

ETAPAS INICIAIS DE REAÇÕES COMPLEXAS ATRAVÉS DO SOFTNESS LOCAL DOS REAGENTES ISOLADOS

Valdemir Ludwig e Paulo Piquini

Departamento de Física – CCNE

UFSM – Santa Maria, RS.

RESUMO

Apresentamos uma abordagem quantitativa para a determinação das etapas iniciais de uma reação química a partir somente de propriedades dos reagentes isolados. Esta abordagem se baseia no princípio empírico de ácidos e bases *hard* e *soft*, e permite calcular a variação da energia do sistema em interação, como função do número de elétrons em cada reagente. A aplicação desta abordagem à interação da molécula de Ga_2As_2 com átomos de Na e Cl é apresentada, assim como a comparação destes resultados com cálculos de primeiros princípios para a energia total do sistema em interação.

SUMMARY

We present a quantitative approach to determine the first stages of a chemical reaction using only properties of the isolated reactants. This approach is based on the empirical principle of hard and soft acids and bases and allows one to calculate the energy variation of an interacting

system as a function of the eletron number on each reactant. The use of this approach to the interaction of the Ga_2As_2 with external atoms Na and Cl is presented. A comparison between these results with first principles total energy calculations is also presented.

INTRODUÇÃO

Seria bastante interessante, tanto para os químicos como para qualquer interessado no problema de reações químicas complexas, se pudéssemos prever o produto de uma determinada reação a partir unicamente de propriedades dos reagentes isolados .

Devido a extrema complexidade e abrangência deste tema, pode-nos parecer desarrazoada a intenção de se obter sucesso. Apesar da solução deste problema estar ainda longe de nosso alcance, alguns passos nesta direção têm sido tomados.

Uma das propriedades que nos auxilia a intuir sobre resultados de reações complexas é a *eletronegatividade* dos reagentes. A eletronegatividade nos dá a tendência de um dado reagente ganhar elétrons numa dada reação e nos permite classificar os reagentes como ácidos (maior eletronegatividade) ou bases (menor eletronegatividade).

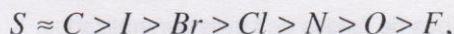
Várias escalas de eletronegatividade tem sido definidas, entre elas a de Mulliken (R. G. Mulliken, 1934), que define a eletronegatividade (χ) como uma média entre o potencial de ionização (PI) e a afinidade eletrônica (AE) do reagente em questão

$$\chi = \frac{PI + AE}{2} \quad (1)$$

Apesar de existir uma variedade de escalas, todas elas estão relacionadas de maneira bem definida (G. Gonzalez-Moroga, 1993). Assim,

não precisamos nos preocupar se utilizamos uma ou outra escala para o cálculo da eletronegatividade.

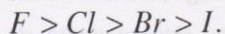
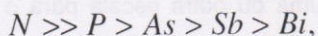
Esta classificação bastante genérica dos reagentes em ácidos e bases dá espaço ainda para determinarmos classes diferenciadas de ácidos e bases. Fajans (K. Fajans e G. Joos, 1924) e Bjerrum (J. Bjerrum, 1950) notaram que os íons metálicos dividem-se em duas categorias, de acordo com o tipo de base com que preferem se coordenar. Schwarzenbach (G. Schwarzenbach, 1961) dividiu os íons metálicos em duas classes, A e B. Os íons metálicos da classe A sendo aqueles cujos elementos representativos não tivessem elétrons de valência em orbitais tipo-d. Os íons metálicos da classe B teriam de 8 a 10 elétrons tipo-d mais externos, ocorrendo próximos ao final de uma série de transição. Uma ordem global de estabilidade dos íons metálicos da classe B, quando coordenados com várias bases, é dada aproximadamente por



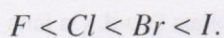
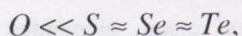
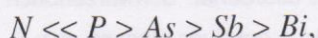
onde o átomo mostrado acima é o átomo doador da base. Para íons metálicos da classe A a ordem de estabilidade é invertida.

