligação C-C nas três cargas utilizadas indicou a menor densidade no OCP (ponto crítico do recobrimento) e que está diretamente relacionado aos valores menos negativos (mais próximo de zero) do laplaciano da densidade eletrônica de recobrimento $\nabla^2\rho_{OCP}$ (Figura 9), que corresponde ao espalhamento de carga ao longo da ligação. Esse resultado é bem representado também pelo mapa da densidade de recobrimento (Figura 10). Assim, as ligações C-O e C-F na sequência indicam densidades de recobrimento no ponto crítico maiores, o que mostra densidades mais concentradas e consequentemente valores mais baixos de $\nabla^2\rho_{OCP}$ (Figuras 11 e 12). Dessa forma, as propriedades de recobrimento topológicas são introduzidas a fim de complementar e apresentar mais detalhes nas densidades de recobrimento OP.

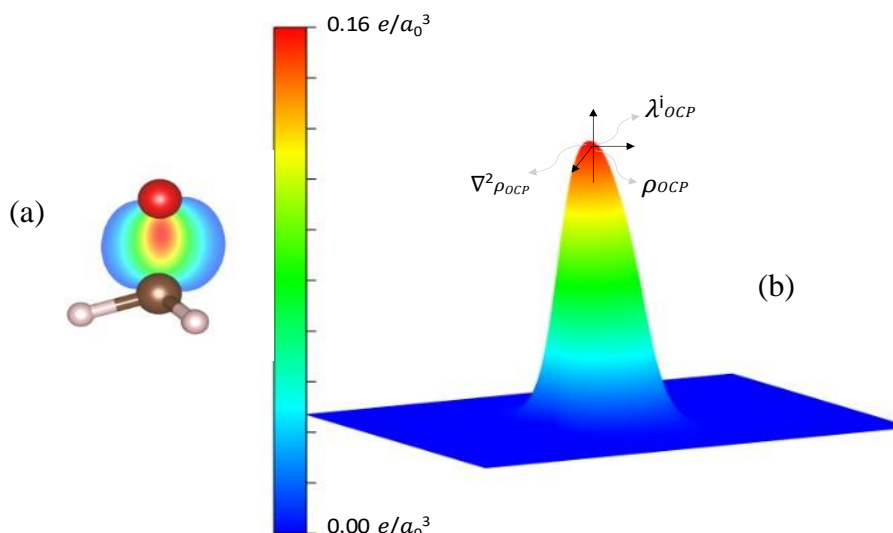
Figura 10- Representações esquemáticas dos mapas de densidade de recobrimento 2D (a) e 3D (b) para ligação C-C (C_2H_6). As propriedades de recobrimento topológica ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ são ilustradas em (b).



Mapas de densidade de recobrimento gerados no ChemBOS e plotados no VESTA

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

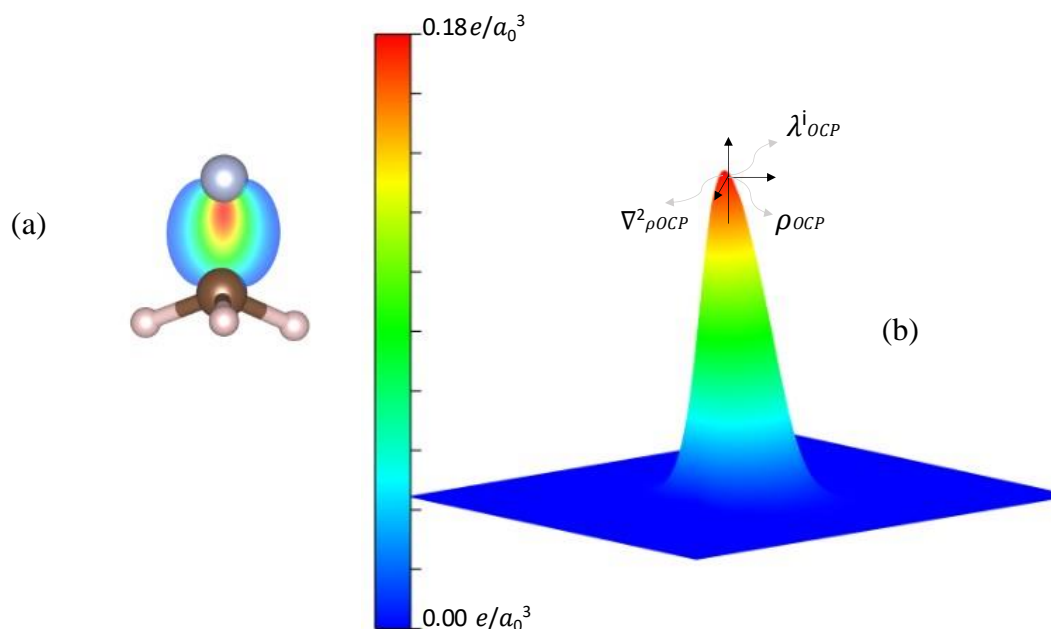
Figura 11- Representações esquemáticas dos mapas de densidade de recobrimento 2D (a) e 3D (b) para ligação C-O (CH_3OH). As propriedades de recobrimento topológica ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ são ilustradas em (b).



