

PRÊMIO NOBEL DE QUÍMICA EM 1998: WALTER KOHN E JOHN A. POPLÉ

Luiz Carlos Gomide Freitas

Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - CP 676 - 13565-905 - São Carlos - SP

Recebido em 10/11/98

1998 NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY: WALTER KOHN AND JOHN A. POPLÉ. A résumé of the evolution of quantum chemistry methodologies is presented. The pioneering contributions of John A. Pople and Walter Kohn, the 1998 Nobel Prize Laureates in Chemistry, to the development of quantum chemistry computational methods for studying the properties of molecules and their interaction is discussed.

Keywords: Nobel Prize; quantum chemistry; density functional theory.

INTRODUÇÃO

A Real Academia de Ciências da Suécia outorgou o Prêmio Nobel de Química em 1998 aos pesquisadores¹:

- **Walter Kohn**, Professor da Universidade da Califórnia, Santa Bárbara, Califórnia, EUA, 'por sua contribuição ao desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade'.

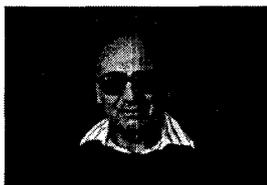


Figura 1. Walter Kohn nasceu em Viena, Áustria, em 1923. Foi Professor do Instituto de Tecnologia Carnigie, em Pittsburgh, EUA, de 1950 a 1960, na Universidade da Califórnia, em San Diego, de 1960 a 1979. Foi diretor do Instituto de Física Teórica, Universidade da Califórnia, Santa Bárbara, de 1979 a 1984, onde continua suas atividades.

- **John A. Pople**, Universidade Northwestern, Evanston, Illinois, EUA, 'por sua contribuição ao desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica'.

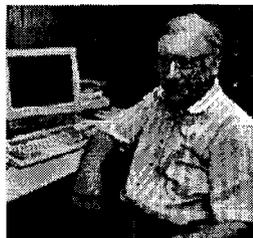


Figura 2. John A. Pople nasceu em Burnham-on-Sea, Reino Unido, em 31 de outubro de 1925. Recebeu o título de PhD. em Matemática pela Universidade de Cambridge, Inglaterra, em 1951. Emigrou para os EUA e em 1964 ocupa a posição de Professor de Físico-Química na Carnigie-Mellon University, Pittsburgh, EUA. A partir de 1986 ocupa a cadeira de Professor de Química, na Northwestern University, Evanston, Illinois, EUA.

Os fundamentos teóricos para a compreensão do comportamento de elétrons e núcleos em sistemas moleculares e a

formação de ligações químicas foram estabelecidos nas três primeiras décadas deste século, com o advento da mecânica quântica. Para apreciar a contribuição dos cientistas laureados com o Nobel em Química em 1998, é necessário retroceder no tempo e discutir os problemas iniciais que foram encontrados para aplicar os fundamentos da mecânica quântica em estudos de propriedades de átomos e moléculas.

Em 1929, Paul A. M. Dirac (laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1933, juntamente com Erwin Schrödinger) emite esta opinião²:

'As leis necessárias para uma teoria matemática englobando grande parte dos fenômenos físicos e toda a química são agora completamente conhecidas. A dificuldade para a aplicação destas leis é que elas se apoiam em equações matemáticas muito complicadas para serem solúveis.'

Esta opinião de Dirac, que à primeira vista pode parecer conservadora, tem motivado reflexões e discussões na comunidade acadêmica. Em geral, esta opinião de P. A. Dirac é transcrita em textos sobre mecânica quântica e, em nossa opinião, tem sido analisada em circunstâncias restritivas. Muito provavelmente, ao emitir esta opinião, Dirac estava considerando também os avanços obtidos com a Termodinâmica Clássica e com a Mecânica Estatística.

Com estas considerações, a opinião de Dirac possui uma tradução simples para a Química: informações completas sobre o comportamento de sistemas moleculares podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger correspondente e acoplado os resultados obtidos com modelos formulados com o auxílio da mecânica estatística.

