

## Teoria da Ressonância: Concepções, Intuição e os Computadores

### *Resonance Theory: Conceptions, Intuition, and the Computers*

Murillo H. Queiroz,<sup>a</sup> Roberto Rivelino,<sup>b</sup> Carla C. Mendes,<sup>c</sup> Tiago V. Alves<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, CEP 40170-115, Salvador-BA, Brasil

<sup>b</sup> Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, CEP 40210-340, Salvador-BA, Brasil

<sup>c</sup> Universidade Estadual de Feira de Santana, Departamento de Ciências Exatas, CEP 44036-900, Feira de Santana-BA, Brasil

\*E-mail: [tiagova@ufba.br](mailto:tiagova@ufba.br)

Submissão: 22 de Agosto de 2025

Aceite: 12 de Dezembro de 2025

Publicado online: 18 de Dezembro de 2025

This short communication discusses a concise historical and conceptual overview of resonance theory, coming its origins from Linus Pauling's original work to recent advances in computational chemistry, notably the Generalized Valence Bond, Spin-Coupled Valence Bond, Density Functional Theory methods and Natural Resonance Theory. We discuss definitions and distinctions, including those by IUPAC, and highlight ongoing debates over resonance and electron delocalization. Emphasizing how modern quantum chemical methods have enabled the quantitative evaluation of resonance contributions, this work illustrates the transition from qualitative models to computational models briefly, reaffirming the role of resonance in contemporary chemical bonding theory.

**Keywords:** Resonance theory; quantum chemistry; chemical bonding; natural resonance theory.

### 1. Introdução

O ano de 2025 celebra o centenário das formulações fundacionais da Mecânica Quântica, um marco paradigmático que transformou radicalmente os alicerces da ciência moderna. Embora suas origens estejam profundamente enraizadas na Física,<sup>1,2</sup> os efeitos da teoria quântica rapidamente ultrapassaram os limites disciplinares. Já nos primeiros anos após 1925, surgiram as primeiras tentativas de aplicar os princípios quânticos à descrição de sistemas moleculares simples,<sup>3</sup> inaugurando uma nova era para a Química. Essa transição representou não apenas um avanço metodológico, mas também um ponto de inflexão histórico: a Química deixou de ser uma ciência predominantemente empírica para se tornar uma disciplina guiada por modelos teóricos robustos e matematicamente fundamentados. No contexto do Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quânticas, essa trajetória ganha destaque especial, evidenciando como os conceitos quânticos, abstratos e contraintuitivos, se tornaram ferramentas essenciais para compreender ligações químicas, estruturas moleculares e propriedades dos materiais com precisão sem precedentes.

Nesse cenário comemorativo do centenário da Mecânica Quântica, destaca-se a emergência precoce da noção de ressonância como um dos conceitos-chave que atravessam fronteiras disciplinares. Já em 1926, Werner Heisenberg<sup>4</sup> emprega o termo “ressonância” ao modelar os estados singleto e tripleto do átomo de hélio, introduzindo uma ideia que viria a se tornar central na descrição das interações eletrônicas em átomos e moléculas. Heitler e London<sup>3</sup> realizaram uma aplicação pioneira da teoria quântica à molécula de H<sub>2</sub>, construindo funções de onda como combinações lineares de funções atômicas. Essa construção matemática estabeleceu a base da Teoria da Ligação de Valência (VB). No contexto da Teoria de Representação de Grupos, as funções de onda VB consideram a simetria de permutação, o que permite generalizações na construção de funções de onda moleculares.<sup>5</sup> Essa abordagem não apenas inaugurou a química quântica como campo autônomo, mas também estabeleceu as bases para a compreensão moderna das ligações químicas. No contexto do Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quânticas, essas contribuições ganham novo destaque, evidenciando como os fundamentos lançados há um século continuam a sustentar avanços contemporâneos em modelagem molecular, simulações computacionais e *design* de materiais.

A consolidação do conceito de ressonância na Química ganhou destaque a partir de 1931, quando Linus Pauling<sup>6,7</sup> reinterpretou, sob uma nova perspectiva, os avanços da Mecânica Quântica aplicados à estrutura molecular. Inspirado pelos trabalhos pioneiros de Heisenberg,<sup>4</sup> Heitler e London,<sup>3</sup> Pauling propôs uma leitura química desses fenômenos, fundamentada na alternância entre diferentes configurações eletrônicas. Essa alternância, que já sugeria uma ideia de deslocalização eletrônica, foi formalizada por Pauling como um princípio estrutural essencial

para compreender a estabilidade e o comportamento de moléculas como o benzeno. Essa contribuição representa um elo histórico entre os fundamentos da teoria quântica e sua aplicação transformadora na Química Moderna, evidenciando como os conceitos abstratos da Física passaram a moldar a linguagem e os modelos da química estrutural e computacional.