Mapas de densidade de recobrimento gerados no ChemBOS e plotados no VESTA

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Figura 12- Representações esquemáticas dos mapas de densidade de recobrimento 2D (a) e 3D (b) para ligação C-F (CH_3F). As propriedades de recobrimento topológica ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$ são ilustradas em (b).



Mapas de densidade de recobrimento gerados no ChemBOS e plotados no VESTA

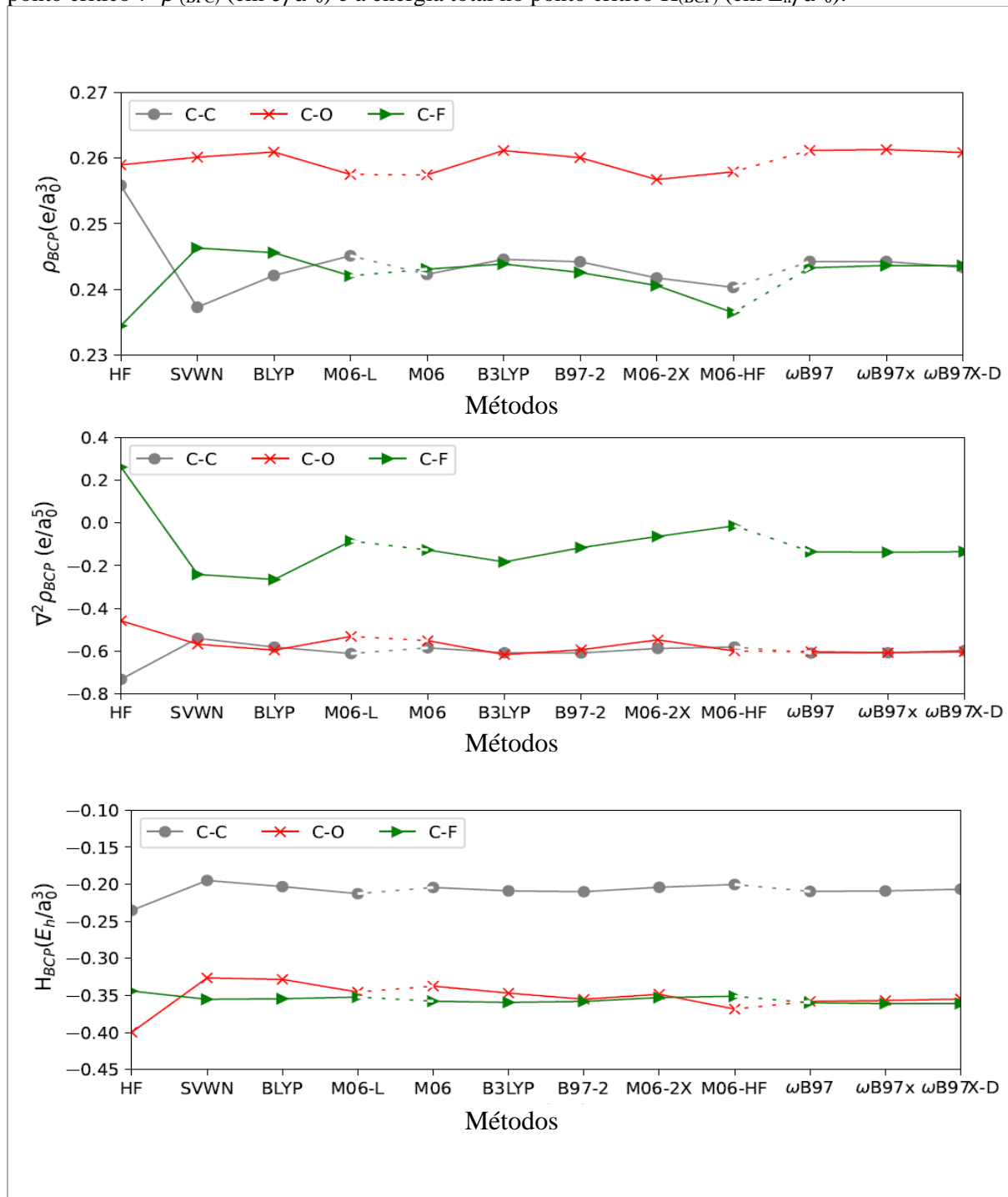
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Com relação aos níveis e cargas utilizados na análise topológica de recobrimento pode-se observar que em ambos descritores indicados sequencialmente nas figuras 8 e 9, a ligação C-C apresentou uma melhor estabilidade com relação as ligações C-O e C-F, que apresentaram