O DESENVOLVIMENTO DE MODELOS

A procura de metodologias adequadas para resolver a equação de Schrödinger tem sido um tema central para a química teórica. Inicialmente, as dificuldades matemáticas apontadas por Dirac impedem que a mecânica quântica produza avanços quantitativos importantes para a Química. Trabalhos iniciais de Heitler e London em 1927 sobre a molécula de H_2^3 , Hylleraas em 1928-1930 sobre o átomo de hélio⁴, foram importantes para a afirmação da nova metodologia, ao mesmo tempo que descontinaram as dificuldades para a abordagem de sistemas multieletrônicos. O trabalho de Heitler e London para a molécula de H_2 é um marco importante para a compreensão da ligação química: estes autores mostraram relações entre a nova teoria quântica e a sugestão de G. N. Lewis, formulada em 1916, sobre a formação de ligação química através do compartilhamento de elétrons⁵.

Apesar das dificuldades encontradas para efetuar cálculos

www.lqt.dq.ufscar.br; gomide@lqt.dq.ufscar.br

com a nova teoria, os avanços qualitativos obtidos são inúmeros e importantes, emergindo assim uma compreensão sofisticada da natureza da ligação química. Destes avanços iniciais surge uma nova abordagem para a química, a química quântica, cujas origens estão sintetizadas em várias publicações, com destaque para o livro 'The Chemical Bond', escrito por Linus Pauling em 1939⁶. Posteriormente, em 1952, C. C. Coulson com o livro 'Valence', produz outro texto clássico sobre as potencialidades da mecânica quântica na elucidação de propriedades moleculares⁷.

Tentativas para resolver a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos levaram à proposição do Modelo das Partículas Independentes, que introduz simplificações que permitem o tratamento matemático para estes sistemas. As aproximações necessárias podem ser compreendidas inspecionando-se a equação de Schrödinger para um sistema com M núcleos e N elétrons. Na formulação independente do tempo e em unidades atômicas, esta equação de autovalores é escrita na forma:

$$H\Psi(R,r)=E\Psi(R,r) \quad (1)$$

onde R e r representam, respectivamente, as coordenadas dos M núcleos e N elétrons, H é o operador Hamiltoniano para o sistema, expresso na forma:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

E a energia total e Ψ a solução da equação diferencial. Nesta equação os termos com notação $\frac{1}{2} \nabla_\alpha^2$ são operadores diferenciais, representantes da energia cinética. Os outros termos estão relacionados com as interações eletrostáticas que ocorrem no sistema. Na expressão para o operador hamiltoniano, observa-se a existência de termos $(1/r_{ij})$ onde coordenadas dos elétrons i e j estão acopladas, termos $(1/R_{AB})$ onde coordenadas de núcleos A e B estão acopladas e termos $(1/r_{iA})$ onde aparece o acoplamento de coordenadas do elétron i e núcleo A.

Esta equação poderia ser resolvida com certa facilidade, caso não existissem estes acoplamentos entre as diferentes variáveis. Assim, o cerne do Modelo das Partículas Independentes é a construção de um modelo físico-matemático que permita, tanto quanto possível, que as dificuldades criadas por estes acoplamentos de variáveis sejam contornadas. O primeiro passo para esta tarefa consiste em reconhecer que elétrons e núcleos, interpretados como partículas clássicas, possuem velocidades diferentes: os núcleos sendo mais pesados possuem velocidade muito menor. Assim, sob o efeito de uma perturbação admite-se que os elétrons respondem instantaneamente, sendo acompanhados posteriormente pela relaxação dos núcleos. Este conceito é traduzido na aproximação de Born-Oppenheimer, que separa o movimento nuclear do movimento eletrônico⁸,

$$H = H_{\text{núcleos}}(R) + H_{\text{elétrons}}(R;r) \quad (3)$$

Com esta separação, a função $\Psi(R,r)$ pode ser fatorada em um produto do tipo:

$$\Psi(R,r) = \Theta_{\text{núcleos}}(R) \Phi_{\text{elétrons}}(R;r) \quad (4)$$

Esta separação de variáveis permite que o problema seja tratado em dois níveis, resolvendo-se a equação eletrônica e a nuclear separadamente⁸. A equação eletrônica assume uma dependência paramétrica com relação à posição dos núcleos. A solução da equação eletrônica é encaminhada utilizando uma aproximação para a interação entre os N elétrons do sistema.