Chatt, Ahrland e Davies (J. Chatt, S. Ahrland e N. R. Davies, 1958) classificaram os íons metálicos em duas categorias, dependendo da estabilidade dos complexos formados a partir da interação destes íons metálicos com os átomos de um dado grupo da tabela periódica. Uma primeira categoria de íons, chamada de (a), é aquela que forma complexos de maior estabilidade com o primeiro átomo de cada grupo. A segunda categoria, (b), é mais estável formando complexos com o segundo ou os subsequentes átomos de cada grupo. As seguintes seqüências de estabilidade são observadas

- para íons da classe (a)



- para íons da classe (b)



Os íons metálicos da classe (a) de Chatt e colaboradores são os mesmos que os da classe A de Schwarzenbach. O mesmo valendo para (b) e B. As regras de Chatt, Ahrland e Davies podem ser usadas para classificar outros tipos de ácidos de Lewis generalizados.

Para melhor compreender o comportamento geral dos ácidos das classes (a) e (b), Pearson (R. G. Pearson, 1963) definiu os conceitos de ácidos e bases *hard* e *soft*. De acordo com estas definições, classificam-se os reagentes da seguinte maneira

- Ácidos Hard: alta carga positiva
baixa polarizabilidade
pequeno tamanho
- Ácidos Soft: pequena carga positiva
alta polarizabilidade
grande tamanho

- Bases Hard: alta eletronegatividade

 - baixa polarizabilidade

 - difícil de oxidar

- Bases Soft: baixa eletronegatividade

 - alta polarizabilidade

 - facilmente oxidado

Com estas definições, Pearson pôde englobar os trabalhos anteriores e também sistematizar o entendimento de uma série de resultados experimentais até então conhecidos, dentro de um princípio empírico denominado princípio de *Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB). Este princípio pode ser enunciado como segue: *Ácidos hard preferem de associar com bases hard e ácidos soft preferem se associar com bases soft.*

Devemos notar que este princípio não nos diz que ácidos soft nunca formarão complexos estáveis com bases hard, ou que ácidos hard não se associarão com uma base soft, mas sim que há uma preferência (maior taxa de reação) que segue o princípio de HSAB.

Apesar da generalidade e importância, o princípio de HSAB como colocado por Pearson, é um princípio qualitativo, o que dificulta sua implementação para fins de predição teórica ou o estabelecimento de uma escala de hardness ou softness.

Duas décadas se passaram até que Parr e Pearson (R. G. Parr e R. G. Pearson, 1985) propusessem uma maneira de calcular o hardness absoluto de um determinado sistema. Por absoluto, queremos dizer que o valor desta propriedade é o mesmo para qualquer ponto do sistema considerado, ou seja, é uma propriedade global assim como a eletronegatividade, χ .

O hardness absoluto η , foi definido como

$$\eta = \frac{PI - AE}{2} \quad (2)$$

sendo o softness absoluto, dado como seu inverso

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (3)$$

Como na expressão para a eletronegatividade, PI e AE representam potencial de ionização e a afinidade eletrônica do sistema em consideração.

Na seção seguinte, estaremos considerando a abordagem por nós utilizada para determinar a variação da energia de um sistema em interação, a partir das definições de ácido e bases hard e soft. Em seguida mostraremos a aplicação de nossa abordagem ao problema da interação da molécula de Ga₂As₂ com os átomos de Na e Cl. Finalmente colocamos nossas conclusões e perspectivas.

MÉTODOS E DISCUSSÕES

As expressões acima para a eletronegatividade, χ , e o hardness, η , em termos de PI e AE podem ainda ser obtidas pela aplicação do método das diferenças finitas à primeira e segunda derivadas da energia (E), respectivamente, com relação ao número de elétrons (N) (R. G. Parr e R. G. Pearson, 1985).

Assim temos que

$$\chi = -\mu = -\frac{\partial E}{\partial N} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \quad (5)$$

onde μ representa o potencial químico.

