

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

SIMULAÇÃO DE REAÇÕES QUÍMICAS UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

por

Michelle Guimarães Salgueiro

Tese para obtenção do Título de  
Doutor em Engenharia

Porto Alegre, abril de 2008

# SIMULAÇÃO DE REAÇÕES QUÍMICAS UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

por

Michelle Guimarães Salgueiro

Mestre em Engenharia

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PROMEC, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rodolfo Silva Zabadal

Aprovada por:

Prof. Dr. Edson Abel dos Santos Chiaramonte

Prof. Dr. Flávio Tadeu Van der Laan

Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto

Prof. Dr. Vinícius Gadis Ribeiro

Prof. Dr. Flávio José Lorini  
Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 25 de abril de 2008.

Dedico este trabalho ao meu esposo Robson,  
a nossa filha Laura, a minha afilhada Emily,  
aos meus irmãos Luis, Milena e Juliane e  
aos meus pais Gomercindo e Maria.

Agradeço ao meu orientador Jorge Zabadal,  
que teve uma importante participação  
no desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

O trabalho proposto apresenta um novo método analítico para a resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo. Esse método é empregado na simulação de reações químicas envolvendo compostos orgânicos, a fim de estimar o impacto ambiental decorrente do lançamento de substâncias químicas em corpos hídricos. O método é baseado no emprego de transformações de Bäcklund, que fornecem soluções em forma fechada expressas como funções arbitrárias de argumentos conhecidos. Essa formulação proporciona uma redução significativa no tempo de processamento requerido para a obtenção de resultados numéricos, permitindo a simulação de sistemas químicos contendo até 200 átomos. Simulações simbólicas são apresentadas.

## ABSTRACT

This work presents a new analytical method for solving the time dependent Schrödinger equation. This method is employed to simulate chemical reactions involving organic compounds, in order to estimate environmental damages due to the disposal of chemicals in water bodies. The method is based on Bäcklund transformations, which supply closed form solutions as arbitrary functions of known arguments. This formulation provides a significant reduction on the time processing required to obtain numerical results, allowing to carry out the simulation of chemical systems containing up to 200 atoms. Symbolic simulations are reported.

## ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. DETERMINAÇÃO DE MECANISMOS E PRODUTOS UTILIZANDO REGRAS DA QUÍMICA ORGÂNICA – ASPECTOS TEÓRICOS .....	7
3. DETERMINAÇÃO DE MECANISMOS E PRODUTOS UTILIZANDO MODELOS QUÂNTICOS – ASPECTOS TEÓRICOS E OPERACIONAIS .....	11
4. FORMULAÇÕES LOCAIS .....	20
4.1 Formulação Baseada na Função de Onda .....	20
4.2 Formulação Baseada no Potencial de Interação .....	27
4.3 Linearização Baseada em Transformações de Bäcklund .....	32
4.3.1 Transformações de Bäcklund para o Primeiro Modelo Local .....	33
5. CONSTRUÇÃO DO MODELO NÃO-LOCAL .....	37
5.1 Resolução Modelo Não-local .....	41
5.2 Obtenção de Estimativas para as Constantes Presentes no Modelo .....	42
5.3 Correlacionando os Parâmetros Presentes no Modelo Não-local .....	43
6. RESULTADOS E CONCLUSÃO .....	47
6.1 Resultados Preliminares .....	47
6.2 Reações entre Compostos Orgânicos .....	51
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	58
Referências Bibliográficas .....	60
Bibliografia Consultada .....	62
Apêndice I – Soluções Variacionais – As Formulações LCAO-MO.....	65
Apêndice II – Algoritmos utilizados para Simular a Reação entre o Átomo de Potássio e o de Flúor e a Reação entre a Molécula de Benzeno e a de Etilamina .....	70

## LISTA DE SÍMBOLOS

$c_k$	Coeficientes LCAO-MO.....	[ ]
$e$	Carga do elétron .....	[eV]
$E$	Energia total do sistema .....	[J]
$\hbar$	Constante de Planck.....	[J.s]
$H$	Operador Hamiltoniano.....	[ ]
$m$	Massa do elétron.....	[Kg]
$N$	Número total de átomos da molécula.....	[ ]
$V$	Potencial total .....	[V]
$\phi_k$	Funções de base utilizadas para expandir a função de onda.....	[ ]
$\psi$	Função de onda.....	[ ]



## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.	TÍTULO	Pág.
2.1	Estruturas de ressonância do benzeno .....	8
6.1	Isolinhas do Potencial para o sistema KF (t = 0) .....	48
6.2	Isolinhas do Potencial para o sistema KF (t = 20 uat) .....	48
6.3	Isolinhas do Potencial para o sistema KF (t = 40 uat) .....	49
6.4	Isolinhas do Potencial para o sistema KF (t = 60 uat) .....	49
6.5	Isolinhas do Potencial para o sistema KF (t = 80 uat) .....	50
6.6	Isolinhas do Potencial para o sistema KF (t = 100 uat) .....	50
6.7	Modelo esquemático para a molécula de etilamina .....	52
6.8	Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina (t = 0) .....	52
6.9	Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina (t = 20 uat) .....	53
6.10	Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina (t = 40 uat) .....	53
6.11	Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina (t = 60 uat) .....	54
6.12	Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina (t = 80 uat) .....	54
6.13	Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina (t = 100 uat) .....	55

## 1. INTRODUÇÃO

A simulação de reações químicas consiste na previsão de mecanismos, compostos intermediários e produtos de reação, uma vez conhecidos os reagentes, os catalisadores e as condições às quais está sujeito o meio reativo (temperatura e pressão).

A simulação de reações encontra aplicações em diversas áreas tecnológicas, tais como na determinação de rotas economicamente viáveis para a síntese de fármacos, dopagem de materiais visando a alteração de propriedades elétricas ou estruturais, catalisadores para polimerização e reagentes para diversos processos em química fina.

Na área ambiental em particular, a principal aplicação da simulação de reações consiste na estimação do impacto ambiental decorrente do lançamento de substâncias químicas na atmosfera e em meio aquático, especialmente no que diz respeito ao potencial cancerígeno e mutagênico desses efluentes.

A fim de avaliar o potencial cancerígeno e mutagênico destes compostos, torna-se necessário verificar se estes são capazes de formar complexos de adição eletrofílica com moléculas presentes nas células dos organismos que compõem o ecossistema aquático. Esses complexos foram identificados como os precursores da formação de carcinomas em diversos tecidos vivos, em pesquisas realizadas ao longo dos últimos 60 anos [Daudel, 1959].

Nessa área específica, as principais reações de interesse envolvem efluentes industriais e as bases nitrogenadas presentes no DNA e nos RNAs, substratos que controlam, respectivamente, a divisão celular e atividades relativas à síntese de proteínas.

Assim, do ponto de vista da engenharia ambiental, a principal aplicação da simulação molecular consiste em estimar os prováveis mecanismos e produtos de reação entre efluentes e as biomoléculas presentes nas células dos organismos vivos.

A previsão de mecanismos e produtos de reação segue basicamente duas estratégias bastante distintas. A primeira, essencialmente qualitativa, consiste no emprego de regras empíricas e semi-empíricas oriundas da química clássica, enquanto a segunda, de natureza quantitativa, é baseada no uso de modelos quânticos.

As regras oriundas da química clássica fornecem resultados virtualmente imediatos quanto à previsão de mecanismos, compostos intermediários e produtos de reação. Entretanto, esses resultados se revelam frequentemente incompatíveis com dados experimentais disponíveis, além de apresentar ambigüidades que muitas vezes resultam em uma análise inconclusiva. Além disso, essas previsões são efetuadas por especialistas em química orgânica, uma vez que não existem sistemas computacionais disponíveis no mercado que tenham sido desenvolvidos para

essa finalidade específica. Ocorre que as próprias opiniões dos especialistas quanto aos prováveis mecanismos e produtos de uma determinada reação frequentemente divergem entre si, pelo fato de serem tomados como base argumentos puramente qualitativos. As razões pelas quais isto ocorre são elucidadas no capítulo 2.

