

Prêmio Nobel de Química 1998

Walter Kohn & John A. Pople

Luiz Carlos Gomide Freitas

A seção “Atualidades em química” procura apresentar assuntos que mostrem como a química é uma ciência viva, seja com relação a novas descobertas, seja no que diz respeito à sempre necessária redefinição de conceitos. Este artigo faz uma breve análise da evolução das técnicas que permitiram a aplicação dos conceitos da mecânica quântica na investigação de sistemas químicos. São discutidas as contribuições de John A. Pople e Walter Kohn, ressaltando-se o papel desempenhado por estes pesquisadores no desenvolvimento de metodologias que modificaram a natureza da pesquisa química neste final de século.

► Prêmio Nobel, química quântica, métodos computacionais ◀

A Real Academia de Ciências da Suécia outorgou o Prêmio Nobel de Química de 1998 aos seguintes pesquisadores:

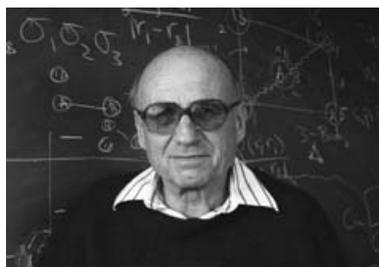
Walter Kohn (Universidade da Califórnia, Santa Barbara, Califórnia, EUA), por sua contribuição ao desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade.

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

História

Os fundamentos teóricos para a compreensão do comportamento de elétrons e núcleos em sistemas moleculares e da 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 de Química em 1998, é necessário retroceder no tempo e discutir os problemas iniciais 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,



Walter Kohn nasceu em Viena, Áustria, em 1923. Foi professor do Instituto de Tecnologia Carnegie, em Pittsburgh, EUA, de 1950 a 1960, e na Universidade da Califórnia em San Diego, de 1960 a 1979. Foi diretor do Instituto de Física Teórica da Universidade da Califórnia em Santa Barbara de 1979 a 1984, onde continua suas atividades.

juntamente com Erwin Schrödinger) emitiu esta opinião:

“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 apóiam em equações matemáticas muito complicadas para serem solúveis.”

Esta opinião de Dirac, que à primei-



John A. Pople nasceu em Burnham-on-Sea, Reino Unido, em 1925. Tornou-se PhD em matemática pela Universidade de Cambridge, Inglaterra, em 1951. Em 1964 ocupou a posição de professor de físico-química na Universidade Carnegie-Mellon, Pittsburgh, EUA. Desde 1986 ocupa a cadeira de professor de química na Northwestern University, em Evanston, Illinois, EUA.

ra vista pode parecer conservadora, tem sido motivo de reflexões e discussões na comunidade acadêmica. Para a química, essa afirmação possui uma tradução simples: as informações completas sobre as propriedades moleculares de um sistema podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger correspondente. Inicialmente, as dificuldades matemáticas apontadas por Dirac impedem que a mecânica quântica produza avanços quantitativos importantes para a química, à exceção talvez dos trabalhos de Hylleras em 1928-1930 sobre o átomo de hélio e de Heitler e London sobre a formação da molécula de H_2 (Hylleras, 1928, 1929, 1930; Heitler & London, 1927). O trabalho de Heitler e London tem um significado especial, pois confirma o modelo proposto por G.N. Lewis em 1916, que sugere a formação de ligação química pelo compartilhamento de elétrons entre

átomos. Entretanto, os avanços qualitativos obtidos são inúmeros e importantes, emergindo assim uma compreensão sofisticada da natureza da ligação química. Esses avanços iniciais, que culminam no surgimento de uma nova ciência, a química quântica, estão sintetizados em várias publicações, destacando-se o livro *The chemical bond*, escrito por Linus Pauling em 1939.