Podemos, então, expressar a energia de cada reagente durante uma reação em que ocorra troca de carga, como função do número de elétrons, da seguinte maneira

$$E_A(N_A) = E_A^0(N_A^0) - \chi_A^0(N_A - N_A^0) + \eta_A(N_A - N_A^0)^2 + \\ E_B(N_B) = E_B^0(N_B^0) - \chi_B^0(N_B - N_B^0) + \eta_B(N_B - N_B^0)^2 + \dots$$

onde os subíndices A e B indicam o ácido e a base, respectivamente, e o superíndice 0 indica o valor da quantidade antes do início da troca de carga, ou seja, antes do início da reação.

Com estas expressões para a energia dos reagentes em função do número de elétrons, podemos determinar a variação de energia do sistema interagente ácido-base, da seguinte forma:

$$\Delta E = (E_A - E_A^0) + (E_B - E_B^0) = \\ -(\chi_A^0 + \chi_B^0)\Delta N + (\eta_A + \eta_B)\Delta N^2 \quad (6)$$

Entretanto, gostaríamos de determinar a variação de energia de sistema interagente não como uma função de ΔN , o qual desconhecemos, mas sim em termos das propriedades dos reagentes isolados. Isto pode ser obtido notando-se que, no final da reação teremos

$$\mu_A = \mu_B = \mu_{AB},$$

ou seja, os potenciais químicos (ou as eletronegatividades) dos reagentes se alteram durante a reação de modo a se igualarem quando do estabelecimento do produto final, chegando a um valor comum, μ_{AB} .

Dado que na reação o ácido ganha elétrons (e a base perde), podemos expressar a igualdade acima de seguinte forma:

$$\mu_A = \mu_A^0 + 2\eta_A \Delta N = \mu_B^0 - 2\eta_B \Delta N = \mu_{AB}$$

Rearranjando para ΔN teremos

$$\Delta N = -\frac{(\mu_A^0 - \mu_B^0)}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{(\chi_A^0 - \chi_B^0)}{2(\eta_A + \eta_B)}$$

Substituindo esta expressão para ΔN na equação 6, teremos,

$$\Delta E = -\frac{I(\chi_A^0 - \chi_B^0)^2}{4(\eta_A + \eta_B)} \quad (7)$$

Desta forma, obtemos uma expressão para a variação da energia de um sistema ácido-base em interação a partir somente de propriedades dos reagentes isolados, χ^0 e η .

Contudo, por ser escrita em termos de propriedades globais, esta expressão para a variação da energia não nos permite distinguir os diferentes sítios reativos de uma substância. É amplamente conhecido que a reatividade química é dependente de propriedades "locais" dos reagentes. Devemos então ser capazes de transformar esta expressão para ΔE , de sua forma global para uma forma local.

Este problema pode ser atacado utilizando-se as expressões locais para o hardness e o softness de um sistema deduzidas por Parr e colaboradores (W. Yang e R. G. Parr, 1985; M. Berkowitz S. K. Ghosh e R. G. Parr, 1985; P K. Chattaraj, H. Lee e R. G. Parr, 1991), dentro da teoria do funcional da densidade. O hardness local e o softness local de um dado composto são dados por:

$$\eta(\vec{r}) = \int \frac{\delta^2 F[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}_1)} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (8)$$

$$s(\vec{r}) = \frac{1}{n} \left(\frac{\varphi(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (9)$$

onde $F[\rho(\vec{r})]$ é o funcional universal de Hohenberg e Kohn (P. Hohenberg e W. Kohn, 1964), $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga, e o subíndice $v(\vec{r})$, que aparece na expressão para o softness local, significa que a derivada é calculada para um potencial externo, $v(\vec{r})$, constante.