Apesar das dificuldades mencionadas, a previsão de mecanismos e produtos de reação ainda é efetuada com base nas informações fornecidas pela química clássica, devido a alguns inconvenientes de natureza operacional inerentes aos métodos baseados no uso de modelos quânticos.

O emprego de modelos quânticos fornece, em geral, excelentes resultados no que diz respeito a propriedades moleculares, utilizadas no cálculo de grandezas termodinâmicas. Embora esses modelos tenham se mostrado confiáveis nesse aspecto, requerem um esforço computacional ainda incompatível com o desempenho dos computadores hoje disponíveis, quando utilizados para resolver problemas transientes.

A fim de estimar os compostos intermediários e os produtos finais de reações químicas, é necessário efetuar o cálculo da função densidade eletrônica e de sua respectiva evolução temporal. A evolução temporal da função densidade eletrônica, cuja obtenção constitui a etapa crítica quanto ao tempo de processamento, fornece informações cruciais sobre os mecanismos e produtos de reação, indicando a formação de novas ligações, o rompimento de ligações previamente existentes e as respectivas mudanças de ordem eventualmente sofridas por essas ligações ao longo do processo.

Ocorre que os poucos sistemas de simulação comerciais concebidos especificamente para essa aplicação também resultam computacionalmente onerosos, embora baseados em formulações variacionais que fornecem soluções aproximadas, implementadas com o intuito de viabilizar seu emprego em microcomputadores. Isto ocorre porque a densidade eletrônica é calculada a partir da função de onda correspondente a cada elétron presente no sistema reativo, o que torna o processo de simulação inviável até mesmo para moléculas contendo pouco mais de dez átomos. Esse tópico será discutido em maior detalhe no capítulo 3.

Apesar de ambas as estratégias mencionadas apresentarem inconvenientes particulares quando utilizadas de forma isolada, a formulação de um modelo quantitativo que utilize informações oriundas da química clássica e dos modelos quânticos pode resultar em um sistema de simulação que reúna as vantagens de cada um deles, isto é, o tempo de processamento reduzido e a concordância com os dados experimentais.

Embora desde a década de 1950 tenham sido desenvolvidos estudos visando estabelecer uma interface entre as duas abordagens apresentadas, especificamente em uma área denominada

química quântica [Daudel, 1959, Pullmann, 1963, Pillar, 1968, Zimmermann, 1975], os avanços obtidos nessa área tem sido direcionados especificamente para a análise de problemas em regime estacionário.

Em particular, a chamada Teoria Qualitativa do Orbital Molecular (QMOT) [Lowe, 1978], baseada em análise energética e configuracional das moléculas, fornece algumas regras complementares quanto à possibilidade de ocorrência de reações químicas. Infelizmente, essas regras tem sido utilizadas com sucesso apenas para estabelecer condições para as quais determinadas reações não ocorrem devido a limitações de natureza energética.

De maneira geral, as abordagens quantitativas desenvolvidas nessa área têm apresentado essencialmente a mesma limitação: os modelos aproximados, cujo tempo de processamento resulta suficientemente reduzido para viabilizar sua execução em computadores de pequeno porte, tem sido utilizados com sucesso apenas na resolução de problemas em regime estacionário, que fornecem como resultado propriedades moleculares de compostos isolados. Essas abordagens não permitem efetuar previsões sobre o comportamento de dois ou mais compostos quando formam uma mistura reativa.

Quanto a problemas de dinâmica molecular as formulações usualmente empregadas para simular processos reativos são baseadas nos métodos DFT (Density Function Theory). Dentre estes métodos o algoritmo mais eficiente do ponto de vista do tempo de processamento é denominado Método Híbrido de Car-Parrinello [Hutter e Curioni, 2005; Morrone e Car, 2007], uma formulação variacional na qual o lagrangiano que descreve a dinâmica do sistema considera simultaneamente o rearranjo da nuvem eletrônica e o deslocamento dos núcleos dos átomos correspondentes. Essa característica peculiar do método, embora promova uma redução significativa no tempo de processamento requerido para o cálculo da evolução temporal da função densidade eletrônica em relação aos demais métodos variacionais, ainda produz resultados em uma escala de tempo incompatível com a capacidade de processamento dos computadores pessoais disponíveis no mercado. A título de exemplo a simulação de sistemas químicos contendo cerca de 1000 átomos demanda aproximadamente uma semana de processamento para simular  $10^{-12}$  segundos de reação, utilizando um cluster contendo 1232 CPUs Power4 - 1.3 GHz [Hutter e Curioni, 2005]. É importante observar que o cluster mencionado possui uma velocidade de processamento de 5.2 teraflop por segundo. Além disso, a escala de tempo típica para que ocorra o rompimento ou a formação de ligações químicas durante o processo reativo é de cerca de  $10^{-9}$  segundos. Assim, o tempo total de processamento requerido para simular o processo reativo completo, isto é, até a formação dos produtos, resulta cerca de mil vezes maior para a mesma formulação. Recentemente um novo método baseado na

integral de caminho de Feynman, que também utiliza o algoritmo de Car-Parrinello, foi utilizado com sucesso na simulação de modificações estruturais da molécula de água, processo que exigiu cerca de cinco horas de simulação em um computador pessoal [Morrone e Car, 2007].

Em resumo, as reações químicas constituem um fenômeno tipicamente transiente, para o qual existem poucos sistemas de simulação disponíveis no mercado. Esses sistemas possuem ainda custo bastante elevado, e não são capazes de fornecer resultados em tempo hábil quanto à estrutura dos compostos intermediários e produtos de reação, mesmo para sistemas reativos contendo um número bastante reduzido de átomos. É importante ressaltar que os sistemas químicos que constituem o objeto de estudo da simulação de reações químicas envolvem, via de regra, dezenas de átomos.

O trabalho proposto consiste na elaboração de um sistema de simulação baseado em uma solução analítica para um modelo não-linear que deriva da equação de Schrödinger dependente do tempo, e descreve o potencial de interação entre os átomos presentes no sistema reativo. A solução é obtida utilizando mudanças de variáveis que convertem esse modelo não-linear em uma equação diferencial linear puramente difusiva. A conversão do modelo não-linear em uma equação puramente difusiva é efetuada utilizando transformações de Bäcklund, que consiste na aplicação de funções ou operadores sobre a solução de uma determinada equação diferencial, com a finalidade de convertê-la em uma solução de outra equação diferencial de maior interesse prático.

Uma das principais vantagens decorrentes do emprego de transformações de Bäcklund reside na estrutura das soluções obtidas. Uma vez que se torna possível transformar soluções de uma determinada equação auxiliar em soluções de uma equação alvo de maior complexidade, e que esse processo pode ser aplicado de forma recorrente, é usual tomar como ponto de partida uma equação para a qual sejam conhecidas soluções expressas em termos de funções arbitrárias de argumentos conhecidos. Essa escolha evita a obtenção de soluções para a equação alvo expressas como séries infinitas, proporcionando uma redução significativa no tempo de processamento do código computacional resultante da implementação dessas soluções.

No trabalho proposto são apresentadas duas formulações analíticas que produzem soluções em forma fechada para modelos baseados na equação de Schrödinger dependente do tempo. Na primeira formulação o potencial de interação é eliminado através de um artifício, de modo que a função de onda representa a única função incógnita do modelo obtido. Na segunda, a função de onda é eliminada utilizando modelos simplificados de física quântica, de modo que o potencial de interação representa a solução do problema. Essa abordagem tem como objetivo

evitar o emprego de processos iterativos, comumente utilizados na resolução de equações diferenciais nas quais figuram ambas as funções.