variações em alguns funcionais não híbridos na ligação C-O e na ligação C-F o funcional M06-HF superestimou os resultados.

Entretanto, o funcional híbrido de longo alcance ω B97 apresentou inversão considerável na tendência indicada pelos funcionais ω B97X e ω B97-XD na ligação C-F para os dois descritores analisados, que possivelmente possa está associado aos efeitos de dispersão desses funcionais, podendo assim ser uma boa indicação na aplicação dos parâmetros topológicos do recobrimento.

Figura 13 – Relação das propriedades com os métodos calculados nas ligações C–C (C_2H_6), C–O (CH_3OH) e C–F (CH_3F) respectivamente a densidade no ponto crítico ρ_{BCP} (em e/a_0^3), o laplaciano no ponto crítico $\nabla^2\rho_{(BCP)}$ (em e/a_0^5) e a energia total no ponto crítico $H_{(BCP)}$ (em E_h/a_0^3).



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

5.3 *Análise da aplicação QTAIM*

Inicialmente foram analisadas as ligações sigmas C-C (do C₂H₆), C-O (do CH₃OH) C-F (do CH₃F) obtidas pelo método de referência QTAIM, que foi utilizado para fins comparativos ao modelo de recobrimento (OP), onde cada ligação representa conhecidas mudanças devido a presença de diferentes ambientes químicos, indicados por um elemento distinto do carbono.

A partir das propriedades obtidas pelo QTAIM foi possível avaliar a qualidade da densidade produzida pelo método HF e as aproximações de funcionais da densidade (DFT), analisando como cada ligação foi descrita e assim obter os resultados com descrições coerentes entre os métodos utilizados.

5.3.1 *Tendências gerais do QTAIM nas ligações analisadas*

Recentemente, Brémond e seus colaboradores (2021) verificaram que as propriedades obtidas pelo QTAIM são sensíveis ao método utilizado, pois os efeitos eletrônicos e estruturais avaliados nas geometrias otimizadas são separados, ou seja, as ligações simétricas, apresentará o seu ponto crítico da ligação (BCP) no meio da ligação, enquanto a posição do BCP das ligações polarizadas estará relacionada às diferenças de eletronegatividade entre os dois átomos ligados.

Nesse sentido, foi possível observar (Figura 13) que a ligação C-C referente a densidade apresentou $\rho_{(BCP)HF} > \rho_{(BCP)DFT}$, indicando que o método HF apresentou maior concentração da densidade eletrônica no BCP em comparação aos funcionais da DFT, o que se confirma no valor mais negativo do laplaciano ($\nabla^2\rho_{(BPC)}$) para a ligação C-C, indicando maior interação covalente, enquanto para a ligação C-F observou-se o oposto, o valor do laplaciano foi positivo ($\nabla^2\rho_{(BPC)} > 0$) no HF, o que indica que as concentrações de densidade estão mais próxima do núcleo do flúor, indicando um caráter iônico da ligação.