Notamos aqui que, diferentemente do caso global, o softness local não pode ser formalmente visto como o inverso, ponto a ponto, do hardness local, ou seja, em geral temos

$$s(\vec{r}) \neq \frac{1}{\eta(\vec{r})}$$

Entretanto, o caráter complementar destas duas quantidades é estabelecido através de:

$$\int d\vec{r} s(\vec{r}) \eta(\vec{r}) = 1 \quad (10)$$

onde a integral é tomada sobre todo espaço.

Notamos que, apesar do vínculo do potencial externo constante, a expressão para o softness local é bem mais simples de ser calculada do que aquela para o hardness local. Esta última depende de

derivadas do funcional $F[\rho]$, cuja forma exata não é conhecida. Assim, dentro desta nossa abordagem estaremos trabalhando com a expressão para o softness local, ao invés daquela para o hardness local.

Neste ponto fazemos nossa principal aproximação, que nos permitirá calcular a variação de energia "local" de um sistema em interação a partir das propriedades dos reagentes isolados. Esta aproximação consiste em tornar válida a expressão

$$s(\vec{r}) = \frac{I}{\eta(\vec{r})},$$

ou seja, estamos forçando o softness local a ser, ponto a ponto no espaço, o inverso do hardness local.

Dentro desta aproximação, podemos então escrever a expressão para ΔE em termos de quantidades locais como:

$$\Delta E(r) = -\frac{1}{4}(\chi_A^0 - \chi_B^0)^2 \frac{s_A(\vec{r})s_B(\vec{r})}{s_A(\vec{r}) + s_B(\vec{r})} \quad (11)$$

com $s(\vec{r})$ dado pela equação 9.

Dada a expressão 11 para a variação local da energia de um sistema em interação, precisamos agora explicar de que modo aplicamos esta expressão no estudo da interação da molécula Ga_2As_2 com os átomos Na e Cl.

Para tal aplicação particular, precisamos determinar os valores das propriedades dos diferentes reagentes. Fazemos isso através de cálculos Hartree-Fock de primeiros princípios, onde os orbitais moleculares são determinados como combinação linear de orbitais atômicos. A base de orbitais atômicos utilizada foi a base mínima "split-valence", MIDI, de Huzinaga (S. Huzinaga, 1985). Os potenciais de ionização e afinidades

eletrônicas foram determinados através da diferença de energia total entre os diferentes estados de carga do sistema, ou seja,

$$PI = E_t^0 - E_t^+$$

$$AE = E_t^- - E_t^0.$$

onde E_t representa a energia total e os superíndices (+,0,-) indicam a carga resultante sobre o sistema.

Obviamente, o cálculo da afinidade eletrônica a partir de um cálculo auto-consistente com uma base mínima não pode se considerado como uma boa estimativa para esta quantidade. Porém, acreditamos que esta imprecisão na determinação de AE não afeta de modo determinante os resultados, visto que , nossos resultados para o hardness global e a eletronegatividade mostram-se qualitativamente corretos (ordenamento de valores), quando comparado a resultados experimentais.

Do cálculo da eletronegatividade, que só depende dos valores do PI e da AE, estabelecemos então quem faz o papel de ácido e que faz o papel de base na reação. Estes valores, juntamente com os valores calculados para o hardness global são mostrados na tabela 1.

Tabela 1: Valores de Hardness e eletronegatividades

	$\eta(eV)$	$\chi(eV)$
Ga ₂ As ₂	2.95	4.04
Na	2.57	2.30
Cl	6.68	5.57

Como estamos utilizando o método de Hartree-Fock, a variação de carga de um dado sistema só pode ser efetuada por valores múltiplos da carga elétrica fundamental. Assim, a derivada da densidade de carga em relação ao número de elétrons será calculada como a diferença de

densidades de carga entre estados que diferem por um elétron em sua carga total.