Dado o caráter analítico de ambas as soluções, que resultam em expressões bastante compactas, ambos os sistemas de simulação resultantes apresentam tempo de processamento bastante reduzido, de modo que a escolha de uma das soluções para implementação no sistema em sua forma definitiva depende de alguns detalhes adicionais relativos ao desempenho computacional ou a eventuais limitações de ordem prática. Será demonstrado ao longo do trabalho, que a formulação baseada no potencial de interação apresenta vantagens que justificam sua implementação na versão final do código computacional desenvolvido.

O trabalho é sumarizado da seguinte forma: no capítulo 2 e 3 são apresentadas, respectivamente, as limitações das abordagens baseadas exclusivamente nas regras oriundas da química orgânica e no uso de modelos quânticos de forma isolada. O capítulo 4 apresenta modelos locais baseados na equação de Schrödinger, nos quais figuram exclusivamente a função de onda ou o potencial de interação. No capítulo 5 é construído um modelo não local a partir de um dos modelos locais, baseado exclusivamente no potencial de interação, cuja resolução é efetuada utilizando transformações de Bäcklund. O capítulo 6 mostra os resultados obtidos a partir do emprego da formulação baseada no potencial e apresenta as conclusões obtidas. Finalmente, o capítulo 7 sumariza as vantagens e inconvenientes decorrentes do emprego da formulação proposta, apresentando sugestões para trabalhos futuros.

Recomenda-se ao leitor já familiarizado com a química orgânica, com modelos quânticos e métodos utilizados na obtenção de propriedades moleculares, que proceda diretamente à leitura do capítulo 4. Caso venham a surgir dúvidas conceituais sobre as formulações apresentadas, sobre as premissas nas quais se baseiam ou mesmo em virtude das diferenças existentes entre a abordagem proposta e o tratamento usualmente empregado na formulação e na resolução de problemas dessa natureza, é aconselhável a leitura dos capítulos 2 e 3 a título de consulta.

Embora o foco principal do trabalho proposto esteja justamente na formulação do modelo e no método empregado na sua resolução, há uma série de etapas ao longo do seu desenvolvimento que diferem significativamente daquelas que compõem os processos comumente empregados no cálculo de propriedades moleculares, tais como os métodos baseados nas formulações LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals [Pillar, 1968]), na função densidade eletrônica e em modelos relativistas [Zimmermann (1975), Bjorken (1964)].

Em face dessas diferenças, foram redigidos os capítulos 2 e 3, visando esclarecer em maior detalhe os motivos que conduziram a essa formulação específica. Caso essas justificativas

fossem apresentadas ao longo do desenvolvimento da formulação, a linha principal de raciocínio sofreria um número excessivo de interrupções, o que prejudicaria consideravelmente a clareza de exposição do tópico. Além disso, essas inserções produziriam um texto que resultaria mais extenso do que o necessário, uma vez que os capítulos 2 e 3 não apresentam uma mera revisão de conteúdos, mas uma análise crítica das abordagens usualmente empregadas em química orgânica e na química quântica, temas que não são de forma alguma triviais.

Como recomendação final, caso seja necessário proceder à leitura dos capítulos 2 e 3, esta deve ser efetuada tendo em vista a consistência lógica entre os argumentos apresentados, e não o fato de um determinado conceito ser mais consagrado ou parecer mais familiar, e portanto passível de aceitação em uma análise preliminar. É importante chamar a atenção para o fato de existirem diversos modelos e conceitos em química que, apesar de bastante verossímeis, não apenas apresentam inconsistências, mas também são incompatíveis com dados experimentais. Convém recordar que esses modelos e conceitos continuam presentes na literatura apenas pelo fato de serem intuitivamente acessíveis, e portanto mais convenientes quando o tema é abordado de forma superficial, especialmente em situações nas quais não existe a necessidade de reproduzir resultados experimentais.

## 2. DETERMINAÇÃO DE MECANISMOS E PRODUTOS UTILIZANDO REGRAS DA QUÍMICA ORGÂNICA – ASPECTOS TEÓRICOS

Em química orgânica, a previsão de mecanismos e produtos é baseada na análise da interação entre grupos funcionais, que correspondem a modelos locais de interação, e de três efeitos não-locais, que segundo os textos clássicos permitem estimar os compostos intermediários, também chamados complexos ativados, e os produtos finais de uma reação: o efeito indutivo, o efeito mesomérico e o impedimento espacial.

O efeito indutivo consiste na interação entre as nuvens eletrônicas de moléculas que se encontram próximas umas das outras. Essa interação provoca o rearranjo das nuvens, isto é, alterações na função densidade eletrônica, que podem eventualmente ativar ou desativar sítios de reação para a adição ou a substituição de grupos.

O efeito mesomérico ou ressonância é resultado da evolução periódica da função de onda ao longo do tempo, para um sistema não reativo. Essa evolução periódica produz as chamadas estruturas de ressonância (ou estruturas canônicas) de uma molécula isolada, nas quais as insaturações surgem em diferentes posições espaciais. A figura 2.1 mostra as estruturas de ressonância para a molécula de benzeno, nas quais as ligas duplas se situam em diferentes posições na cadeia cíclica.

O impedimento espacial, também chamado efeito estérico, consiste na inibição da entrada de determinados grupos por não haver espaço físico suficiente. Embora esse efeito se torne evidente em muitos casos envolvendo grupos bastante extensos, para grupos de menor volume deve ser considerada a repulsão eletrostática entre as respectivas nuvens eletrônicas, a fim de verificar se sua entrada será realmente inibida pela configuração local formada pelos átomos situados junto ao suposto sítio de reação.

Embora alguns textos de química orgânica possam induzir à falsa concepção de que o impedimento espacial é causado exclusivamente pela obstrução da passagem de um grupo por entre átomos de uma determinada molécula, convém recordar que a eletrosfera ocupa a maior parte do volume total de um átomo, de modo que as interações de repulsão entre nuvens podem ocorrer de forma diferente entre os mesmos átomos, dependendo das moléculas às quais pertencem. Isto significa que um grupo pode transpor com maior facilidade um espaço “vazio” em determinada molécula do que em outra, ainda que esse espaço seja circundado pelo mesmo arranjo de átomos em ambas as moléculas consideradas. Basta, para tanto, que os valores numéricos das densidades eletrônicas junto aos átomos que circundam o referido espaço sejam diferentes para cada molécula.



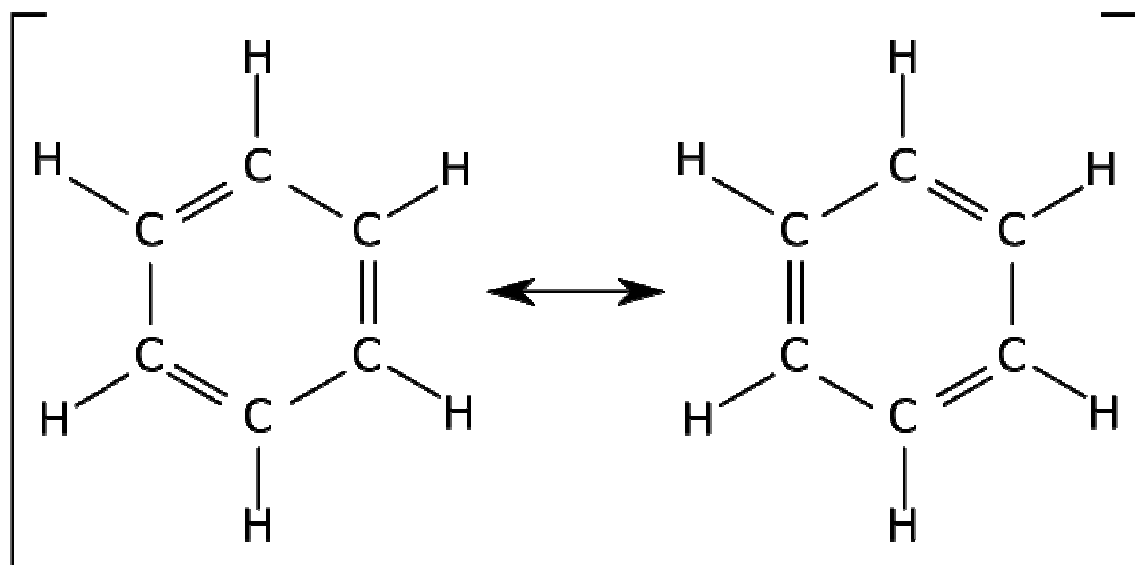


Figura 2.1 Estruturas de ressonância do benzeno

Para que a densidade eletrônica seja diferente para uma mesma configuração local em duas moléculas, basta que essa configuração local possua ligantes diferentes. Em outras palavras, átomos relativamente distantes de um determinado sítio de reação podem interferir consideravelmente na reatividade dos átomos situados nessa região.