Em um dos artigos da série *The Nature of the Chemical Bond*,<sup>8,9</sup> Pauling redefiniu a natureza da ligação covalente com base na teoria quântica, estabelecendo o modelo de estruturas de ressonância como constituintes de uma função de onda híbrida. Para o benzeno,<sup>8</sup> em particular, ele propôs cinco estruturas contribuintes que, combinadas, descrevem o verdadeiro estado quântico fundamental da molécula, integrando diferentes configurações eletrônicas em um único modelo coerente e real, o híbrido de ressonância. Esse tipo de tratamento consolidou a ressonância como uma ferramenta teórica relevante para a compreensão da estrutura molecular, transformando definitivamente o modo como a ligação química passou a ser compreendida e racionalizada na Química moderna. Esse e outros avanços levaram Pauling a ser laureado com o Prêmio Nobel de Química de 1954.

Neste trabalho, exploramos as contribuições fundamentais de Linus Pauling para a formulação da teoria da ressonância em Química, destacando seus desdobramentos conceituais e os debates que essa abordagem suscitou ao longo das décadas. A partir de uma releitura dos modelos propostos por Pauling, evidenciamos como a noção de ressonância inicialmente concebida como uma ferramenta qualitativa para explicar a estabilidade molecular evoluiu para se tornar um conceito central na Química Teórica. Em consonância com as celebrações do centenário da Mecânica Quântica, apresentamos também uma perspectiva contemporânea sobre o tema, baseada em métodos computacionais avançados que permitem descrever e quantificar com precisão o caráter de ressonância em sistemas moleculares. Essa abordagem moderna reafirma a relevância duradoura do conceito de ressonância como ponte entre os fundamentos quânticos e a prática química, evidenciando seu papel estratégico na modelagem teórica de estruturas e propriedades moleculares.

### 1.1. As ideias de Pauling

Antes de 1925, a química estrutural se apoiava quase exclusivamente em estruturas de Lewis<sup>10</sup> para racionalizar a ligação química e as propriedades das moléculas. Contudo, alguns compostos não poderiam ter suas propriedades físico-químicas adequadamente explicadas por uma única fórmula estrutural. O clássico exemplo do íon carboxilato evidencia essa limitação, cujas possíveis estruturas estão ilustradas na Figura 1.

Nesse contexto, as propriedades do íon carboxilato não poderiam ser racionalizadas nem por uma estrutura isolada (1), nem por outra alternativa (2), mas sim por uma espécie intermediária entre elas, um híbrido estrutural, como

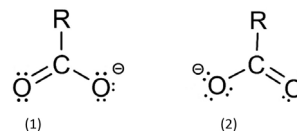


Figura 1. Possíveis estruturas de Lewis para o íon carboxilato genérico

o apresentado na Figura 2. Essa ideia foi fundamental para o desenvolvimento da teoria da ressonância, que propõe que a verdadeira estrutura de certas moléculas é uma combinação ponderada de múltiplas estruturas contributivas.



Figura 2. Possível híbrido de ressonância para o íon carboxilato genérico

Do ponto de vista da mecânica quântica independente do tempo, a função de onda, entidade matemática que contém toda a informação do sistema molecular real, pode ser expressa, no contexto da ressonância, como uma combinação linear das funções de onda correspondentes aos seus diversos contribuintes estruturais. Assim, a teoria da ressonância, que envolve a superposição (combinação linear) dos estados desses múltiplos contribuintes, foi formalmente desenvolvida a partir de 1931, com contribuições fundamentais de Slater,<sup>11</sup> Hückel<sup>12,13</sup> e, principalmente, Linus Pauling.<sup>14</sup> Além dos aspectos algébricos, Pauling considerava a ressonância como um “intercâmbio” dinâmico<sup>15</sup> na posição dos elétrons na molécula, reconhecendo, contudo, que tal fenômeno não poderia ser observado experimentalmente.<sup>16</sup> Por isso, a notação simbólica comumente usada em livros de Química, que utiliza setas para conectar estruturas ressonantes, reflete precisamente a concepção de Pauling sobre a ressonância.