O Método de Hartree-Fock

Descartando-se os termos $1/r_{ij}$ no operador Hamiltoniano, a função eletrônica de um sistema contendo N elétrons pode ser fatorada na forma

$$\Phi_{\text{elétrons}}(r_1, \dots, r_N; R) = A[\phi_1(r_1) \dots \phi_N(r_N)] \quad (5)$$

onde as $\phi_i(r_k)$ são funções de um elétron, que recebem o nome de orbitais^A. Na equação acima, A é um operador que introduz a antisimetria, ou seja, a função eletrônica deve mudar de sinal quando duas coordenadas são intercambiadas. A anti-simetria é um requisito do princípio da exclusão de Pauli^{B,8}. John Slater mostrou que as propriedades exigidas para função de onda são observadas escrevendo-se esta função como um determinante, cujos elementos são os spin-orbitais⁸. A função escrita neste formato recebe o nome de determinante de Slater.

A formulação matemática para obter a função $\Phi_{\text{elétrons}}(r_1, \dots, r_N; R)$ foi desenvolvida por D. Hartree e V. Fock, sendo conhecida como método de Hartree-Fock, HF^{9,10}, Figura 3. Com o método HF obtém-se uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, ou seja, um produto anti-simétrico de funções de um elétron ou orbitais. Neste modelo a interação entre o elétron k e os demais $N-1$ elétrons é substituída pela interação deste elétron com o campo médio gerado pelos elétrons restantes. Aplicando-se o método variacional sobre a função proposta, minimizando a energia E do sistema com relação aos spin-orbitais, obtém-se as equações de Fock,



Figura 3. Douglas Hartree [1897-1958] (direita) nasceu na cidade de Cambridge, Inglaterra, em março de 1897. Doutorou-se em Matemática aplicada em Cambridge, em 1926. Foi professor de física teórica na Universidade de Manchester (1937-1946), transferindo-se para Cambridge para ocupar a cadeira de professor de física-matemática. É considerado um pioneiro na utilização de computadores para cálculos científicos no Reino Unido, desenvolvendo vários algoritmos para cálculos científicos. Após a criação do primeiro computador eletrônico, o ENIAC, Hartree desempenhou papel importante na tarefa de 'como programar' esta máquina para tarefas específicas. Vladimir Fock [1898-1974] (esquerda) nasceu em dezembro de 1899 na cidade de Petrogrado (depois Leningrado e atual São Petersburgo). Foi professor de física da Academia de Ciências da URSS, ocupando depois a cadeira de professor de física teórica na Universidade de Leningrado. Além da química quântica, Fock contribuiu com trabalhos importantes em eletrodinâmica quântica, relatividade geral e física do estado sólido. Foi um pioneiro no desenvolvimento da mecânica quântica na nascente União Soviética. O centenário do nascimento de V. A. Fock foi incluído entre os eventos da UNESCO para o ano de 1998. Estes pesquisadores criaram a metodologia básica utilizada para cálculos da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. O fato de não terem recebido o Prêmio Nobel será sempre motivo para surpresas e indagações.

A: Para átomos, este produto é obtido quando a regra de distribuição de elétrons na seqüência 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, ..., etc., é utilizada. Obtém-se a diagonal do determinante de Slater. É comum em livros texto de química a apresentação desta distribuição negligenciando a série de aproximações discutidas no texto. Existem realmente justificativas para a discussão deste assunto em classes de 2º Grau?

B: O operador Hamiltoniano H não possui dependência com o spin do elétron. Assim, o número quântico de spin não aparece na resolução da equação de Schrödinger. A dependência com a variável de spin é obtida multiplicando-se as funções espaciais $\phi_i(r_k)$ por uma função de spin, χ ou β , obtendo-se spin-orbitais $\phi_i(r_k) \chi(k)$ ou $\phi_i(r_k) \beta(k)$. Por simplicidade, estes spin-orbitais serão representados por $\phi_i(r_k)$ apenas.

$$f(k) \phi_i(r_k) = \varepsilon_i \phi_i(r_k) \quad (6)$$

ou seja, cada função de um elétron $\phi_i(r_k)$ é um auto função do operador de Fock, definido como sendo

$$f(k) = -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{kA}} + v^{HF}(k) \quad (7)$$

Nesta equação o termo $v^{HF}(k)$ representa o potencial médio gerado pelos $N-1$ elétrons do sistema. Este termo depende das demais funções ϕ_j relativas a estes elétrons, existindo portanto acoplamento neste sistema de equações.

As equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas por uma metodologia auto-consistente: o processo é iniciado com uma solução aproximada, conhecida como de ordem Zero, utilizada então para calcular o potencial médio $v_0^{HF}(k)$ em ordem zero; resolvendo as equações para este potencial obtém-se uma segunda solução, de ordem Um, que é então utilizada para calcular um novo potencial médio, e assim sucessivamente. A auto-consistência é obtida quando a solução de ordem $O+1$ é igual à de ordem O . Entretanto, mesmo com estas simplificações, as equações resultantes ainda eram muito complexas para serem resolvidas rotineiramente na investigação de propriedades moleculares.

Duas contribuições importantes para o tratamento deste problema aparecem no início da década de 50:

- C. C. Roothaan sugere que a função de uma partícula, o orbital, seja expandida como uma combinação linear de funções base¹¹. Para moléculas, esta proposta é o embrião da Combinação Linear de Orbitais Atômicos para formar o Orbital Molecular.
- S. S. Boys mostra que funções gaussianas possuem o comportamento matemático adequado^C para expandir as funções de uma partícula¹².

Utilizando estas duas sugestões, o orbital $\phi_i(r_k)$ pode ser escrito na forma,

$$\phi_i(r_k) = -\sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} g_{\mu}(r_k) \quad (8)$$

onde g_{μ} é uma função gaussiana,

$$g_{\mu}(r) = (B\alpha^L/\pi^T)^S f \exp(-\alpha r^2) \quad (9)$$

onde B, L, T, S são constantes e f uma função que caracteriza o tipo de função gaussiana ($s, p, d, f, \text{etc.}$)⁸

Com estas duas sugestões, a resolução das equações de um elétron obtidas com o método HF é transformada em uma álgebra de matrizes, ou seja, requer a determinação do conjunto de coeficientes $\{C_{\mu i}\}$. O cálculo destes coeficientes pode ser efetuado com o método auto-consistente. Esta modificação na matemática é extremamente importante: as funções $\phi_i(r_k)$ possuem um comportamento radial oscilante, o que dificulta o cálculo de integrais utilizando métodos numéricos. A expansão destas funções em bases gaussianas possibilita que as integrais sejam calculadas analiticamente, reduzindo assim eventuais problemas numéricos. Esta nova versão do problema possui uma característica muito importante: é adequada para ser resolvida utilizando computadores.

MÉTODOS COMPUTACIONAIS: INSTRUMENTOS PARA A TRAVESSIA

Desde a construção dos primeiros computadores, a comunidade científica compreende a potencialidade deste recurso para

o processamento de informações. Utilizando o elenco de propostas discutidas na sessão anterior, grupos de pesquisa iniciam na década de 60 o desenvolvimento de programas computacionais para efetuar cálculos com o método de Hartree-Fock. Com relação a moléculas, a proposta é o desenvolvimento de programas gerais, independentes do número de átomos e da simetria molecular. Esta fase inicial é muito difícil, e os primeiros resultados são, em termos práticos, inadequados para proporcionar avanços significativos. A pesquisa em química quântica, em círculos acadêmicos mais conservadores, é então tratada como uma atividade fútil, incapaz de produzir resultados expressivos para a química. Nesta atmosfera sombria para a química quântica tem início a contribuição de John A. Pople: este pesquisador vislumbrou que a sinergia entre facilidades computacionais e programas eficientes desempenharia um papel importante no desenvolvimento da pesquisa química. Inicia então um trabalho metucioso e consistente para construir o suporte necessário para que a química quântica produza resultados. Ainda na década de 60, Pople e colaboradores distribuem o programa computacional CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap)¹³. Este programa utiliza um método semi-empírico, no qual parte das operações com as funções base foram substituídas por parâmetros ajustados para a reprodução de dados experimentais. Além disto, parte da álgebra matricial é simplificada no método CNDO, ignorando elementos de matriz considerados menos importantes para representar a interação entre os elétrons do sistema. Face às limitações dos computadores disponíveis à época, estas simplificações foram necessárias^D. O programa CNDO foi mundialmente utilizado na década de 60 e início da década de 70. Vários avanços foram obtidos, potencializando a importância da química quântica. Entretanto, as simplificações introduzidas no método CNDO conduziram também a falhas reconhecidas¹³. A análise destas deficiências indicou a necessidade do desenvolvimento de metodologias *ab initio*, ou seja, onde o problema seja tratado sem recorrência a dados experimentais prévios.