Ocorre que esses efeitos não-locais não são considerados de forma adequada na previsão do comportamento do sistema químico, quando são utilizadas regras oriundas da Química Orgânica para esse fim.

Neste ponto, o leitor poderia argumentar que até mesmo algumas formulações baseadas em modelos quânticos, tais como o método de contribuição de grupos, utilizam exclusivamente modelos locais. É importante recordar, entretanto, que métodos baseados nessas formulações, tais como UNIFAC e UNIQUAC [Reid, 1987], são utilizados apenas para aplicações em regime estacionário, isto é, somente para o cálculo de propriedades moleculares, e não para a previsão de mecanismos e produtos de reação, aplicação para a qual é exigido o emprego de modelos transientes.

Havendo sido descritos os três efeitos que segundo a química orgânica determinam os mecanismos e produtos de reação, surgem algumas questões básicas que colocam em dúvida a capacidade de previsão de modelos qualitativos baseados na análise desses efeitos.

I- Esses efeitos não podem ocorrer de forma isolada em grande parte das reações orgânicas.

Considerando que o impedimento espacial e o efeito indutivo constituem fenômenos da mesma natureza, ou seja, efeitos provocados pela interação entre nuvens eletrônicas, a aproximação de duas moléculas deve provocar rearranjos que afetam não apenas a repulsão eletrostática resultante, mas também as respectivas estruturas de ressonância. Por esse motivo foi mencionado anteriormente que os efeitos não-locais não são considerados de forma adequada na previsão do comportamento do sistema químico quando são empregadas regras da química orgânica.

Dessa forma, avaliar a possibilidade de impedimento espacial relativa à entrada de grupos em uma determinada molécula só se torna possível em situações nas quais o grupo a adicionar ou substituir ocupa um volume visivelmente incompatível com o espaço vazio existente na molécula, além de não existir qualquer indício de mudança de conformação por parte da molécula receptora, devido a alterações não-locais das interações eletrostáticas provocadas pelo efeito indutivo.

II- Ainda que os efeitos pudessem ser analisados individualmente, não seria possível identificar qual dentre eles predominaria em uma determinada reação.

Em primeiro lugar, não faria sentido afirmar que realmente poderia haver predominância de um efeito sobre outro, uma vez que esses efeitos interagem entre si. Mesmo que não existisse tal interação, deveria haver uma forma confiável de quantificar a intensidade desses efeitos, para fins de comparação.

Em segundo lugar, ainda que houvesse índices que pudessem realmente traduzir quantitativamente a intensidade dos efeitos, de que forma esses índices deveriam ser comparados, a não ser através de correlações empíricas, a fim de estabelecer a predominância de um deles sobre o mecanismo de reação?

III- Não é possível descrever a dinâmica resultante da interação entre esses efeitos utilizando apenas argumentos ou modelos qualitativos.

Retornando ao argumento exposto na primeira questão, como seria possível determinar as estruturas de ressonância de uma molécula que sofre e exerce simultaneamente efeito indutivo sobre outra?

Além disso, levando em consideração que não existem, a rigor, ligações simples, duplas e triplas, mas distribuições eletrônicas que produzem ligações de ordem fracionária, torna-se difícil avaliar até que ponto é possível confiar em análises qualitativas baseadas em representações planas das moléculas, nas quais não apenas a ordem de ligação é truncada a valores inteiros, mas também as ligações são implicitamente consideradas interações locais, cuja extensão é presumidamente limitada à região compreendida entre um par de átomos que supostamente são seus únicos participantes.

Em face das questões mencionadas, é razoável supor que o conjunto de regras oriundas da química orgânica deve ser complementado com informações adicionais de cunho quantitativo. Essas informações seriam necessárias mesmo em relação à questão do suposto caráter local das ligações.

Neste ponto, essa questão poderia aparentemente ser refutada pelo leitor familiarizado com a química. Levando em consideração o fato de que os conceitos de ligação sigma (local) e pi (distribuída) são amplamente difundidos, pode-se afirmar que as fórmulas estruturais planas não induzem ao erro de supor que todas as ligações são interações locais. Entretanto, surgiria a seguinte questão adicional: como determinar o alcance das ligações utilizando argumentos puramente qualitativos? O fato de existirem os conceitos de ligação sigma e pi simplesmente refuta a validade das representações moleculares planas, e portanto indica que estas não podem ser utilizadas para fins de análise do comportamento dinâmico do sistema molecular. Entretanto, esses conceitos não fornecem informação alguma sobre o alcance e a intensidade das interações. Essas informações são cruciais para estimar os possíveis mecanismos e produtos de reação, e podem ser obtidas utilizando modelos quânticos.

### 3. DETERMINAÇÃO DE MECANISMOS E PRODUTOS UTILIZANDO MODELOS QUÂNTICOS – ASPECTOS TEÓRICOS E OPERACIONAIS

Os sistemas empregados em simulação molecular são usualmente baseados na equação de Schrödinger, havendo também sistemas que utilizam modelos relativistas baseados na equação de Dirac, e em modelos de Teoria Quântica de Campos, que empregam indiretamente as equações de Maxwell [Bjorken, 1964, Gross, 1993]. Para aplicações em Química, o roteiro geral empregado por sistemas dessa natureza é composto de três etapas básicas:

- 1 - cálculo da função de onda para o tempo  $t=0$ , através da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo;
- 2 - obtenção da evolução temporal função de onda, através da resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo, utilizando como condição inicial a função de onda calculada na etapa anterior;
- 3 - cálculo da função densidade eletrônica, definida como o produto da função de onda por seu respectivo complexo conjugado.

Os sistemas disponíveis no mercado utilizam uma formulação variacional na qual a função de onda é expressa usualmente como uma combinação linear de funções que representam os orbitais atômicos  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  e  $g$ , sendo também usual empregar combinações lineares de funções do tipo gaussianas ou exponenciais de outros argumentos, tais como as chamadas funções de Slater [Lowe, 1978].

Essa formulação, denominada LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals [Pillar, 1968]) produz códigos computacionalmente onerosos, tanto do ponto de vista do tempo de processamento quanto à quantidade de memória requerida para o cálculo da função de onda total que descreve o sistema químico de interesse. Isso ocorre até mesmo quando esses códigos são utilizados para simular sistemas moleculares contendo poucos átomos.

Ocorre que o número de funções utilizadas nas formulações LCAO-MO é igual ao número total de elétrons presentes no sistema químico em estudo, de modo que o cálculo dos coeficientes da combinação linear requer uma quantidade relativamente elevada de operações com ponto flutuante (ver apêndice A).

Além disso, uma vez determinados os coeficientes da combinação linear correspondente ao estado inicial do sistema para cada nível de energia, torna-se necessário simular a evolução temporal dessas funções de onda, a fim de avaliar a evolução da função densidade eletrônica ao longo do tempo. Para tanto, é usual substituir os coeficientes da combinação linear por funções do tempo, cujos valores iniciais correspondem aos próprios coeficientes calculados através da formulação LCAO-MO.