George Wheland foi um importante colaborador de Pauling no desenvolvimento da teoria da ressonância.<sup>17</sup> Contudo, diferentemente de Pauling, Wheland entendia a ressonância como um modelo matemático aproximado para a construção da função de onda molecular, não atribuindo existência física aos contribuintes de ressonância, mas considerando-os apenas como componentes dessa aproximação. Por exemplo, para a molécula de butadieno, Wheland considerou os seguintes contribuintes de ressonância apresentados na Figura 3.

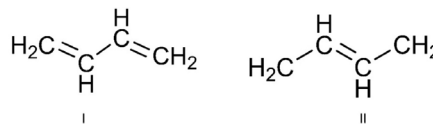


Figura 3. Possíveis contribuintes de ressonância para o butadieno, segundo Wheland

Nesse caso, a função de onda considerada para a molécula real pode ser expressa como:  $\Psi_{\text{butadieno}} = C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II}$ . Além disso, Wheland argumentou

que, sendo a estrutura I consideravelmente mais estável do que II, a autofunção  $\Psi_{\text{butadieno}}$  poderia ser aproximada a  $\Psi_I$ . Nesse ponto, o leitor deve notar, ainda, o papel significativo da intuição química nessa abordagem. Wheland, com essa abordagem ainda considerou como a energia de ressonância como a diferença entre as energias do híbrido de ressonância e do contribuinte mais estável.

Considerando agora o contexto das moléculas aromáticas, Pauling e Wheland<sup>8</sup> calcularam, em conjunto, a energia de ressonância de sistemas como o benzeno e o naftaleno. A proposta consistia em considerar, por exemplo, apenas os quatro elétrons de valência mais externos e empregar combinações lineares dos orbitais atômicos  $2s$  e  $2p$ . Três dessas funções correspondem a orbitais híbridos do tipo  $sp^2$ , localizados no plano do anel, e estão associadas às ligações simples entre carbonos adjacentes e entre cada carbono e um átomo de hidrogênio. O quarto orbital, de caráter  $p$ , permanece não hibridizado e orientado perpendicularmente ao plano do anel. Nessa aproximação, o sistema  $\sigma$  no plano da molécula é negligenciado e o benzeno é tratado como um sistema de seis elétrons, abordagem semelhante à adotada por Hückel.<sup>12,13</sup> Além das estruturas clássicas de Kekulé e Dewar, vale destacar que, ainda no final do século XX, diversas outras formas de ressonância foram identificadas, incluindo as iônicas, que contribuem para a construção da função de onda do benzeno tanto em estados eletrônicos fundamentais quanto em estados excitados singlete e tripleto.<sup>18</sup>

Vale a pena comentar que, ainda no fim do século XX, uma discussão rigorosa da construção da função de onda para o benzeno foi apresentada no contexto da *Spin-Coupled Valence Bond*.<sup>19</sup> Nesse cenário, embora a função de onda “de partida” seja derivada de orbitais moleculares deslocalizados, a solução *spin-coupled* corresponde a orbitais localizados em cada átomo de carbono, com os spins acoplados simetricamente ao redor do anel. Nessa descrição, a deslocalização dos elétrons  $\pi$  não é energeticamente favorecida e os orbitais localizados representam mais rigorosamente o estado fundamental do benzeno. No entanto, na primeira metade do século XX, Pauling e Wheland consideraram cinco diferentes formas de ressonância para o benzeno, conforme apresentado na Figura 4.

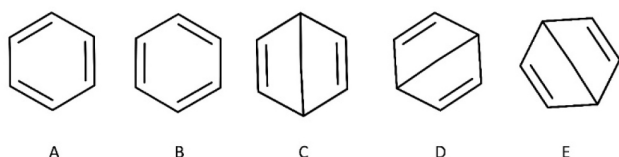


Figura 4. Contribuintes de ressonância considerados por Pauling e Wheland

Nessa abordagem, A e B correspondem às estruturas de Kekulé, de grupo de pontos de simetria  $D_{3h}$ , enquanto C, D e E representam as estruturas de Dewar, de grupo de pontos de simetria  $D_{2h}$ . As funções de onda associadas

foram combinadas por meio de um determinante secular, resultando na seguinte autofunção para o benzeno:  $\Psi = \Psi_A + \Psi_B + 0.4341(\Psi_C + \Psi_D + \Psi_E)$ . A partir dessa construção e dos valores de energia de ressonância obtidos, conclui-se que as estruturas de Kekulé são as que mais contribuem para o híbrido de ressonância. No entanto, cálculos de teoria Spin-Coupled Valence Bond<sup>20</sup> indicam que a estabilidade estrutural do benzeno decorre principalmente do arranjo do sistema  $\sigma$ , enquanto a deslocalização dos elétrons  $\pi$  é energeticamente desfavorável.