Podemos assim definir três diferentes situações. Dados dois sistemas X e Y, interagindo, temos que

1. Se $\chi_X > \chi_Y$, devemos calcular

$$\text{para X: } s^-(\vec{r}) = \rho^-(\vec{r}) - \rho^0(\vec{r})$$

$$\text{para Y: } s^+(\vec{r}) = \rho^0(\vec{r}) - \rho^+(\vec{r})$$

2. Se $\chi_Y > \chi_X$

$$\text{para X: } s^+(\vec{r}) = \rho^0(\vec{r}) - \rho^+(\vec{r})$$

$$\text{para Y: } s^-(\vec{r}) = \rho^-(\vec{r}) - \rho^0(\vec{r})$$

3. Se $\chi_X \approx \chi_Y$

$$\text{para X e Y: } s^0(\vec{r}) = \frac{(s^+(\vec{r}) + s^-(\vec{r}))}{2}$$

onde $\rho^-(\vec{r})$, $\rho^+(\vec{r})$ e $\rho^0(\vec{r})$ são as densidades de carga do sistema negativamente carregado, positivamente carregado e neutro, respectivamente.

Precisamos agora estabelecer a região do espaço onde calcularemos os valores de ΔE . Visto que os valores de ΔE são determinados a partir do softness local de cada um dos reagentes, devemos considerar que as derivadas que aparecem na expressão do softness são definidas sob a condição de potencial externo constante. Assim, a região onde estaremos calculando o ΔE deve estar suficientemente afastada dos reagentes, de modo a não precisarmos considerar possíveis modificações estruturais devido à "interação", o que levaria a uma variação do potencial

externo (que um reagente exerce sobre o outro). Desse modo, estaremos limitados aos estudos das etapas iniciais da reação, onde os reagentes não apresentam alterações estruturais significativas. Vale ressaltar mais uma vez que não estaremos calculando explicitamente esta interação, mas sim calculando a variação da energia do sistema em interação a partir das eletronegatividades e dos softness locais dos reagentes isolados.

Obviamente, estas regiões a serem escolhidas para a determinação de ΔE dependerão do arranjo espacial dos reagentes. A estrutura da molécula de Ga_2As_2 foi determinada e como resultado foi obtido a forma planar e de simetria D_{2h} (U. Meier, S. D. Peyrimhoff e F. Grein, 1991; P. Piquini, S. A. Fazzio e S. Canuto, 1995), conforme a figura 1. Esta simetria torna a escolha de uma região planar, paralela à molécula, como a apropriada para o cálculo dos valores de softness local da molécula. A distância desta região em relação à molécula foi escolhida ser de $1,5\text{\AA}$. Para os átomos, consideraremos, por razões que ficarão claras abaixo, um plano distante de 1\AA deste. Em cada um destes planos, de dimensões $2,5\text{\AA} \times 3\text{\AA}$ para a molécula e $1\text{\AA} \times 1\text{\AA}$ para os átomos, calculamos os valores de softness em um grade de espaçamento de $0,1\text{\AA}$.

Dadas as duas regiões onde foram calculados os valores de softness dos reagentes, resta-nos ainda estabelecer uma forma de “combinar” estas duas informações, de modo a ser possível determinarmos os valores de ΔE .

Dado que o espaçamento das grades nos dois planos são iguais e que o plano da molécula tem dimensões maiores, podemos superpor estes planos de diversas formas diferentes. Por exemplo, podemos, assumindo-se uma orientação espacial dos planos, criar uma tal superposição unindo os vértices inferiores esquerdos dos planos. Uma outra superposição poderia ser criada unindo-se o vértice inferior esquerdo da grade atômica com o ponto subsequente da grade da molécula, distante de

um espaçamento da grade, do vértice inferior esquerdo. Dessa maneira, várias diferentes superposições podem ser obtidas (Fig. 2).

Para cada uma destas superposições, determinamos um valor médio para ΔE como sendo aquele obtido como a média, do valor da expressão 11, sobre os pontos das grades que são interiores à região de superposição dos planos. Este valor médio foi então associado às coordenadas do ponto médio do plano da molécula. Este esquema está ilustrado na figura 2.