Essa versão transiente da formulação LCAO-MO apresenta alguns inconvenientes adicionais, não apenas quanto ao aspecto computacional, mas também do ponto de vista conceitual, que a exemplo do processo baseado nas regras da Química Orgânica, lançam dúvidas sobre a viabilidade da aplicação desses sistemas na simulação de reações químicas. Algumas questões importantes referentes ao emprego de sistemas de simulação baseados nas formulações LCAO-MO são apresentadas a seguir.

I- Como atualizar o potencial de campo autoconsistente ao longo do processo reativo?

Embora os coeficientes da combinação linear possam ser considerados funções incógnitas do tempo, como se processa a evolução temporal do potencial de interação? Não se pode simplesmente prescrever a forma da dependência temporal do potencial de interação a fim de obter essas funções, uma vez que o potencial é justamente outra função incógnita no problema. Dessa forma, seria necessário avançar a passos relativamente pequenos no tempo, aplicando o método iterativo de Hartree [Eisberg, 1986] a cada passo, e resolvendo um sistema contendo centenas de equações diferenciais ordinárias, a fim de avaliar a evolução temporal dos coeficientes da combinação linear que define a forma da função de onda. Esse procedimento resultaria extremamente oneroso do ponto de vista computacional.

II- Uma vez que o potencial de campo autoconsistente depende da própria função de onda, devido à influência da nuvem eletrônica nas interações, a equação de Schrödinger constitui, em última análise, uma e.d.p. não-linear, e portanto não pode ser tratada como um problema de autovalores e autofunções.

Uma equação não-linear não pode sofrer o processo de separação de variáveis, que resulta na obtenção da equação de Schrödinger independente do tempo, e portanto em um problema de autovalores e autofunções. Embora as formulações LCAO-MO sejam variacionais, e portanto não tenham o objetivo de fornecer soluções exatas para essa equação, o ponto central

da questão não é realmente o fato dessa formulação fornecer aproximações, mas a própria estrutura dessas funções. As funções de onda produzidas por essas formulações constituem combinações lineares cujos coeficientes dependem do nível de energia considerado, isto é, do autovalor correspondente.

Em processos químicos, os níveis de energia variam ao longo do tempo, devido ao efeito Zeeman induzido pela presença de átomos vizinhos. Esse efeito consiste no desdobramento de níveis de energia que os átomos sofrem quando expostos a campos magnéticos [Eisberg, 1986].

A fim de levar em consideração a mudança dos níveis de energia ao longo do processo, é preciso fazer com que os coeficientes dessas combinações lineares também variem, isto é, os coeficientes devem também resultar funções do tempo. Entretanto, devido ao argumento exposto no primeiro item, não se torna possível prescrever a evolução temporal do potencial de interação a fim de resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo, com o objetivo de avaliar a evolução temporal da função de onda.

Além disso, ainda que a equação fosse linear, é evidente que para qualquer processo reativo o potencial varia no tempo, de modo que também não faz sentido efetuar o processo de separação de variáveis, nem mesmo para calcular o espectro inicial dos autovalores. Esse procedimento apenas possibilitaria a obtenção de uma aproximação para o estado inicial do sistema, o que na melhor das hipóteses poderia fornecer algumas das estruturas de ressonância das moléculas em estudo, quando tomadas isoladamente.

III- A maior parcela do tempo de processamento requerido por esses sistemas é empregada para calcular autovalores e autofunções associados a elétrons correspondentes a baixos níveis de energia, que usualmente não participam do processo reativo.

Para estimar as possíveis estruturas dos complexos ativados que venham a ser formados a partir dos respectivos reagentes e catalisadores, não se faz necessário calcular com elevado grau de exatidão os valores numéricos das energias permitidas para o estado inicial do sistema. Basta estimar os últimos níveis e calcular as respectivas funções de onda.

É importante observar que, quanto maior o número total de elétrons do sistema químico em estudo, menores as lacunas entre os últimos níveis de energia permitidos, e portanto mais se assemelham as configurações das respectivas funções densidade eletrônica, calculadas diretamente a partir das funções de onda.

Levando em consideração que o objetivo final do emprego de modelos quantitativos consiste em identificar a formação, a cisão e a mudança de intensidade das ligações ao longo do

tempo, e que para tanto basta visualizar a evolução temporal das iso-superfícies de densidade eletrônica ou do potencial de interação relativo aos elétrons que supostamente participam das ligações químicas, não se torna necessário calcular com grande exatidão todos os níveis de energia permitidos e as respectivas funções de onda para o sistema multipartícula em estudo, mas apenas obter esboços da função densidade eletrônica para os últimos níveis de energia a cada instante de tempo considerado. Caso os valores estimados para os últimos níveis de energia não sejam calculados com grande exatidão, basta que suas ordens de grandeza estejam corretas para que a configuração da nuvem eletrônica seja semelhante àquela obtida a partir dos respectivos valores exatos.

Isto ocorre porque, para sistemas contendo elevado número de elétrons, os últimos níveis de energia se encontram em uma região na qual as respectivas lacunas são extremamente reduzidas. Como consequência, o valor exato da energia permitida resultará automaticamente próximo ao valor estimado, e as configurações das respectivas nuvens eletrônicas resultarão muito semelhantes.

Nessa abordagem proposta, a exatidão no cálculo dos níveis de energia não constitui uma característica fundamental no processo de simulação de reações químicas, uma vez que para identificar a formação e a ruptura das ligações químicas envolvidas no processo reativo, basta efetuar uma simples inspeção visual sobre o mapa de isolinhas de densidade eletrônica ou do potencial de interação correspondente aos elétrons desemparelhados que ocupam os níveis mais elevados de energia. São essas as informações realmente necessárias para delinear os mecanismos de reação e os respectivos produtos formados, estabelecendo inclusive a estrutura detalhada dos complexos ativados correspondentes.

Neste ponto, os leitores especializados nas formulações LCAO-MO, e em particular com formulações nas quais são utilizadas combinações lineares de funções que representam orbitais híbridos e não usualmente orientados, tais como o método de Hückel estendido [Zimmermann, 1975], poderiam levantar a seguinte questão: o emprego de funções de onda que representam elétrons em níveis de energia inferiores pode vir a ser bastante útil no cálculo da função de onda total, uma vez que não se pode garantir de antemão que esses elétrons não participariam efetivamente do processo reativo.

A fim de corroborar o argumento, poderiam inclusive ser citados os próprios orbitais híbridos, em particular o caso do orbital  $sp^3$ , usualmente empregado para descrever as nuvens eletrônicas dos átomos de carbono pertencentes a cadeias alifáticas saturadas, que constituem exemplos de uso muito freqüente em química orgânica. A hibridização, portanto, leva a questionar a divisão dos átomos, para fins de simulação, em uma nuvem eletrônica ativa,

formada pelos elétrons desemparelhados de maior energia, e por um cerne inerte constituído pelo núcleo e pelos elétrons correspondentes a níveis inferiores de energia.

Embora pareça a princípio bastante razoável, esse argumento pode ser refutado com base na natureza dos orbitais híbridos e no próprio procedimento utilizado para o cálculo da função de onda.

Em primeiro lugar, a hibridização, tal como descrita nos textos clássicos, se baseia na premissa de que a forma dos orbitais atômicos é realmente descrita pelas funções de onda dadas pelos orbitais s, p, d, f e g e por combinações lineares dessas funções.

Ocorre que essa premissa é falsa, pois essas funções não representam os orbitais moleculares que descrevem as ligações químicas. Essas funções constituem modelos excessivamente idealizados, obtidos através da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo em coordenadas esféricas, para átomos isolados contendo apenas um elétron. Diz-se que essa formulação é parcialmente extensível aos chamados átomos “hidrogenóides”, isto é, átomos que possuem uma configuração semelhante à do Hidrogênio. São considerados exemplos típicos de átomos dessa natureza justamente os metais alcalinos, sob a alegação de que nesses elementos o núcleo e os demais elétrons podem ser considerados como uma única estrutura que efetivamente não participa de ligações químicas.