Pauling também estendeu a aplicação da teoria da ressonância ao contexto dos metais. Com base em dados cristalográficos, área na qual era especialista e tema de sua tese de doutorado, e em propriedades magnéticas dos metais, ele postulou que cada átomo metálico deveria possuir aproximadamente 0,72 de um “orbital metálico” vazio, disponível para receber um par de elétrons.<sup>21</sup> No contexto da ressonância entre ligações, uma ligação poderia ser transferida de um átomo para outro de forma independente,<sup>22,23</sup> um exemplo dessa ideia é a molécula de  $Li_2$  (Figura 5).

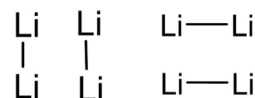


Figura 5. Ligações na molécula de  $Li_2$ . Adaptado da referência 24

Além disso, Pauling considerou que, caso o átomo permanecesse eletricamente neutro, a estabilização obtida seria pequena, similar à observada na molécula de benzeno. Por outro lado, abordagens mais modernas, utilizando métodos de *Generalized Valence Bond*,<sup>25,26</sup> mostram que a ligação em aglomerados de lítio envolve orbitais localizados, embora compartilhados entre dois ou mais núcleos, sendo este compartilhamento responsável pela condutividade elétrica observadas nesses sistemas. A abordagem é, seguramente mais refinada que a de Pauling, que considerou que uma estabilização adicional poderia ser alcançada ao se considerar a ressonância não sincronizada, como representado nas estruturas apresentadas na Figura 6.

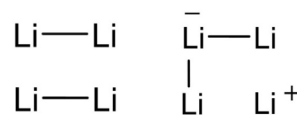
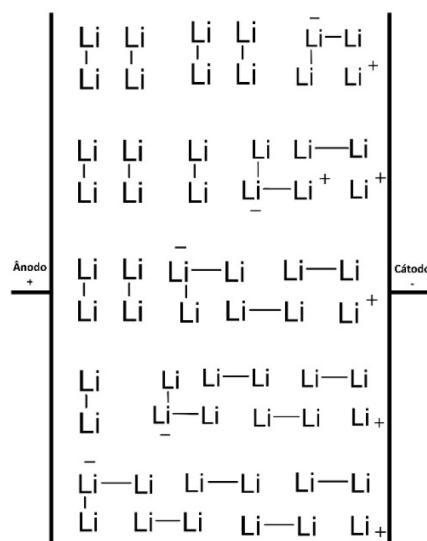


Figura 6. Formas canônicas da molécula de  $Li_2$  considerando ressonância não sincronizada. Adaptado da referência 20

Pauling também sugeriu que a condutividade elétrica dos metais poderia ser explicada pela ressonância não-sincronizada. No caso de um cristal cúbico de lítio, por exemplo, a presença de um campo eletromagnético induziria a migração de elétrons entre átomos vizinhos de forma não simultânea (Figura 7).

O modelo de Pauling<sup>22,23,24</sup> ofereceu uma interpretação da ligação metálica como uma extensão da ligação covalente, mediada pela ressonância, embora os métodos



**Figura 7.** Ilustração do deslocamento eletrônico em um cristal de lítio via ressonância não-sincronizada sob campo externo. Adaptado da referência 24

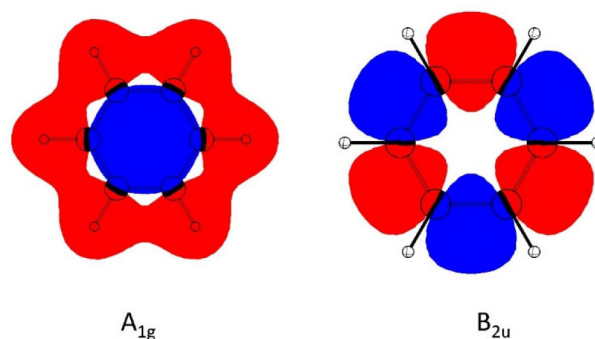
mais modernos já apontem diferenças nessa visão.<sup>25,26</sup> Isso destaca o papel da ressonância em materiais modernos, como baterias de lítio, e conecta-se a premiações recentes do Nobel<sup>27</sup> e ao Ano Internacional das Tecnologias Quânticas. Os elétrons, nesse caso, mover-se-iam preferencialmente em direção ao ânodo, por meio de uma sucessão de mudanças nas ligações. Considerando as concepções de Pauling, pode-se afirmar que, entre a simplicidade das estruturas de Lewis e a complexidade das funções de onda, surge a ressonância como uma linguagem intermediária.