Os desafios técnicos para o desenvolvimento de metodologias *ab initio* são muitos: para resolver as equações para uma molécula, as matrizes resultantes possuem, em geral, de 10^5 a 10^9 elementos, sendo que cada um destes elementos de matriz pode ser o resultado numérico para uma integral em um espaço de seis dimensões. Trabalhando intensamente para atingir os objetivos, Pople e colaboradores desenvolvem algoritmos engenhosos que simplificam várias etapas do problema.

John A. Pople percebe também que a utilidade de métodos computacionais para a pesquisa química está condicionada à capacidade destes produzirem informações sobre propriedades moleculares. Gradativamente, são desenvolvidos métodos para extrair da função de onda informações úteis para a compreensão do comportamento de átomos e moléculas. A partir do reconhecimento que uma geometria de equilíbrio corresponde a um ponto de mínimo na superfície de energia do sistema, algoritmos sofisticados são desenvolvidos para a determinação precisa destes pontos de mínimo. Assim, a química quântica torna-se capaz de fornecer informações confiáveis sobre geometria molecular. Constantes de força necessárias para a reprodução de espectros vibracionais estão relacionadas com derivadas de segunda ordem da superfície de potencial. Diferentes algoritmos são desenvolvidos para calcular estas derivadas, possibilitando que a teoria produza informações valiosas para a interpretação de espectros no infravermelho. Em seguida, desenvolvem-se também algoritmos que permitem localizar e caracterizar estados de transição em transformações químicas¹⁴.

Na década de 70, Pople e colaboradores distribuem para a comunidade interessada, o programa computacional Gaussian-70

C: A teoria mostra que o comportamento assintótico correto para a função radial é do tipo $\exp(-\alpha r)$ e não o gaussiano $\exp(-\alpha r^2)$. Funções gaussianas são utilizadas pela imensa facilidade que introduzem para calcular integrais.

D: Exemplificando, no início da década de 70, os computadores disponíveis para cálculos possuíam, em média, memória de 8Kbytes.

onde várias destas facilidades estão implementadas. Este programa computacional foi amplamente utilizado para calcular propriedades moleculares, produzindo resultados em boa concordância, qualitativa e quantitativa, com dados experimentais, conquistando assim a confiança dos usuários.

Com a aplicação desta metodologia, compreende-se também que, além da confiabilidade do programa computacional, é necessário estudar detalhadamente a dependência existente entre as funções gaussianas utilizadas para expandir a função de onda e os resultados obtidos. Pople e colaboradores produzem um grande elenco de funções base cuidadosamente preparadas, abrangendo praticamente todos os elementos da tabela periódica¹⁴. A influência dos diferentes tipos de conjuntos de base nos resultados finais é exaustivamente estudada, produzindo-se uma 'cultura em química quântica', adequada para a transformação do formalismo teórico em uma ferramenta útil e confiável para a pesquisa química. Procurando melhorar a qualidade dos resultados obtidos, Pople e colaboradores implementam nos programas facilidades para a correção de erros intrínsecos ao método de Hartree-Fock. Este método, ao considerar a interação entre as partículas através do campo médio ψ^{HF} não inclui a correlação instantânea existente entre os elétrons, introduzindo um erro da ordem de 1% a 2% na energia total obtida. Esta diferença é conhecida como energia de correlação. Para obter superfícies de energia potencial com qualidade para a análise do mecanismo de reações químicas, métodos conhecidos como pós-Hartree-Fock devem ser introduzidos para obter a energia de correlação. Pople e colaboradores desenvolvem programas computacionais com estas facilidades, destacando-se a introdução de correções para o efeito de muitos corpos utilizando a teoria de Møller-Plesset^{8,14}. Este desenvolvimento permite que superfícies de potencial sejam calculadas com erros inferiores a 2,0 kcal/mol, uma resolução que possibilita a utilização segura da química quântica para estudar reações químicas! Em conjunto com o formalismo da mecânica estatística, os resultados obtidos com programas de química quântica fornecem dados confiáveis para a termoquímica, inclusive em situações não acessíveis ao trabalho experimental. A Figura 4 apresenta uma superfície de potencial para uma reação química: a metodologia permite a localização de pontos de mínimo na superfície de potencial e sugere o caminho de reação entre duas estruturas estáveis. A química quântica inicia a conquista definitiva de seu espaço entre as metodologias que investigam os fenômenos químicos.