A primeira inconsistência no argumento referente à hibridização está precisamente no pressuposto a partir do qual é concebido o modelo dos orbitais pertencentes aos átomos hidrogenóides. O cálculo das funções de onda que definem os orbitais s, p, d, f e g parte exatamente da premissa da existência do chamado cerne, ou seja, de que apenas os elétrons desemparelhados de maior energia participam realmente das ligações químicas.

Em segundo lugar, ainda que não fosse considerada a primeira inconsistência mencionada, o único motivo pelo qual pode ocorrer hibridização reside no fornecimento de energia para um átomo a partir de fontes externas. Excluindo excitações ópticas, essa fonte de energia externa corresponde à própria interação de um determinado átomo com seus respectivos ligantes.

Contudo, essa interação produz orbitais moleculares cuja conformação não pode ser reproduzida através do modelo válido para átomos hidrogenóides. Esse modelo considera um único potencial atrativo esféricamente simétrico atuando sobre o elétron para o qual se deseja obter a função de onda. Ocorre que existem, na pior das hipóteses, dois potenciais dessa natureza atuando sobre o elétron, correspondentes aos núcleos dos átomos que participam da ligação (caso contrário, a ligação química não poderia ser formada).



Naturalmente, é possível alegar que o orbital molecular responsável pela ligação pode ser descrito por uma combinação linear dos orbitais atômicos s, p, d, f e g, premissa básica dos métodos LCAO-MO. Entretanto, cabe lembrar que essa premissa também é equivocada, considerando a natureza não-linear da equação de Schrödinger, argumento exposto no item anterior.

Em terceiro lugar, não é possível afirmar antecipadamente se determinado mecanismo que venha a produzir hibridização pode realmente ser acionado em função da presença de determinados ligantes. De fato, as hibridizações são assumidas a priori em função da suposta valência do átomo considerado. Esse procedimento é usualmente adotado em relação a átomos de Carbono, presumidamente tetravalentes quando situados nas vizinhanças de quatro átomos supostamente monovalentes.

A fim de considerar de forma correta o fenômeno da hibridização, seria preciso calcular a lacuna de energia a ser suplantada para que a hibridização acontecesse. Entretanto, essa tarefa seria bastante dispendiosa, pois exigiria o cálculo do espectro do átomo perturbado pela nuvem eletrônica de seus vizinhos. Em outras palavras, seria necessário avaliar o efeito Zeeman provocado pela interação entre os campos magnéticos resultantes da interação entre nuvens eletrônicas pertencentes a átomos adjacentes. Esse procedimento resultaria em um processo iterativo, uma vez que seria necessário conhecer previamente as funções de onda dos ligantes envolvidos a fim de estimar a influência de uma nuvem eletrônica sobre outra.

Dos argumentos apresentados se torna bastante claro que o fenômeno da hibridização não é realmente modelado nas formulações LCAO-MO. De fato, torna-se evidente que não existe a real necessidade de considerar eventuais transições eletrônicas que venham a formar orbitais atômicos híbridos, mas simplesmente de levar em conta a conformação dos orbitais moleculares resultantes da interação entre átomos vizinhos.

Naturalmente, a necessidade de empregar orbitais atômicos híbridos e não usualmente orientados nas combinações lineares que definem a função de onda nas formulações LCAO-MO surge precisamente pelo fato de que a geometria da nuvem eletrônica nas imediações de qualquer ligação química, seja ela iônica ou covalente, difere consideravelmente da conformação dos orbitais correspondentes aos mesmos átomos quando isolados. Não se trata, portanto, da necessidade de considerar um fenômeno físico inerente à formação de ligações químicas na formulação do modelo utilizado, mas apenas de representar uma determinada função de forma adequada.

Cabe aqui uma observação adicional. A princípio também parece razoável questionar a validade do processo de inspeção visual na determinação das ordens de ligação dos compostos

intermediários e dos produtos de reação. Suponha-se, então, que houvesse interesse em verificar eventuais mudanças de ordem nas ligações resultantes. Caso a ordem de ligação fosse tomada seriamente como uma variável que assume apenas valores numéricos inteiros, seria suficiente impor a consistência entre as possíveis valências dos átomos envolvidos nos produtos finais de reação, a fim de determinar esses valores numéricos.

Entretanto, o próprio conceito de ordem de ligação como variável inteira perde o sentido no momento em que se admite o caráter difuso da nuvem eletrônica. Caso a ordem de ligação seja tomada como variável real, isso apenas indica a intenção de efetuar algum tipo de previsão em relação à dinâmica do sistema. Contudo, é importante ressaltar que a ordem de ligação não pode ser utilizada para efetuar qualquer inferência posterior quanto ao comportamento do sistema químico em regime transiente.

Convém recordar que o conceito de ordem de ligação é somente uma construção da química clássica, associado à representação das moléculas como fórmulas estruturais planas ou espaciais, e que qualquer tentativa de estabelecer conexões entre essas representações e a estrutura molecular constitui meramente um instrumento didático.

Como exemplo, as correlações empíricas entre ordem de ligação e densidade eletrônica fornecem, evidentemente, valores fracionários para as ordens de ligação. Esses valores não representam sequer uma evolução conceitual na interpretação das estruturas moleculares, uma vez que os próprios conceitos de densidade eletrônica e potencial de interação são consideravelmente mais acessíveis do ponto de vista intuitivo, além de já constituírem variáveis contínuas em sua concepção original.

As questões mencionadas anteriormente chamam a atenção para a conveniência de se dispor de um modelo quantitativo que empregue informações da química clássica para fins de simplificação, e que, além disso, seja baseado em uma só função incógnita para reduzir o esforço computacional estimar os compostos intermediários e produtos de reação.

Do ponto de vista conceitual, esse modelo torna consideravelmente mais acessível a compreensão dos mecanismos pelos quais ocorrem as reações químicas, evitando os conflitos decorrentes do caráter qualitativo e do número de variáveis envolvidas nas previsões baseadas exclusivamente em informações oriundas da química clássica.

Do ponto de vista operacional, lançando mão de um modelo dessa natureza, torna-se possível evitar o emprego do método de Hartree a cada intervalo de tempo tomado ao longo do processo reativo. Uma vez que não se faz necessário que esse modelo reproduza com elevada exatidão a evolução temporal da função de onda ou do potencial correspondente, podem ser

utilizadas informações de caráter qualitativo para efetuar o desacoplamento entre essas funções, simplificando significativamente o código fonte resultante da implementação desses modelos.

Resta, portanto, pesquisar possíveis formulações baseadas exclusivamente na função de onda ou no potencial de interação, e então escolher o modelo a ser implementado no sistema de simulação em sua forma definitiva.

Embora já exista uma formulação especificamente desenvolvida para esse fim [Salgueiro, 2003], sua aplicação ainda é relativamente restrita na previsão de mecanismos e produtos de reações entre compostos orgânicos. Isto ocorre porque, nessa formulação, as soluções em forma fechada obtidas para o potencial de interação são válidas somente em pequenas regiões nas proximidades dos supostos sítios de reação. Essas regiões, de aproximadamente 5 Angstroms de raio, que correspondem às vizinhanças delimitadas pelo raio de convergência das soluções, contém em média apenas 10 átomos. Assim, torna-se necessário conhecer previamente os prováveis sítios de reação, a fim de escolher o centro do sistema de coordenadas em torno do qual será efetuada a simulação.

Naturalmente, para diversos sistemas reativos formados por compostos orgânicos, a própria tarefa de estimar a localização dos prováveis sítios de reação pode se tornar bastante complexa, além de fornecer resultados inconclusivos, uma vez que se baseia exclusivamente nas próprias regras oriundas da química orgânica.