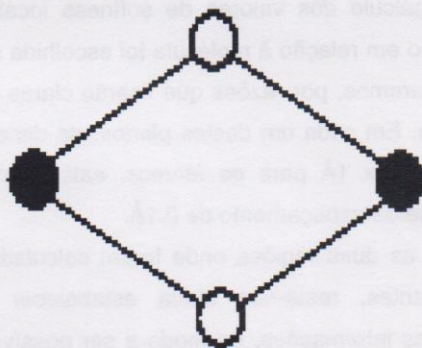


Figura 1: Figura esquemática da molécula de Ga_2As_2 , de simetria D_{2h} . Os círculos vazios representam os átomos de As e os círculos cheios os átomos de Ga.

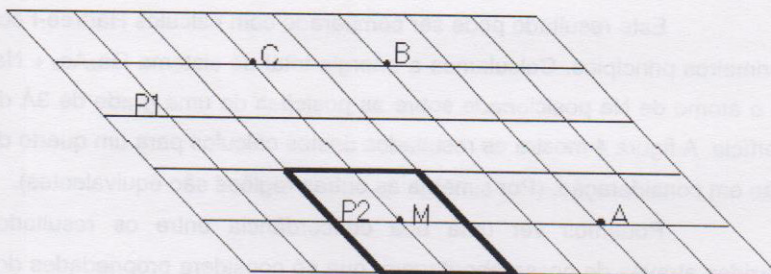


Figura 2: Figura esquemática do método utilizado para o cálculo de $\Delta E(\vec{r})$. P1 e P2 representam os planos escolhidos para o cálculo do softness local da molécula e dos átomos, respectivamente. M é o ponto médio da região de superposição, ao qual será associada o valor de ΔE . A, B e C são os pontos da grade onde determinamos os valores de $s(\vec{r})$.

RESULTADOS

Aplicamos o método descrito na seção anterior para o estudo da reação $\text{Ga}_2\text{As}_2 + \text{X}$, onde X representa os átomos de Na e Cl.

De acordo com as distâncias escolhidas entre os planos de softness local e os reagentes, resulta que a “interação” está sendo considerada para uma distância átomos- Ga_2As_2 de 2,5Å. Esta distância nos parece suficiente para satisfazermos a condição de potencial externo constante.

O resultado obtido para o átomo de Na é mostrado na figura 3. Conforme esta figura podemos ver que a energia do sistema tende a ser

mínima quando o átomo de Na se posiciona acima de As, apresentando ainda partes repulsivas ($\Delta E > 0$).

Este resultado pode ser comparado com cálculos Hartree-Fock de primeiros princípios. Calculamos a energia total do sistema $\text{Ga}_2\text{As}_2 + \text{Na}$, com o átomo de Na posicionado sobre as posições de uma grade de 3Å de superfície. A figura 4 mostra os resultados destes cálculos para um quarto de região em consideração. (Por simetria as outras regiões são equivalentes).

Podemos ver uma boa concordância entre os resultados deduzidos através de nossa abordagem, que só considera propriedades dos reagentes isolados, e cálculos de primeiros princípios, que considera explicitamente a interação entre dois reagentes.

A mesma metodologia foi empregada para os casos dos átomos de Cl. O resultado obtido através de nossa abordagem é apresentado da figura 5. Vemos da figura que o mínimo de energia para o sistema é obtido quando o átomo de Cl se posiciona acima das regiões entre os átomos de Ga e As da molécula, sendo ainda possível verificar a presença de regiões repulsivas para a aproximação deste átomo de Cl.

A figura 6 mostra o resultado obtido com o cálculo de primeiros princípios para esta interação, obtido da mesma forma como no caso do átomo de Na acima. Pode-se ver a excelente concordância entre os resultados de nossa abordagem e estes cálculos.