As primeiras tentativas para a resolução das equações da mecânica quântica para sistemas eletrônicos levam à proposição do Modelo das Partículas Independentes: nesse modelo, a equação de Schrödinger para um sistema contendo n elétrons é substituída por n equações acopladas, mas de uma única partícula. Para manter a integridade das interações que ocorrem no sistema, no modelo das partículas independentes cada partícula movimenta-se no campo médio gerado pela presença dos $n-1$ corpos restantes. Para exemplificar, vamos supor que o sistema investigado seja a molécula de água, que contém três núcleos e dez elétrons. Fixando-se a atenção no com-

portamento dos elétrons, obtêm-se então dez equações, uma para cada elétron, sendo que cada uma dessas equações contém a interação média do elétron correspondente com os outros nove elétrons e três núcleos do sistema. O termo orbital (atômico ou molecular) é criado para designar essa função de um elétron. A formulação matemática desse modelo é desenvolvida por D. Hartree e V. Fock no início da década de 30, sendo conhecida como método de Hartree-Fock, HF. Com o método HF obtém-se uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, uma função de onda escrita como um produto anti-simétrico de funções de um elétron, ou orbitais. Para resolver esse sistema de equações, propõe-se uma metodologia autoconsistente: inicia-se o processo com uma solução aproximada, conhecida como de ordem zero, que então gera uma segunda solução, de ordem um, e assim sucessivamente. Obtém-se a autoconsistência quando a solução de ordem $m+1$ é igual à de

As primeiras tentativas para a resolução das equações da mecânica quântica para sistemas eletrônicos levam à proposição do Modelo das Partículas Independentes

ordem m . Entretanto, mesmo com essas simplificações, as equações resultantes ainda são muito complexas para serem resolvidas e utilizadas rotineiramente na investigação de propriedades moleculares.

Duas contribuições importantes para a resolução desse problema aparecem no início da década 50:

- C.C. Roothaan sugere que a função de uma partícula, o orbital, seja expandida como uma combinação linear de funções-base (Roothaan, 1951). Para moléculas, essa proposta é o embrião da combinação linear de orbitais atômicos para formar o orbital molecular.

- Boys mostra que funções como a gaussiana possuem o comportamento matemático adequado para expandir as funções de uma partícula (Boys, 1950).

Com estas duas sugestões, a resolução do conjunto de n equações de um elétron obtidas com o método HF é transformada em álgebra de matrizes. Essa contribuição é muito importante, pois produz uma nova versão do problema, adequada para ser resolvida utilizando computadores.

Utilizando esse elenco de propostas e os recursos computacionais nascentes, grupos de pesquisa iniciam na década de 60 o desenvolvimento de programas computacionais para aplicar o método de Hartree-Fock no estudo de propriedades moleculares. Essa 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 con-

servadores, é então tratada como uma atividade fútil, incapaz de produzir resultados expressivos para a química. Nessa atmosfera sombria para a química quântica tem início a contribuição de John A. Pople: esse pesquisador vis-

lumbra que a sinergia entre facilidades computacionais e programas eficientes desempenharia um papel importante no desenvolvimento da pesquisa química. Inicia então um trabalho metódico e

... assim, a química quântica torna-se capaz de fornecer informações confiáveis sobre geometria molecular

consistente para construir o suporte necessário para que a química quântica produza resultados. Na década de 60, Pople e colaboradores distribuem o programa

computacional CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), um método semi-empírico no qual parte das operações matriciais são substituídas por informações calibradas para a reprodução de dados experimentais. Esse método é mundialmente utilizado, potencializando a importância da química quântica. As falhas detectadas nas informações obtidas com o programa CNDO são analisadas e mostram que, para obter qualidade química nos resultados, é necessário o desenvolvimento de metodologias *ab initio*, ou seja, nas quais o problema seja tratado sem recorrência a dados experimentais prévios. John A. Pople percebe que a utilidade de métodos computacionais para a pesquisa química está também condicionada à capacidade destes de produzir um grande elenco de informações. Gradativamente, são desenvolvidos algoritmos para extrair da função de onda dados úteis para a compreensão do comportamento de átomos e moléculas. A partir do reconhecimento de que uma geometria de equilíbrio corresponde a um ponto de mínimo na

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

superfície de energia do sistema, métodos sofisticados são desenvolvidos para a determinação precisa desses pontos de mínimo. Assim, a química quântica torna-se capaz de fornecer informações confiáveis sobre geometria molecu-

lar. Em seguida, desenvolvem-se também algoritmos que permitem localizar e caracterizar estados de transição em transformações químicas.