Além disso, ao utilizar apenas os átomos mais próximos do presumido sítio de reação, eventualmente podem estar sendo ignorados fenômenos não-locais de grande importância, tais como rearranjos eletrônicos devidos a efeitos indutivos e mesoméricos, que implicam na transferência indireta de elétrons a partir de átomos relativamente distantes do sítio de reação. Daí a necessidade de obter soluções válidas para toda a extensão do domínio de interesse, isto é, em um volume de controle contendo todas as moléculas dos reagentes e eventuais catalisadores presentes no sistema químico em estudo.

A formulação de modelos dessa natureza, quer sejam baseados exclusivamente na função de onda ou no potencial de interação pode, a princípio, utilizar regras da química clássica ou da Teoria Qualitativa do Orbital Molecular (QMOT [Lowe, 1978]), que constitui a principal conexão entre essas áreas

No trabalho proposto são apresentadas formulações locais, na tentativa de construir soluções não-locais válidas para um domínio contendo todos os átomos presentes no sistema químico a simular. Essas formulações são apresentadas no capítulo 4.

É importante antecipar uma informação a respeito dos modelos formulados e dos métodos de resolução desenvolvidos ao longo do próximo capítulo. Dentre as alternativas

apresentadas foi escolhida, para fins de implementação, uma formulação baseada exclusivamente no potencial de interação, ao contrário de todos os sistemas disponíveis, baseados na função de onda. Uma vez que esta característica seja possivelmente o ponto mais controverso do trabalho, é conveniente informar que essa formulação específica apresenta algumas vantagens sobre os modelos baseados na função de onda, tanto do ponto de vista conceitual quanto operacional, no que diz respeito à aplicação proposta:

- não é preciso calcular o espectro do operador hamiltoniano a fim de determinar o estado inicial do sistema;
- o modelo pode ser facilmente adaptado a outras equações diferenciais que venham a descrever de forma mais adequada o comportamento dinâmico da nuvem eletrônica durante o processo reativo;
- os modelos locais podem ser facilmente convertidos em modelos não-locais, sempre fornecendo soluções em forma fechada, e evitando assim o uso de processos iterativos;
- a inspeção visual da função potencial é um processo intuitivamente mais acessível do que o exame do mapa de densidade eletrônica, além de fornecer resultados mais conclusivos sobre a estrutura dos compostos intermediários e dos produtos de reação.

Essas vantagens serão discutidas em capítulos posteriores.

## 4. FORMULAÇÕES LOCAIS

Neste capítulo são desenvolvidas duas formulações analíticas locais visando proceder à simulação de reações químicas. Uma vez que a formulação baseada na função de onda não foi implementada em caráter definitivo, o leitor pode passar diretamente à seção 4.2 sem comprometer a compreensão do trabalho proposto. A seção 4.1 foi mantida no texto por parecer também bastante promissora, não havendo sido detalhadamente explorada em virtude das vantagens verificadas de imediato na formulação baseada no potencial de interação.

### 4.1 Formulação baseada na função de onda

A Equação de Schrödinger é utilizada para descrever a nuvem eletrônica das moléculas, permitindo, assim, efetuar previsões de mecanismos e produtos de reação. Em outras palavras, é possível prever a formação e a ruptura de ligações, que ocorrem entre as moléculas envolvidas no processo reativo.

A equação de Schrödinger dependente do tempo é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1)$$

onde,  $\Psi$ , representa a função de onda,  $V$  o potencial de Coulomb,  $\hbar$  a constante de Planck,  $m$  a massa do elétron em repouso,  $i$  a unidade imaginária e  $t$  o tempo. Isolando o potencial,  $V$ , da equação (1), obtém-se

$$V = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \Psi}{\Psi} + \frac{i \hbar}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2)$$

Derivando  $V(\Psi)$ , da equação (2), em relação as variáveis espaciais  $x$  e  $y$ , vem

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \Psi}{\Psi} + \frac{i \hbar}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \Psi}{\Psi} + \frac{i\hbar}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \quad (4)$$

Efetuada as derivações indicadas, obtém-se

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\Psi \left( \frac{\partial \nabla^2 \Psi}{\partial x} \right) - \nabla^2 \Psi \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)}{\Psi^2} \right) + i\hbar \left( \frac{\Psi \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)}{\partial x} \right) - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)}{\Psi^2} \right) \quad (5)$$

$$\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\Psi \left( \frac{\partial \nabla^2 \Psi}{\partial y} \right) - \nabla^2 \Psi \left( \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right)}{\Psi^2} \right) + i\hbar \left( \frac{\Psi \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)}{\partial y} \right) - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \left( \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right)}{\Psi^2} \right) \quad (6)$$

Dividindo (5) por (6), resulta

$$\frac{\frac{\partial V}{\partial x}}{\frac{\partial V}{\partial y}} = \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \left( \Psi \left( \frac{\partial \nabla^2 \Psi}{\partial x} \right) - \nabla^2 \Psi \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right) + i\hbar \left( \Psi \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)}{\partial x} \right) - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right)}{\frac{\hbar^2}{2m} \left( \Psi \left( \frac{\partial \nabla^2 \Psi}{\partial y} \right) - \nabla^2 \Psi \left( \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) \right) + i\hbar \left( \Psi \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)}{\partial y} \right) - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \left( \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) \right)} \quad (7)$$

Aplicando a regra da cadeia para eliminar o potencial do membro esquerdo de (7), obtém-se

$$\frac{\frac{\partial V}{\partial x}}{\frac{\partial V}{\partial y}} = \frac{\frac{\partial V}{\partial \Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial x}}{\frac{\partial V}{\partial \Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial y}} = \frac{\frac{\partial \Psi}{\partial x}}{\frac{\partial \Psi}{\partial y}} \quad (8)$$

A dependência de  $V$  com  $\Psi$  se deve ao fato da função representar o potencial de campo autoconsistente, que supostamente possui o mesmo conjunto de isolinhas da função de onda. Igualando as expressões (7) e (8), obtém-se:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \nabla^2 \Psi}{\partial y} + i\hbar \frac{\partial \Psi / \partial t}{\partial y} \right) - \frac{\partial \Psi}{\partial y} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \nabla^2 \Psi}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial \Psi / \partial t}{\partial x} \right) = 0 \quad (9)$$

A equação resultante é não-linear, de modo que não é possível aplicar formulações baseadas em combinações lineares de orbitais atômicos LCAO-MO.

Como uma primeira tentativa de obtenção de uma solução e forma fechada, é aplicada uma mudança de variáveis converter a equação (9) em uma equação diferencial ordinária. Para tanto, é definida a seguinte variável auxiliar:

$$u = c_0 + c_1 x + c_2 y + c_3 z + c_4 t \quad (10)$$

Utilizando a regra da cadeia para redefinir as derivadas presentes na equação (9), resulta:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{d\Psi}{du} \frac{du}{dx} = c_1 \frac{d\Psi}{du} \quad (11)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial y} = c_2 \frac{d\Psi}{du} \quad (12)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = c_3 \frac{d\Psi}{du} \quad (13)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = c_4 \frac{d\Psi}{du} \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial t} = c_1 c_4 \frac{d^2 \Psi}{du^2} \quad (15)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial t} = c_2 c_4 \frac{d^2 \Psi}{du^2} \quad (16)$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial x \partial z^2} = c_1 c_3^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} \quad (17)$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial y \partial z^2} = c_2 c_3^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} \quad (18)$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial x \partial y^2} = c_1 c_2^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} \quad (19)$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial x^2 \partial y} = c_1^2 c_2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} \quad (20)$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial x^3} = c_1^3 \frac{d^3 \Psi}{du^3} \quad (21)$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial y^3} = c_2^3 \frac{d^3 \Psi}{du^3} \quad (22)$$