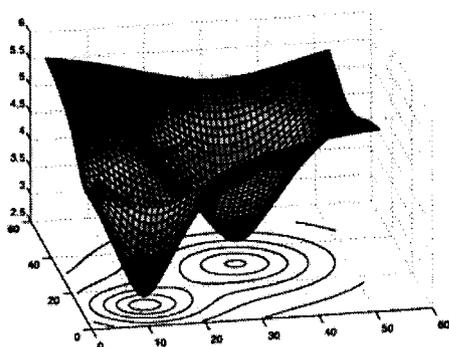


Figura 4. Superfície de potencial para uma reação química hipotética: a figura ilustra dois pontos de mínimo, separados por uma barreira de energia, no topo da qual encontra-se o estado de transição para o processo.

Com a evolução vertiginosa na arquitetura dos computadores a partir da década de 80, os métodos de química quântica são gradativamente popularizados. Inicia-se também o desenvolvimento de interfaces gráficas que permitem a visualização eficiente e confortável dos resultados numéricos obtidos. As

interfaces gráficas suavizam também a utilização dos programas computacionais, permitindo que o usuário obtenha resultados precisos com um elenco reduzido de operações no computador. Na Tabela 1 apresentamos os comandos necessários para calcular o espectro da molécula de água no infravermelho utilizando o programa Gaussian-94: uma grande quantidade de informação é obtida utilizando comandos muito simples. A Figura 5 mostra a distribuição de densidade eletrônica nas moléculas de CF_2Cl_2 (freon) e O_3 (ozônio). Este exemplo ilustra que a capacidade de previsão da química quântica pode ser utilizada para estudar o mecanismo de reações que ocorrem na atmosfera, propiciando a análise de intermediários de reação. Estas facilidades permitem estudar estruturas que muitas vezes não podem ser detectadas por métodos experimentais. O desenvolvimento destes programas computacionais modificaram a metodologia da pesquisa química: cálculos de química quântica são hoje em dia rotina em laboratórios acadêmicos e industriais.

Tabela 1. Comandos necessários para otimizar a geometria e calcular as frequências vibracionais para a molécula de água com o programa Gaussian, utilizando o conjunto de bases gaussianas conhecido como 3-21g*. As facilidades para passar instruções ao programa são evidentes.

Instruções	Comentários
# HF 3-21g* Opt Freq	comandos básicos*
Molecula de Agua	comentários **
0 1	carga total e multiplicidade de spin
H	declara o átomo de hidrogênio
O doh	declara o átomo de oxigênio
H 1 doh 2 ahoh	declara o segundo átomo de hidrogênio
doh 0.99	distância inicial para a ligação H-O
ahoh 104.5	ângulo inicial para a ligação H-O-H

* HF=cálculo Hartree-Fock; Opt=otimiza a geometria; Freq=cálculo de frequências vibracionais.

** obviamente o programa não sabe que existe acentuação gráfica na língua portuguesa.

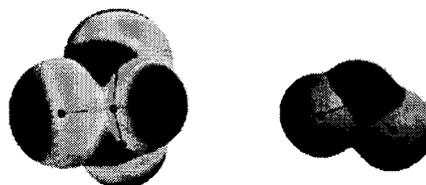


Figura 5. Densidade eletrônica para as moléculas de CF_2Cl_2 (direita) e O_3 (esquerda) calculadas por programas de química quântica. A molécula de CF_2Cl_2 , sob a ação de raios ultravioleta, libera átomos de Cl que podem reagir com a molécula de O_3 . O mecanismo desta reação pode ser investigado com métodos de química quântica¹.