## 2. Teoria da Ressonância e a Química Computacional Moderna

No contexto da química quântica moderna, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT)<sup>28,29</sup> introduz novos conceitos para quantificar e “visualizar” fenômenos anteriormente descritos apenas de forma qualitativa, como a ressonância química proposta por Linus Pauling. Por meio de propriedades derivadas da densidade eletrônica, como a energia de correlação, os índices de deslocalização ou os mapas de densidade eletrônica de ligação, é possível identificar regiões de compartilhamento eletrônico.<sup>30</sup> Esses indicadores corroboram a ideia de Pauling de que a melhor descrição da estrutura de uma molécula é dada por uma superposição quântica de várias configurações eletrônicas, e não por uma única forma estática.<sup>31</sup> Assim, a DFT não somente pode validar conceitualmente a teoria da ressonância, como também expandi-la,<sup>32</sup> permitindo análises quantitativas da contribuição relativa de cada estrutura ressonante em sistemas complexos, uma abordagem que reflete o avanço da química teórica no século 21 e alinha-se às celebrações do Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quânticas.

Como exemplo, ao utilizar o Gaussian 09<sup>33</sup> para o benzeno, observamos que os comprimentos de ligação C–C calculados no nível DFT/B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP<sup>34-37</sup> são todos iguais, com valor médio de 1,39 Å, o que reflete uma característica estrutural típica de moléculas aromáticas. Essa equivalência nos comprimentos de ligação indica um estado fundamental híbrido, em concordância com o modelo de híbrido de ressonância originalmente proposto por Pauling.

A visualização dos orbitais moleculares  $\sigma$  (Figura 8) evidencia uma distribuição simétrica e deslocalizada dos elétrons ao longo do anel, reforçando a interpretação da ressonância como uma superposição de múltiplas estruturas contribuintes equivalentes.



**Figura 8.** Orbitais moleculares  $\sigma$  do benzeno em nível DFT/B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP

Nesse ponto, vale destacar que a deslocalização observada nos orbitais de Kohn–Sham calculados com o funcional B3LYP não deve ser interpretada como ressonância no sentido quântico da palavra, sendo essa análise puramente qualitativa e voltada à intuição química. Por exemplo, mais recentemente, no contexto da DFT, foi proposta uma abordagem que, considerando as dificuldades metodológicas e as limitações de aplicabilidade, permite tratar de forma eficiente diferentes estruturas de Lewis.<sup>32</sup> Além disso, estudos no contexto da DFT também demonstram que, apesar da simetria  $\pi$  dos orbitais, a deslocalização eletrônica no benzeno ocorre predominantemente por meio do sistema  $\sigma$ , enquanto há uma tendência dos elétrons  $\pi$  a se localizarem.<sup>38</sup> Esses resultados evidenciam que, apesar das limitações, a DFT pode ser utilizada para visualizar e analisar qualitativamente os efeitos de ressonância.

Os índices de Wiberg,<sup>39</sup> que correspondem ao número médio de pares eletrônicos compartilhados entre átomos, fornecem uma métrica quantitativa da intensidade das ligações químicas. No presente trabalho, calculamos esses índices para as ligações C–C na molécula de benzeno utilizando o programa Multiwfn,<sup>40</sup> obtendo um valor médio em torno de 1,4. Esse valor, intermediário entre ligações simples e duplas, sem que isso implique necessariamente em deslocalização  $\pi$  como fator estabilizante predominante. Assim, métodos modernos de DFT e suas análises associadas possibilitam não apenas uma descrição qualitativa, mas



também uma quantificação da ressonância, integrando a intuição química clássica à precisão computacional contemporânea.