Com relação as aproximações da DFT notam-se que as ligações C-C e C-F apresentaram valores próximos, confirmando a ideia que o QTAIM apresenta sensibilidade na descrição de ligações polarizadas. Já a densidade ($\rho_{(BCP)}$) da ligação C-O apresentou valores maiores em HF e em todos os funcionais da DFT quando comparados as ligações C-C e C-F, o que pode ter relação com o compartilhamento parcial da densidade eletrônica no BCP dos pares eletrônicos livres do oxigênio (deslocalização de cargas).

Analisando os valores do $\nabla^2\rho_{(\text{BPC})}$ obtidos pelas ligações C-C, C-F e C-O, observa-se que o $\nabla^2\rho_{(\text{BPC})}$ (Figura 13) apresenta uma maior concentração da densidade eletrônica na ordem da ligação C-C > C-O > C-F, indicado pelos menores valores do laplaciano nos funcionais da DFT, pois os valores mais negativos são normalmente associados a interações de compartilhamento de carga, enquanto que valores mais positivos indicam interações com maior caráter de interação de camada fechada, ou seja, concentrações mais próximas dos núcleos como observado na ligação C-F, onde seus resultados estão mais próximos de zero.

O resultado da energia total no ponto crítico ($H_{(\text{BCP})}$) mostrou resultados coerentes com relação ao tipo de interação das ligações analisadas, pois todas as ligações apresentaram valores menores que zero ($H_{(\text{BCP})} < 0$), indicando interações covalentes. Porém, a ligação C-C apresentou um valor negativo mais próximo de zero, o que indica ser uma ligação de caráter covalente mais pronunciado quando comparada as ligações polarizadas C-F e C-O. Entretanto, o método demonstrou sensibilidade nas aproximações da DFT para as ligações C-O e C-F, pois os valores apresentados nas H_{BCP} para essas ligações não foram bem definidos, indicando aproximações entre os funcionais, ou seja, uma inversão na tendência da ligação C-O e C-F, o que pode estar possivelmente associado ao ambiente químico de cada ligação. Assim, o método indica uma descrição da densidade eletrônica mais confiável na ligação simples C-C.

5.3.2 Avaliação dos métodos utilizados nos parâmetros do QTAIM

Com relação a dependência dos métodos analisados foi possível observar que o método HF, mesmo desconsiderando a correlação eletrônica foi o que melhor descreveu as propriedades do QTAIM para a ligação C-C, onde isso pode estar relacionado ao fato que o método HF fornece uma densidade livre de auto-interação, o que pode diminuir problemas relevantes observados pelas aproximações da DFT.

Entretanto, os resultados apresentados pelas aproximações dos funcionais da DFT para todos os descritores (Figura 13), comprovam que os funcionais de troca e correlação parametrizados fornecem bons resultados à medida que sobe a escada de Jacobi, representado pela estabilidade entre os funcionais híbridos de longo alcance GGA (B97-2), (ω B97), (ω B97X) e (ω B97X-D) e assim podem ser recomendados nas análises topológicas da densidade. Entretanto, indica uma maior dependência nos híbridos globais B3LYP (GGAH), M06-L (mGGA), M06 (mGGA), M06-2X (mGGA).

Em geral, os métodos HF e os funcionais da DFT forneceram distribuições semelhantes nos valores atribuídos a cada propriedade descrita pelo QTAIM, e que indica que o nível de

teoria não influencia essencialmente na confiabilidade do QTAIM, porém demonstra ser sensível à escolha do método de estrutura eletrônico a ser utilizado, pois os resultados demonstram que o método DFT não apresentou uma boa descrição nas distribuições da densidade de elétrons das ligações polarizadas C-F e C-O.

5 CONCLUSÃO

Esse trabalho resultou num estudo qualitativo da dependência dos descritores e propriedades topológicas referentes ao modelo de recobrimento OP, onde foi aplicado também o método QTAIM para fins comparativos. Para isso foram utilizados diferentes tipos da DFT de acordo com os degraus de Jacobi e aplicados a três sistemas de ambientes químicos distintos representados pelas ligações simples C-C, C-O e C-F.

Ao comparar alguns dados das Figuras 1, 2, 3 e 6 pode-se observar uma divergência qualitativa entre os resultados do OP e QTAIM, particularmente para o comportamento das ligações C-F e C-O. Assim, a figura 6 mostra que os valores de todos os parâmetros do QTAIM dessas ligações não foram bem definidos. Entretanto, o OP sugere resultados mais relevantes, uma vez que todas as ligações foram quimicamente significativas quando comparados a dados descritos na literatura, indicado como um caráter covalente decrescente C-C > C-O > C-F.