A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE: A PROCURA DE NOVOS CAMINHOS

Um caminho diferente foi trilhado por Walter Kohn. As diferenças podem ser evidenciadas com uma regressão aos primórdios da mecânica quântica. Uma alternativa simples para a equação de Schrödinger foi proposta por H. L. Thomas e Enrico Fermi em 1927, conhecida como a aproximação de

Thomas-Fermi. Nesta aproximação, ao invés da função de onda do sistema, considera-se a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. A energia total E do sistema é escrita como um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, $E[\rho(\mathbf{r})]^E$. Uma simplificação drástica e admirável: a equação para um sistema de N elétrons, e portanto, com $3N$ coordenadas independentes, é reduzida pela aproximação de Thomas-Fermi a um problema em 3 dimensões apenas. Algumas observações sobre a aproximação de Thomas-Fermi e o formalismo de Schrödinger são pertinentes. Cálculos com a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos requerem a solução de integrais envolvendo, simultaneamente, coordenadas de um elétron ou de dois elétrons, com recorrências a espaços de três e seis dimensões, respectivamente. Sendo os elétrons partículas indistinguíveis, percebe-se que bastaria conhecer as funções de distribuição de um e dois elétrons para calcular estas integrais. Logo, pode-se argumentar que a equação de Schrödinger, ao considerar as coordenadas de todos os elétrons simultaneamente, contém mais informação do que o necessário.

Inicialmente, a aproximação de Thomas-Fermi não foi muito bem sucedida, produzindo muito pouco impacto no desenvolvimento da química quântica. Metodologias originadas desta aproximação, entre as quais cita-se o método $X\alpha$ desenvolvidos por Slater e colaboradores¹⁵, não produziram impactos que justificassem mudanças no caminho trilhado para a resolução da equação de Schrödinger diretamente. Esta preferência pode ter sido induzida também por razões históricas: desde a Teoria de Dalton, os modelos químicos fazem referência direta a 'átomos' como blocos constituintes da matéria. A utilização da tabela periódica, a recorrência a propriedades de grupos funcionais, etc, construíram uma cultura onde a identificação de 'átomos em moléculas' é parte central do pensamento químico. A expansão da função de onda de Schrödinger em bases construídas para átomos preservou esta perspectiva histórica, uma condição favorável para a utilização da nova teoria na investigação de problemas clássicos e fundamentais para a química^{6,7}. Cabe ressaltar também que a mecânica quântica em seus primórdios foi palco de discussões profundas sobre questões filosóficas e conceituais. Pensadores da mais alta expressão neste século opinaram apaixonadamente sobre a interpretação da mecânica quântica, escrevendo páginas que enriquecem o pensamento científico e filosófico^{16,17}. Desta perspectiva, é razoável admitir que a introdução de conceitos e procedimentos da mecânica quântica na química tenha sofrido a influência de várias tendências históricas.

Este panorama começou a mudar a partir da contribuição de Walter Kohn. Em 1964 Hohenberg e Kohn publicam o trabalho 'Inhomogeneous electron gas'¹⁸ no qual demonstram um teorema importante: a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma molécula determina, de forma unívoca, todas as propriedades do estado fundamental desta molécula. Ou seja, estes autores provaram a existência de uma teoria de Thomas-Fermi exata. Em um trabalho posterior, 'Self-consistent equations including exchange and correlation effects', Kohn e Sham deduzem as equações necessárias para calcular a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ utilizando procedimentos baseados no método variacional¹⁹. Esta metodologia recebe a denominação de Teoria do Funcional de Densidade (TFD). Cabe ressaltar que a viabilidade da TFD depende do conhecimento do funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ que expressa a energia total E do sistema em função de $\rho(\mathbf{r})$. Esta tarefa não é simples, pois não existe um formalismo exato que auxilie a construção deste funcional.

Desde a sua proposição, a TFD tem sido muito utilizada para estudar a estrutura eletrônica de sólidos²⁰. Recentemente, avanços consideráveis foram conseguidos na proposição de

funcionais adequados para a utilização da TFD no cálculo de propriedades moleculares²⁰⁻²². Entre os avanços, resalta-se o trabalho de Becke, Lee, Yang e Parr, cujo funcional conhecido como B3LYP tem proporcionado bons resultados para cálculos de química quântica²³⁻²⁶.