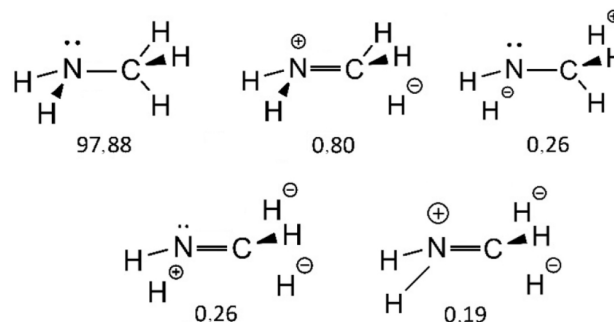
Considerando agora as discussões contemporâneas acerca da ressonância na Química, bem como os debates recentes sobre sua formulação teórica, de acordo com a recomendação da IUPAC,<sup>41</sup> ressonância é “a representação da estrutura eletrônica de uma entidade molecular em termos de estruturas contribuintes. A ressonância entre essas estruturas significa que a função de onda é representada pela ‘combinação’ das funções de onda das estruturas contribuintes. O conceito fundamenta os métodos quânticos de ligação de valência e a estabilização resultante está ligada à noção quântica de ‘energia de ressonância’. O termo ressonância também é usado para se referir ao próprio fenômeno de deslocalização eletrônica.”

Essa definição enfatiza a ressonância como um modelo para representar a estrutura eletrônica, e destaca que a função de onda molecular pode ser expressa como uma combinação linear das funções de onda associadas às estruturas contribuintes, assim como as ideias originais de Pauling.<sup>6,7,8,9</sup> Ao mesmo tempo, a IUPAC reconhece que o termo “ressonância” pode referir-se também ao fenômeno físico da deslocalização eletrônica, o que torna a definição mais ampla do que a proposta originalmente por Pauling. Assim, a IUPAC não restringe o uso do termo à visão clássica das estruturas ressonantes, mas reconhece suas diferentes interpretações e aplicações na química moderna.

Por outro lado, já no início do século XXI, o debate sobre os termos “ressonância” e “deslocalização” permaneceu ativo na literatura. Truhlar,<sup>42</sup> por exemplo, argumenta que “ressonância” deve ser reservada para a representação de moléculas por estruturas alternativas de ligação de valência como as fórmulas de Kekulé para o benzeno enquanto “deslocalização” se refere ao “espalhamento” real da densidade eletrônica por orbitais moleculares. Embora historicamente relacionados, esses conceitos não são equivalentes: a deslocalização deve ser entendida como um recurso interpretativo, cuja análise pode diferir entre abordagens de Ligação de Valência e orbitais moleculares na Química Computacional Moderna.

No contexto da Química Computacional, a teoria da ressonância foi reformulada por meio de abordagens matematicamente rigorosas e do uso de computadores. Um exemplo notável é a *Natural Resonance Theory* (NRT), desenvolvida por Glendening, Badenhoop e Weinhold no final da década de 1990, publicada em três artigos no *Journal of Computational Chemistry*.<sup>43-45</sup> A NRT quantifica, por meio de métodos *ab initio*, a contribuição relativa dos contribuintes de ressonância para a função de onda molecular, utilizando matrizes de densidade expressas em termos de orbitais naturais de ligação. O princípio variacional é aplicado para obter a melhor aproximação da densidade eletrônica como combinação ponderada das estruturas de ressonância, permitindo avaliar estatisticamente os efeitos de estabilização associados. Por

exemplo, em nível HF/3-21G, para a metilamina, são obtidos diferentes contribuintes de ressonância e seus respectivos pesos (Figura 9).<sup>43-45</sup>



**Figura 9.** Contribuintes de ressonância e seus respectivos pesos para a metilamina na perspectiva NRT

Enfatiza-se que, para análises modernas mais rigorosas, é recomendável utilizar níveis de teoria e conjuntos de funções de base mais elaborados. A NRT também já foi aplicada com sucesso a sistemas não-covalentemente ligados.<sup>46</sup> Em termos comparativos, a NRT introduz índices rigorosos, como a ordem de ligação natural e a ionicidade da ligação, que substituem as concepções intuitivas clássicas de Pauling e Wheland, ainda que as ideias originais permaneçam embutidas na metodologia.

Mais recentemente, em 2020, surgiram propostas quantitativas baseadas na DFT,<sup>47</sup> o que fomentou um intenso debate na literatura, que reflete não apenas a diversidade metodológica, mas também divergências na interpretação do papel da ressonância na ligação química. Um ponto em discussão é o conceito de aromaticidade, que ainda parece sem consenso.<sup>48</sup> Uma das formas de avaliá-la é por meio da energia de ressonância, cuja determinação nem sempre é trivial. Esses debates evidenciam que a interpretação da ressonância e da estabilidade cíclica permanece um tema aberto e ativo na química teórica moderna.