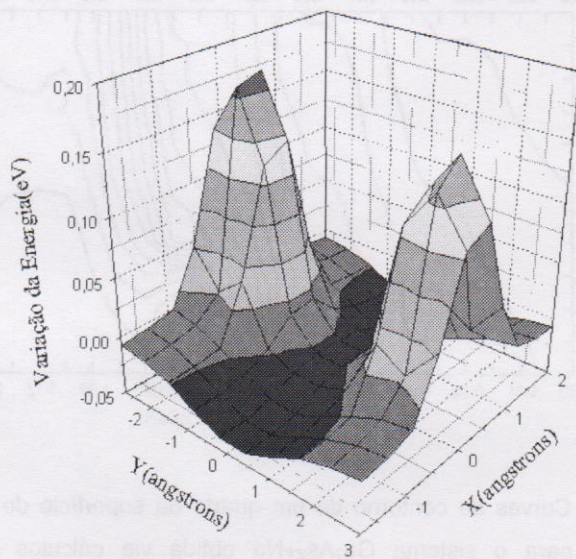


Figura 3: Superfície de ΔE obtidas através da aplicação da equação 11 para o sistema $\text{Ga}_2\text{As}_2 + \text{Na}$. Os átomos de As estão localizados nas posições $(+1.20, 0.00)$ e $(-1.20, 0.00)$ e os átomos de Ga nas posições $(0.00, +2.54)$ e $(0.00, -2.54)$. Valores em Å e eV.

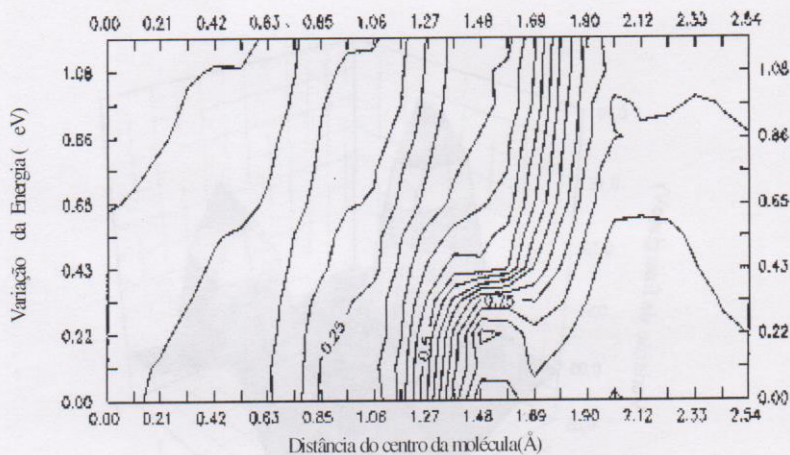
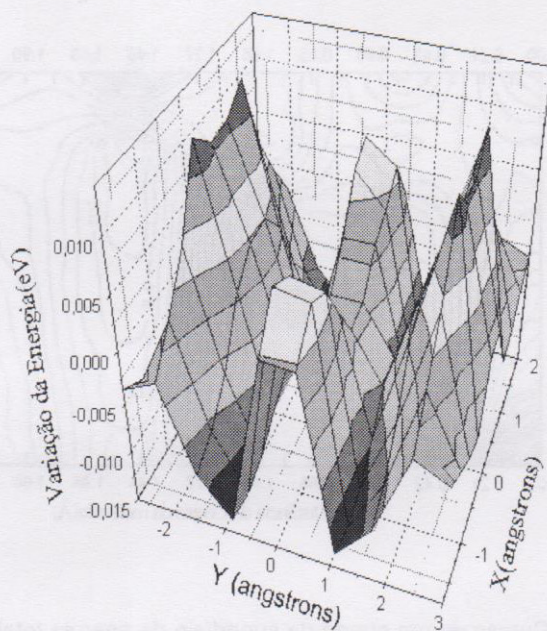


Figura 4: Curvas de contorno de um quarto da superfície de energia total para o sistema $\text{Ga}_2\text{As}_2+\text{Na}$ obtida via cálculos de primeiros princípios. O centro da molécula está localizado no vértice inferior esquerdo do plano, enquanto os átomos de As e Ga estão localizados nos vértices superior esquerdo e inferior direito, respetivamente. Valores em Å e eV.