Para efetuar cálculos a partir de primeiros princípios, os desafios técnicos

são muitos: para resolver as equações para uma molécula, as matrizes resultantes possuem, em geral, de 10^5 a 10^9 elementos, sendo que parte desses elementos de matriz são 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 permitem simplificar várias etapas do problema. Na década de 70, Pople e colaboradores distribuem à comunidade interessada um programa computacional com várias facilidades. Essa versão do programa, conhecida como Gaussian-70, é amplamente utilizada para calcular propriedades moleculares. Capaz de produzir resultados em boa concordância qualitativa e quantitativa com dados experimentais, o programa conquista assim a confiança dos usuários.

Com a aplicação dessa metodologia, compreende-se também que, além da confiabilidade do programa computacional, é necessário estudar detalhadamente a relação de 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 periódica. A influência dos diferentes tipos de conjunto de base no resultado final é exaustivamente estudada, produzindo-se uma 'cultura em química quântica' adequada à transformação do formalismo teórico em uma ferramenta útil e confiável para a pesquisa química. Procurando melhorar a qualidade dos resultados obtidos, Pople e colaboradores incluem nos programas computacionais facilidades para a correção de erros intrínsecos ao método de Hartree-Fock. Este método, ao considerar a interação entre as partículas através de um campo médio, negligencia a correlação instantânea existente em um sistema de muitos corpos, introduzindo um erro da ordem de 1 a 2 por cento na energia total obtida. Essa diferença é conhecida como energia de correlação. Para obter superfícies de energia potencial com qualidade para a análise do mecanismo de reações químicas, mé-

todos conhecidos como pós-Hartree-Fock devem ser introduzidos para obter a energia de correlação. Pople e colaboradores desenvolvem programas computacionais com essas facilidades, notadamente com a introdução de correções para o efeito de muitos corpos, utilizando a teoria de Møller-Plesset (Hehre *et al.* 1986). Este desenvolvimento permite que superfícies de potencial sejam calculadas com erros inferiores a 2,0

kcal/mol: obtém-se assim uma resolução que possibilita a utilização da química quântica para estudar reações químicas! Em conjunto com o formalismo da mecânica estatística, os resultados obtidos com programas de química quântica podem fornecer dados confiáveis para a termoquímica, inclusive em situações não-acessíveis ao trabalho experimental. A Figura 1 apresenta uma superfície de potencial para uma reação química: a metodologia permite a localização de pontos de mínimo na superfície de potencial e mostra 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.

Com o desenvolvimento vertiginoso na arquitetura dos computadores a partir do final 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 mediante um elenco reduzido de operações no

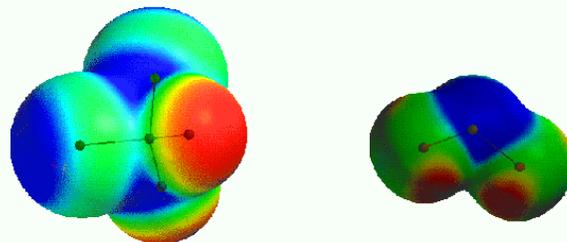


Figura 2: Densidade eletrônica para as moléculas de CF_2Cl_2 (direita) e O_3 (esquerda) calculada com programas de química quântica. A molécula de CF_2Cl_2 , sob a ação de raios ultravioleta, libera átomos de Cl que podem reagir com a molécula de O_3 . O mecanismo dessa reação pode ser investigado com métodos de química quântica (Nobel Foundation, online).

computador. A Figura 2 mostra a distribuição de densidade eletrônica nas moléculas de CF_2Cl_2 (freon) e O_3 (ozônio). A figura 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 que nem sempre podem ser detectados por métodos experimentais. Assim, esses desenvolvimentos modificam a rotina da pesquisa química: cálculos de química quântica são hoje essenciais em laboratórios acadêmicos e industriais.