O grande impacto da TFD na química quântica está relacionado com o fato desta teoria produzir resultados superiores aos obtidos com o método de Hartree-Fock, a um custo computacional muito menor. Muito recentemente, a TFD foi implementada em vários programas computacionais de química quântica, entre estes, a versão 94 do programa Gaussian produzida pelo grupo do Prof. Pople²⁷. Destaca-se também a evolução de conceitos e metodologias para extrair da TFD grandes úteis para a interpretação de propriedades moleculares²¹. Estas novas facilidades computacionais, apoiadas por uma fundamentação teórica consistente, tem incentivado a utilização da TFD na investigação de propriedades eletrônicas de sistemas químicos poliatômicos. Exemplos incluem o estudo do sítio ativo de enzimas, reações em superfície, propriedades de catalisadores, propriedades eletrônicas de sólidos, polímeros, etc.^{20-23,28}. A Figura 6 ilustra a hidratação do íon NH_4^+ obtida com a TFD: a teoria é capaz de fornecer detalhes para processos químicos em fase solução. Esta extensão da química quântica a sistemas poliatômicos certamente pode ser considerada como uma segunda revolução na química teórica.

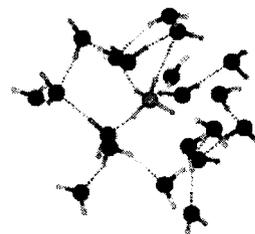


Figura 6. Hidratação do íon NH_4^+ por 20 moléculas de água, calculada com a Teoria do Funcional de Densidade. A teoria fornece informações sobre a estrutura e a energia de interação na camada de solvatação. Linhas tracejadas indicam a formação de ligações de hidrogênio²⁸.

Com estes desenvolvimentos para a química quântica, a Química reafirma-se como uma ciência exata, mas não pode mais ser considerada uma ciência de natureza unicamente experimental. Para a realização destas transformações, as contribuições de John A. Pople e Walter Kohn foram fundamentais e reconhecidas com a outorga deste Prêmio Nobel em Química.

REFERÊNCIAS

1. Sítios Internet www.nobel.se e www.kva.se.
2. 'Dos raios X aos Quarks', Emilio Segre, Ed. Universidade de Brasília 1980.
3. Heitler, W. e London, F.; *Z. f. Phys.* **1927**, *44*, 455.
4. Hylleras, E. A.; *Z. f. Phys.* **1928**, *48*, 469; **1929**, *54*, 347; **1930**, *65*, 209.
5. Cranston, J. A.; 'The Structure of Matter', Blackie and Son Ltda, Glasgow 1925.
6. Pauling, L.; 'The Chemical Bond', Cornell University Press 1939.
7. Coulson, C. C.; 'Valence', Oxford Press, Oxford 1953.
8. Szabo, A. e Ostlund, N. S.; 'Modern Quantum Chemistry', Dover Publications, Inc, Mineola, New York 1996.
9. Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89.
10. Fock, V.; *Z. f. Phys.* **1930**, *61*, 126.
11. Roothaan, C. C.; *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
12. Boys, S. F.; *Proc. Royal Soc. (London)* **1950**, *A200*, 542.
13. Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*:S129.

E: Um funcional é uma expressão matemática onde a variável independente é uma função.

14. Hehre, W. J.; Radon, L.; Schleyer, P. v.R.; Pople, J. A.; 'Ab Initio Molecular Orbital Theory', John Wiley & Sons, New York 1986.
15. Slater, J. C.; 'Quantum Theory of Molecules and Solids', vol. 4., McGraw-Hill Book Company, New York 1963.
16. Müller, A., 'Quantum Mechanics: A Physical World Picture', Pergamon Press, Oxford 1974.
17. Bunge, M.; 'Filosofia da la Fisica', Editorial Ariel, Barcelona 1978.
18. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
19. Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
20. 'Density Functional Methods in Chemistry', J. K. Labanowski e J. W. Andzelm, Editores, Spring Verlag, New York 1991.
21. Parr, R. G.; Yang, W., 'Density-functional theory of atoms and molecules', Oxford University Press, Oxford 1989.
22. Morgon, N. H.; Custódio, R.; *Quím. Nova* **1995**, *18*, 44.
23. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. ; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
24. Becke, A. D.; *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
25. Perdew, J. P.; Yang, W.; *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
26. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372; **1993**, *98*, 5648.
27. Sítios Internet hcc.keldysh.ru/fock/codes/index.htm e www.gaussian.com e www.wavefun.com
28. Wesolowski, T.; Warshel, A.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5183.
29. Paula Adriana da Silva, Luiz Carlos Gomide Freitas, trabalho de iniciação científica, em andamento, Departamento de Química, UFSCar,