### 3. Conclusões

No contexto dos 100 anos comemorativos da fundação da Mecânica Quântica, após nove décadas desde a formulação original da teoria da ressonância de Pauling, a ideia permanece como um dos pilares conceituais da Química, articulando modelos clássicos de ligação com os avanços da mecânica quântica e da química computacional. Desde os primeiros esboços de Linus Pauling, e avanços por parte de seus discípulos, colaboradores e entusiastas, a proposta de estruturas contribuintes tem servido como elo entre a intuição química e os formalismos quânticos, permitindo que representações simbólicas ganhem profundidade teórica. Embora o termo “ressonância” tenha se consolidado na linguagem química, sua interpretação continua em evolução, refletindo a riqueza e complexidade dos sistemas moleculares. Com o desenvolvimento de métodos teóricos

e o uso intensivo de computadores, abordagens como a Generalized Valence Bond, Spin-Coupled Valence Bond e a Teoria da Ressonância Natural demonstram que conceitos qualitativos podem ser quantificados com rigor, reforçando a validade da “ressonância” como conceito fundamental. Celebrar o centenário da Mecânica Quântica é, portanto, também reconhecer esse conceito como uma ponte duradoura entre tradição e inovação, essencial para a compreensão das ligações químicas e para o avanço da Química teórica no século XXI.

## Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelas agências brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Código Financeiro 001; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Processo nº 421795/2022-0; e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), Edital nº 12/2023. T.V.A. também agradece ao CNPq (Processo nº 310484/2023-5) pelo apoio acadêmico. M.H.Q. e R.R. agradecem ainda ao CNPq (Processo nº 307826/2018-0). Por fim, M.H.Q. agradece ao CNPq pela bolsa de doutorado e à CAPES pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche no exterior.

## Referências Bibliográficas

- Heisenberg, W.; Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. *Zeitschrift für Physik* **1925**, *33*, 879. [Crossref]
- Schrödinger, E.; Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik* **1926**, *384*, 361. [Crossref]
- Heitler, W.; London, F.; Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik* **1927**, *44*, 455. [Crossref]
- Heisenberg, W.; Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik* **1926**, *38*, 411. [Crossref]
- Nascimento, M. A. C.; The Valence-Bond (VB) Model and Its Intimate Relationship to the Symmetric or Permutation Group. *Molecules* **2021**, *26*, 4524. [Crossref]
- Pauling, L.; The Application of the Quantum Mechanics to the Structure of the Hydrogen Molecule and Hydrogen Molecule-Ion and to Related Problems. *Chemical Reviews* **1928**, *5*, 173. [Crossref]
- Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3a. ed., Cornell University Press: Ithaca, 1960.
- Pauling, L.; Wheland, G. W.; The Nature of the Chemical Bond. V. The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radicals. *The Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 362. [Crossref]
- Pauling, L.; Sherman, J.; The Nature of the Chemical Bond. VI. The Calculation from Thermochemical Data of the Energy of Resonance of Molecules Among Several Electronic Structures. *The Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 606. [Crossref]
- Lewis, G. N.; The Atom and the Molecule. *Journal of the American Chemical Society* **1916**, *38*, 762. [Crossref]
- Slater, J. C.; Directed Valence in Polyatomic Molecules. *Physical Review* **1931**, *37*, 481. [Crossref]
- Hückel, E.; Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. *Zeitschrift für Physik* **1931**, *70*, 204. [Crossref]
- Hückel, E.; Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. *Zeitschrift für Physik* **1931**, *72*, 310. [Crossref]
- Pauling, L.; The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms. *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54*, 3570. [Crossref]
- Freire, O.; Pessoa, O.; Bromberg, J. L.; *Teoria Quântica: Estudos Históricos e Implicações Culturais*, EDUEPB: Campina Grande, 2011.
- Pauling, L.; *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*, Dover Publications: Nova York, 2012.
- George W. W.; *Resonance in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: Nova York, 1955.
- da Silva, E. C.; Gerratt, J.; Cooper, D. L.; Raimondi, M.; Study of the electronic states of the benzene molecule using spin-coupled valence bond theory. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 3866. [Crossref]
- Cooper, D. L.; Gerratt, J.; Raimondi, M.; The electronic structure of the benzene molecule. *Nature* **1986**, *323*, 699. [Crossref]
- Shaik, S. S.; Hiberty, P. C.; When does electronic delocalization become a driving force of molecular shape and stability? 1. The aromatic sextet. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 3089. [Crossref]
- Pauling, L.; The Metallic State. *Nature* **1948**, *161*, 1019. [Crossref]
- Costa, M. B. S.; Barros, K. A.; Unsynchronized Resonating of Covalent Bond Theory. *Revista Virtual de Química* **2012**, *4*, 130. [Crossref]
- Silva, J. L. de P. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal da Bahia, 2004. [Link]
- Pauling, L.; The metallic orbital and the nature of metals. *Journal of Solid State Chemistry* **1984**, *54*, 297. [Crossref]
- McAdon, M. H.; Goddard, W. A.; New concepts of bonding in nonperiodic metallic systems. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1985**, *75*, 149. [Crossref]
- Dunning, T. H.; Xu, L. T.; Electronic structure of  $\text{Li}_{1,2,3}^{+,0,-}$  and nature of the bonding in  $\text{Li}_{2,3}^{+,0,-}$ . *Journal of Computational Chemistry* **2024**, *45*, 405. [Crossref]
- Whittingham, M. S.; The Origins of the Lithium Battery Nobel Lecture, December 8, 2019. [Link]
- Hohenberg, P.; Kohn, W.; Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136*, B864. [Crossref]
- Kohn, W.; Sham, L. J.; Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133. [Crossref]