Um caminho diferente foi trilhado por Walter Kohn. Para situar as diferenças é necessário também uma regressão aos primórdios da mecânica quântica. Uma alternativa simples para a equação de Schrödinger é proposta por H.L.

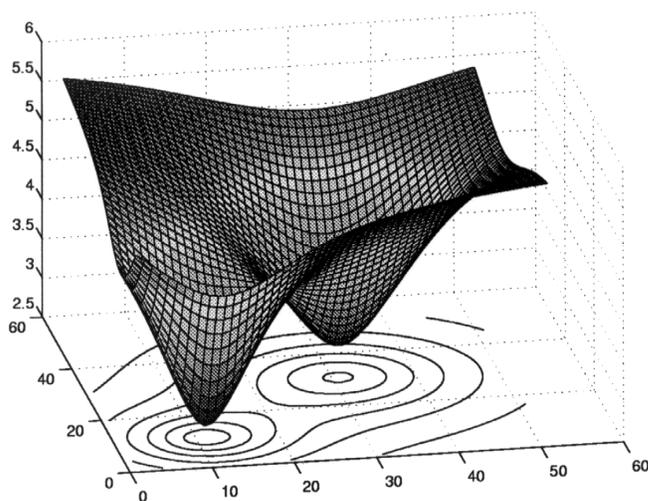


Figura 1: Superfície de potencial para uma reação química hipotética: a figura ilustra dois pontos de mínimo separados por uma barreira de energia, no topo da qual se encontra o estado de transição para o processo (Nobel Foundation, online).

Thomas e Enrico Fermi em 1927, conhecida como aproximação de Thomas-Fermi. Nesta aproximação, em vez da função de onda do sistema, considera-se a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Uma simplificação drástica e admirável: a equação para um sistema de n corpos, e portanto com $3n$ coordenadas independentes, é reduzida pela aproximação de Thomas-Fermi a um problema em apenas três dimensões. A energia total E do sistema é escrita com um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, $E[\rho(\mathbf{r})]$. No princípio, essa aproximação não é muito bem-sucedida, produzindo muito pouco impacto no desenvolvimento da química quântica. Metodologias originadas dessa aproximação, entre as quais cita-se o método $X\alpha$ desenvolvido por Slater e colaboradores (1963), não produzem impactos que justifiquem mudanças no caminho trilhado para a resolução da equação de Schrödinger diretamente. Esse panorama começou a mudar a partir da contribuição de Walter Kohn.

Em 1964, Hohenberg e Kohn demonstram um teorema importante: a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma molécula determina, de maneira unívoca, todas as propriedades do estado fundamental dessa molécula. Ou seja, esses autores provam a existência de uma teoria de Thomas-Fermi exata. Em um trabalho posterior, Kohn e Sham deduzem as equações necessárias para que a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ seja calculada utilizando procedimentos baseados no método variacional (Kohn & Sham, 1965). Essa metodologia recebe a denominação de Teoria do Funcional de Densidade (TFD). Porém, a viabilidade da TFD depende do conhecimento do funcional que expressa a energia total E do sistema, ou seja, $E[\rho(\mathbf{r})]$. Essa tarefa não é simples, mas avanços consideráveis foram obtidos e a TFD tem sido utilizada com sucesso no cálculo de propriedades moleculares (Labanowski & Andzelm, 1961; Morgon & Custódio, 1995). O grande impacto da TFD na química quântica está relacionado com o fato de essa teoria produzir resultados superiores aos obtidos com o método