De acordo com Domagala e seus colaboradores (2022), os funcionais da DFT geralmente tem comportamento assistemático, ou seja, não segue um padrão, mesmo que indique valores positivos para algum parâmetro poderá indicar valores menos confiáveis para outros. Como foi observado na polarizabilidade do recobrimento (Figura 1) da ligação C-C, indicando uma variação maior entre os funcionais da DFT utilizados em relação as ligações C-O e C-F. Já os descritores ρ_{OP} e o J_{OP}^{intra} de recobrimento indicam uma menor variação nas ligações analisadas.

Entretanto, com base na avaliação dos descritores OP é possível recomendar a utilização dos funcionais híbridos de longo alcance no estudo de parâmetros relacionados as ligações químicas, especificamente, os funcionais ω B97, ω B97X e ω B97X-D, indicando a maior estabilidade nos resultados obtidos.

Em contra partida, os resultados apresentados mostram que o uso do funcional M06-HF, em particular, deve ser desconsiderado para fins de uma descrição confiável da distribuição de densidade eletrônica em moléculas, pois em todos os descritores mostrou valores superestimados em relação aos demais funcionais analisados.

Assim, é possível concluir que o modelo de recobrimento (OP) descreveu de forma satisfatória todas as ligações analisadas nos níveis da DFT utilizados, pois quando comparado ao método QTAIM, observa-se inversões nas tendências das ligações em todos os parâmetros analisados como também dependências em alguns funcionais da DFT, confirmando assim a

sensibilidade apresentada por Brémond e seus colaboradores (2021) em seu estudo recente utilizando o QTAIM.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. Vol. 1. 10ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.
- BAIERLE, R. J; ROSSO, E. F. **Métodos de cálculo de estrutura eletrônica de materiais Nanoestruturados**. Ciência e Natura, supl. Edição Especial - III Escola de Inverno de Física; Vol. 29, 43-57. 2007.
- BADER, R. F. W. **A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications**. Chemical Reviews, v. 91, n. 5, p. 893–928, 1991.
- BECKE; A. D., **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior**. Phys. Rev. A 38, 3098–3100, 1988.
- BECKE, A; DALE, G. S; JOHNSON, E.R. **Communication: Correct charge transfer in CT complexes from the Becke'05 density Functional**. The journal of chemical physics 148, 211101, 2018.
- BRÉMOND, É; TOGNETTI, V; CHERMETTE, H; SANCHO-GARCÍA, J.C; JOUBERT, L; ADAMO, C. **Electronic Energy and Local Property Errors at QTAIM Critical Points while Climbing Perdew's Ladder of Density-Functional Approximations**, J. Chem. Theory Comput, 293–308, 2021.
- BLOKKER, E; SUN, X. POATER, J; SCHUUR, M.V; HAMLIN, T.A; BICKELHAUPT, M. **The Chemical Bond: When Atom Size Instead of Electronegativity Difference Determines Trend in Bond Strength**. In: Chemistry—European Journal. p.15616-15622, 2021.
- CHAI, J. D.; HEAD-GORDON, M. **Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections**. The Journal of Chemical Physics, 10, 6615–6620, 2008.
- CREMER, D.; KRAKA, E. **Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond?** Angewandte Chemie International Edition in English, v. 23, n. 8, p. 627–628, 1984a.
- CREMER, D.; KRAKA, E. **A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy**. Croatica Chemica Acta, v. 57, n. 6, p. 1259–1281, 1984b.
- DENNINGTON, R.; KEITH, T, A.; MILLAM, J. **GaussView**, Version 4.1.2. Shanwnee: Semichem Inc, 2016.
- DUARTE, H.A. **Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas**. Química Nova, Vol. 24, No. 4, 501-508, 2001.
- EPIFANOVSKY, E. et al. **Software for the frontiers of quantum chemistry: An overview of developments in the Q-Chem 5 package**. Journal of Chemical Physics, v. 155, n. 8, 2021.

FIOLHAIS, C; NOGUEIRA, F; MARQUES, M. **A Primer in Density Functional Theory**. Lecture Notes in Physics, vol. 620. Nova York: Springer, 2003.