30. Feixas, F.; Matito, E.; Poater, J.; Solà, M.; Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 6434. [Crossref]
31. Stuyver, T.; Shaik, S.; Unifying Conceptual Density Functional and Valence Bond Theory: The Hardness–Softness Conundrum Associated with Protonation Reactions and Uncovering Complementary Reactivity Modes. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 20002. [Crossref]
32. Wang, Y.; A reliable and efficient resonance theory based on analysis of DFT wave functions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 2331. [Crossref]
33. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; *Gaussian 09*, Gaussian Inc.: Connecticut, 2009.
34. Becke, A. D.; Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648. [Crossref]
35. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785. [Crossref]
36. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L.; Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456. [Crossref]
37. Weigend, F.; Ahlrichs, R.; Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297. [Crossref]
38. Pierrefixe, S. C. A. H.; Bickelhaupt, F. M.; Aromaticity: Molecular-Orbital Picture of an Intuitive Concept. *Chemistry-A European Journal* **2007**, *13*, 6321. [Crossref]
39. Wiberg, K. B.; Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083. [Crossref]
40. Lu, T.; Chen, F.; Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 580. [Crossref]
41. IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry; IUPAC Gold Book: Resonance. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05326>>. Acesso em: 10 dezembro 2025.
42. Truhlar, D. G.; The Concept of Resonance. *Journal of Chemical Education* **2007**, *84*, 781. [Crossref]
43. Glendening, E. D.; Weinhold, F.; Natural resonance theory: I. General formalism. *Journal of Computational Chemistry* **1998**, *19*, 593. [Crossref]
44. Glendening, E. D.; Weinhold, F.; Natural resonance theory: II. Natural bond order and valency. *Journal of Computational Chemistry* **1998**, *19*, 610. [Crossref]
45. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Weinhold, F.; Natural resonance theory: III. Chemical applications. *Journal of Computational Chemistry* **1998**, *19*, 628. [Crossref]
46. Liu, Y.-Z.; Yuan, K.; Yuan, Z.; Zhu, Y.-C.; Zhao, X.; Theoretical exploration of pnictogen bond noncovalent interactions in HCHO...PH<sub>2</sub>X (X=CH<sub>3</sub>, H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F, Cl, Br, and NO<sub>2</sub>) complexes. *Journal of Chemical Sciences* **2015**, *127*, 1729. [Crossref]
47. Wang, Y.; Superposition of waves or densities: Which is the nature of chemical resonance? *Journal of Computational Chemistry* **2021**, *42*, 412. [Crossref]
48. Merino, G.; Solà, M.; Fernández, I.; Foroutan-Nejad, C.; Lazzarotti, P.; Frenking, G.; Anderson, H. L.; Sundholm, D.; Cossío, F. P.; Petrukhina, M. A.; Wu, J.; Wu, J. I.; Restrepo, A.; Aromaticity: Quo Vadis. *Chemical Science* **2023**, *14*, 5569. [Crossref]