A aproximação de Thomas-Fermi reduziu um sistema de n corpos, de $3n$ coordenadas independentes, a um problema em apenas 3 dimensões

de Hartree-Fock, a um custo computacional muito menor. Desde o início de sua proposição, a TFD tem sido aplicada para estudar sistemas multieletrônicos, com ênfase na estrutura eletrônica de sólidos. 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. Pople. Essas novas facilidades computacionais, apoiadas por uma fundamentação teórica consistente, têm incentivado a utilização da TFD na investigação de propriedades eletrônicas de sistemas químicos poliatômicos, incluindo o estudo do sítio ativo de enzimas, reações em superfície, propriedades eletrônicas de sólidos, polímeros, etc. (Labanowski & Andzelm, 1991; Morgon & Custódio, 1995). A Figura 3 ilustra a hidratação do íon NH_4^+ obtida com a TFD: a teoria fornece detalhes para processos químicos em fase

condensada. Essa extensão da química quântica a sistemas poliatômicos certamente pode ser considerada uma segunda revolução na química teórica.

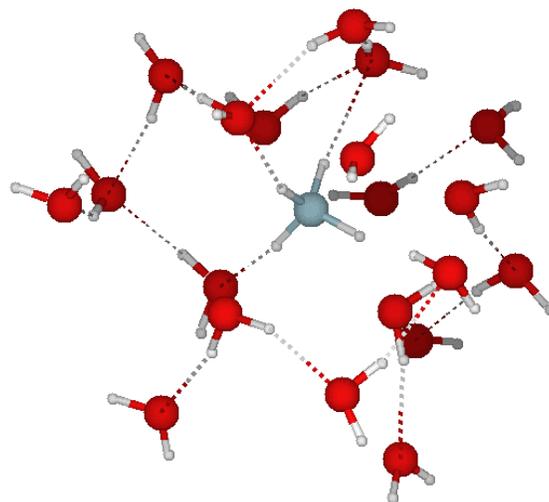


Figura 3: Hidratação do íon NH_4^+ por 20 moléculas de água, calculada com a Teoria do Funcional de Densidade. A teoria fornece informações sobre a estrutura e a energia de interação na camada de solvatação. Linhas tracejadas indicam a formação de ligações de hidrogênio (Silva & Gomide Freitas).

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

Luiz Carlos Gomide Freitas, bacharel em matemática pela Universidade de Brasília e doutor em química pelo Instituto de Química da USP, desenvolve pesquisas em química quântica e mecânica estatística. gomide@lqt.dq.ufscar.br

Referências bibliográficas

- BOYS, S.F. *Proc. Roy. Soc. Londres*: A200, 542, 1950.
 HEHRE, Warren J., RADON, Leo, SCHLEYER, Paul v.R., POPLÉ, John A. *Ab initio molecular orbital theory*. Nova York: John Wiley & Sons, 1986.
 HEITLER, W., LONDON, F. Z. *f. Phys.* v. 44, p. 455, 1927.
 HOHENBERG, P., KOHN, W. *Phys. Rev.* B 136, 864, 1964.
 HYLLEBRAS, E.A. Z. *f. Phys.* v. 48, p. 469, 1928; v. 54, p. 347, 1929; v. 65, p. 209, 1930.
 KOHN, W., SHAM, L.J. *Phys. Rev.* A 140, 1133, 1965.
 LABANOWSKI, J.K., ANDZELM, J.W. *Density functional methods in che-*

- mistry*. Nova York: Spring Verlag, 1991.
 MORGON, Nelson H., CUSTÓDIO, Rogério. *Química Nova*, v. 18, n. 1, p. 44, 1995.
 NOBEL FOUNDATION [online]. Disponível na Internet nos endereços: www.nobel.se; www.kva.se
 PAULING, Linus. *The chemical bond*. Cornell University Press, 1939.
 ROOTHAAN, C.C. *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69, 1951.
 SILVA, Paula A. da, GOMIDE FREITAS, Luiz C. Trabalho de iniciação científica, em andamento, Departamento de Química, UFSCar.
 SLATER, J. C. *Quantum theory of molecules and solids*. Nova York: McGraw-Hill, v. 4, 1963.