FUGEL, M. et al. **A Variety of Bond Analysis Methods, One Answer? An Investigation of the Element–Oxygen Bond of Hydroxides HnXOH**. Chemistry - A European Journal, v. 24, n. 23, p. 6248–6261, 2018.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09 Revision A.2**. 2009.

GRIMME, S; EHRLICH, S; GOERIGK, L. **Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory**. Journal of computational chemistry, v. 32, n. 7, p. 1456-1465, 2011.

HILL; J.G. **Gaussian Basis Sets for Molecular Applications**. International Journal of Quantum Chemistry. n.113, p.21–34, 2013.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous electron gas**. Physical Review, American Physical Society, v. 136(3B), p. B864–B871, 1964.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2a edição ed. Chichester, 2007.

JUNIOR, C. V. S. **Estrutura eletrônica e ligações químicas em mecanismos de reações de substituição nucleofílica: análises topológicas da densidade eletrônica total e de recobrimento**. 82 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2021.

KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Parr. **Density Functional Theory of Electronic Structure**. Journal of Physical Chemistry A, n. 100, p. 12974-12980, 1996.

KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**. Physical Review, v. 140, n. 15, p. 1133–1138, 1965.

LEVINE, N. I. **Quantum Chemistry**. 7a Edição ed. New York, 2014.

LEHTOLA, S; JÓNSSON, H. **Pipek–Mezey Orbital Localization Using Various Partial Charge Estimates**. J. Chem. Theory Comput. 10, 642–649, 2014.

Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: **A multifunctional wavefunction analyzer**. J. Comput. Chem. 2011, 33, 580–592.

MALTA, O.L; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. **Overlap Polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds**. Chem. Phys. v.282, p. 21-30, 2002.

MARDIROSSIAN, N.; GORDON, M.H. **Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals**, Molecular Physics, 115:19, 2315-2372, 2017.

MARTIN, M. R. **Electronic Structure: Basic Theory and practical methods**. Cambridge, 2004.

MCQUARRIE, D. A. **Quantum Chemistry**. 2nd. ed. California: University Science Books, 2008.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. **Funções de base: o ajuste variacional**. Revista Chemkeys, Campinas, SP, n. 2, p. 1–11, 2018.

MORGON, Nelson H.; CUSTODIO, Rogério. **Teoria da Densidade de Funcional**. Química Nova, São Paulo, v. 8, n 1, p-49-55, jul. 1994.

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.

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.

PERDEW, J.P; BURKE, K; ERNZERHOF, M. **Generalized Gradient Approximation Made Simple**. Physical Review Letters, N. 18, p.3865-3868, 1996.

RAMACHANDRAN, K. I.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. **Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications**. Springer Science & Business Media, 2008.

SAAVEDRA, R. C.; AYERS Paul W., **Physics research and technology: Theoretical and computational developments in modern density functional theory**. In: ROY, Amlan K. (Ed.). Nova Science Publishers, 2012. p. 1-40.

S. GRIMME. **Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction**. InterScience. Journal of Computational Chemistry, Vol. 27, Nº. 15, 2006.

S. GRIMME. **Semiempirical hybrid density functional with perturbative secondorder correction**. J. Chem. Phys. 124, 034108, 2006.

SOUZA, F.S.; FERNANDES, P.A.; RAMOS, M.J. **General Performance of Density Functionals**. Journal of Physical Chemistry A, n. 111, p.10439-10452, 2007.

STEPHENS, PJ; DEVLIN, FJ; CHABALOWSKI, CF; FRISCH, MJ. **Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields**. J Phy Chem 98(45): 11623-11627, 1994.

SOLOMONS, 2012. T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, Vol 1, 648 p.; Vol 2, 644 p. 2012.

TORRES, E; DILABIO, G.A. **A (Nearly) Universally Applicable Method for Modeling Noncovalent Interactions Using B3LYP**. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 1738–1744, 2012.

RAMACHANDRAN, K. I; DEEPA, G; NAMBOORI, K. **Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications** In: Springer-Verla, 2008. p.115-130.

YOUNG, David C. **Computational chemistry a practical guide for applying techniques to real-world problems**, Wiley, 2001.

ZHAO, Y; TRUHLAR, DG. **Density Functional for Spectroscopy: No Long Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance in Average than B3LYP for Ground States**. *J. Phys. Chem. A* 110, 13126–13130, 2006.