Figuras 5: Superfície de ΔE obtidas através da aplicação da equação 11 para o sistema $\text{Ga}_2\text{As}_2 + \text{Cl}$. Valores em Å e eV.

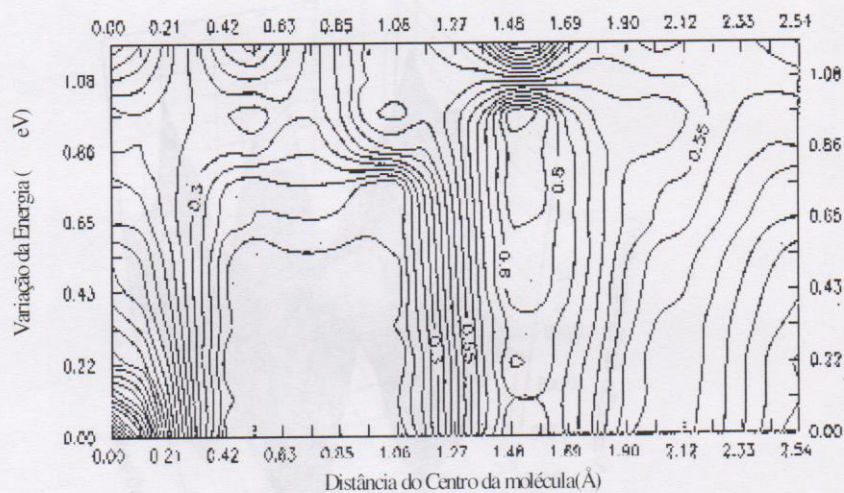


Figura 6: Curvas de um quarto da superfície de energia total para o sistema Ga₂As₂ +Cl obtida através de cálculos de primeiros princípios. Valores em Å e eV.

CONCLUSÕES

Temos apresentado uma abordagem qualitativa para determinação dos sítios mais reativos para uma reação química que envolve troca de carga, baseada somente em propriedades dos reagentes isolados. A aplicação desta abordagem ao estudo da reação Ga_2As_2 + átomos externos (Na e Cl) resulta em excelente concordância com cálculos de primeiros princípios.

Tais resultados favoráveis nos levam a sugerir a utilização de tal abordagem para o estudo das etapas iniciais de reações mais complexas como, por exemplo, a adsorção de átomos ou moléculas por superfícies.

A restrição de potencial externo constante, para o cálculo do softness local, aparece como o principal fator limitante para a aplicação desta abordagem na determinação do caminho de uma reação. Possíveis maneiras de resolver esta dificuldade estão no momento em estudo .

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de financiamento CAPES/PET e FAPERGS, pelo apoio financeiro recebido.

BIBLIOGRAFIA

- G. Gonzales-Moraga, Cluster Chemistry, Springer-Verlag, Berlin (1993).
- G. Schwarzenbach, Adv. Inorg. Radiochem. 3 (1961).
- J. Bjerrum, Chem. Rev. 46, 381 (1950).
- K.Fajans e G. Joos, Z. Phys. 23, 1 (1924).
- M. Berkowitz, S. K. Ghosh e R. G. Parr, J. Am. Chem. Soc., 107, 6811 (1985).
- P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- P. K. Chattaraj, H. Lee e R. G. Parr, J. Am. Chem. Soc., 114, 670, (1991).
- P. Piquini, A. Fazio e S. Canuto, Z. Phys. D 33, 125 (1995).
- R. G. Parr e R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 105, 7512 (1983).
- R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- R. S. Mulliken, J Chem. Phys. 2, 782 (1934).
- S. Ahrland, J.Chatt e N. R. Davies, Quart. Rev. (London) 12, 265 (1958).
- S. Huzinaga, Comp. Phys. Rep. 2, 280 (1985).
- U. Meier, S. D. Peyerimhoff e F. Grein, Chem. Phys. 150 (1991).
- +W. Yang e R. G. Parr, Proc. Natl. Acad. Sci, 82,6723 (1985).