Substituindo as derivadas na equação (9), obtém-se

$$\begin{aligned} & c_1 \frac{\partial \Psi}{\partial u} \left( \frac{\hbar^2}{2m} c_1^2 c_2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} + \frac{\hbar^2}{2m} c_2^3 \frac{d^3 \Psi}{du^3} + \frac{\hbar^2}{2m} c_2 c_3^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} + i \hbar c_2 c_4 \frac{d^2 \Psi}{du^2} \right) \\ & - c_2 \frac{\partial \Psi}{\partial u} \left( \frac{\hbar^2}{2m} c_1^3 \frac{d^3 \Psi}{du^3} + \frac{\hbar^2}{2m} c_1 c_2^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} + \frac{\hbar^2}{2m} c_1 c_3^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} + i \hbar c_1 c_4 \frac{d^2 \Psi}{du^2} \right) \equiv 0 \end{aligned} \quad (23)$$

Uma vez que a expressão resultante é identicamente nula, qualquer função do argumento  $u$  é solução exata da equação (23), e portanto também da equação (9). Assim,

$$\Psi = F_0 (c_0 + c_1 x + c_2 y + c_3 z + c_4 t), \quad (24)$$



onde  $F_0$  representa uma função arbitrária, a ser especificada através da aplicação de uma condição inicial.

Uma vez que a função de onda,  $\Psi$ , é expressa como uma função arbitrária de um argumento linear nas variáveis espaciais, a validade da solução é restrita a subdomínios de pequena extensão. Isso ocorre porque as isossuperfícies de densidade eletrônica resultam quadráticas, de modo que se faz necessário discretizar o domínio em elementos cuja dimensão característica é da ordem de um comprimento típico de ligação (em torno de  $1\text{\AA}$ ).

Adotando agora uma forma quadrática para a variável  $u$ , e aplicando a mesma mudança de variável na equação (9), resulta

$$u = c_0 + c_1 t + c_2 x + c_3 y + c_4 z + c_5 xy + c_6 xz + c_7 yz + c_8 x^2 + c_9 y^2 + c_{10} z^2$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) \frac{d\Psi}{du}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial y} = (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y) \frac{d\Psi}{du}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = (c_4 + c_6 x + c_7 y + 2c_{10} z) \frac{d\Psi}{du}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = c_1 \frac{d\Psi}{du}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial t} = c_1 (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) \frac{d^2 \Psi}{du^2}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial t} = c_1 (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y) \frac{d^2 \Psi}{du^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x \partial z^2} &= 2c_6 (c_4 + c_6 x + c_7 y + 2c_{10} z) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + 2c_{10} (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + \\ &\quad (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x)(c_4 + c_6 x + c_7 y + 2c_{10} z)^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial y \partial z^2} = 2 c_7 (c_4 + c_6 x + c_7 y + 2 c_{10} z) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + 2 c_{10} (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2 c_9 y) \frac{d^2 \Psi}{du^2} +$$

$$(c_3 + c_5 x + c_7 z + 2 c_9 y)(c_4 + c_6 x + c_7 y + 2 c_{10} z)^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3}$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial x \partial y^2} = 2 c_5 (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2 c_9 y) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + 2 c_9 (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2 c_8 x) \frac{d^2 \Psi}{du^2} +$$

$$(c_2 + c_5 y + c_6 z + 2 c_8 x)(c_3 + c_5 x + c_7 z + 2 c_9 y)^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3}$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial x^2 \partial y} = 2 c_5 (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2 c_8 x) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + 2 c_8 (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2 c_9 y) \frac{d^2 \Psi}{du^2} +$$

$$(c_2 + c_5 y + c_6 z + 2 c_8 x)^2 (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2 c_9 y) \frac{d^3 \Psi}{du^3}$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial x^3} = 6 c_8 (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2 c_8 x) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2 c_8 x)^3 \frac{d^3 \Psi}{du^3}$$

$$\frac{\partial^3 \Psi}{\partial y^3} = 6 c_9 (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2 c_9 y) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2 c_9 y)^3 \frac{d^3 \Psi}{du^3} \quad (25)$$

Substituindo as derivadas obtidas na equação (9), resulta

$$\begin{aligned}
& (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) \frac{\partial \Psi}{\partial u} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( 2c_5 (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + \right. \right. \\
& 2c_8 (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + \\
& (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x)^2 (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y) \frac{d^3 \Psi}{du^3} + \\
& 6c_9 (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y)^3 \frac{d^3 \Psi}{du^3} + \\
& 2c_7 (c_4 + c_6 x + c_7 y + 2c_{10} z) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + 2c_{10} (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + \\
& \left. (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y) (c_4 + c_6 x + c_7 y + 2c_{10} z)^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} \right) + \\
& \left. i \hbar c_1 (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y) \frac{d^2 \Psi}{du^2} \right] \\
& - (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y) \frac{\partial \Psi}{\partial u} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( 6c_8 (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + \right. \right. \\
& (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x)^3 \frac{d^3 \Psi}{du^3} + 2c_5 (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + \\
& 2c_9 (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + \\
& (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) (c_3 + c_5 x + c_7 z + 2c_9 y)^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} + \\
& 2c_6 (c_4 + c_6 x + c_7 y + 2c_{10} z) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + 2c_{10} (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) \frac{d^2 \Psi}{du^2} + \\
& \left. (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) (c_4 + c_6 x + c_7 y + 2c_{10} z)^2 \frac{d^3 \Psi}{du^3} \right) + \\
& \left. i \hbar c_1 (c_2 + c_5 y + c_6 z + 2c_8 x) \frac{d^2 \Psi}{du^2} \right] = 0 \tag{26}
\end{aligned}$$

O grau do polinômio que define a variável auxiliar  $u$  depende da extensão da região de interesse em torno de um suposto sítio ativo de reação. Assim, devem ser testadas formulações correspondentes a polinômios de diferentes graus, a fim de verificar o potencial de aplicação de cada formulação resultante.

## 4.2 Formulação baseada no potencial de interação

A fim de obter uma solução válida para toda extensão do sistema químico em estudo, isto é, em um domínio contendo todas as moléculas dos reagentes e dos catalisadores presentes na reação, faz-se necessário utilizar uma formulação que produza iso-superfícies de densidade eletrônica contendo diversos pontos de máximo e mínimo locais. A formulação apresentada a seguir visa a obtenção de uma equação diferencial que descreve de forma aproximada a evolução temporal do potencial de interação entre os átomos que compõem o sistema reativo.

A premissa básica a partir da qual é obtida a formulação a apresentar consiste em supor que a função de onda depende fortemente apenas do potencial de interação, e não de suas derivadas, isto é,  $\Psi = \Psi(V)$ . Essa aproximação tem mostrado bons resultados na resolução de problemas para os quais o potencial de interação é considerado seccionalmente constante, ou seja, a diferença entre os resultados obtidos a partir da prescrição do potencial original ou de sua respectiva aproximação em “escada” é insignificante do ponto de vista prático. Essa concordância levou alguns autores a questionar a hipótese do contínuo, havendo alguns modelos nos quais até mesmo a função de onda assume valores discretos [Flores, 1995].

Fazendo  $\Psi = \Psi(V)$ , e utilizando a regra da cadeia para redefinir as derivadas presentes na equação de Schrödinger, obtém-se

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi}{\partial x} &= \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial V}{\partial x} \\ \frac{\partial \Psi}{\partial y} &= \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial V}{\partial y} \\ \frac{\partial \Psi}{\partial z} &= \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial V}{\partial z} \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial V}{\partial t} \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{d^2 \Psi}{dV^2} \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} &= \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{d^2 \Psi}{dV^2} \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} &= \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{d^2 \Psi}{dV^2} \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2\end{aligned}\tag{27}$$

Substituindo as derivadas obtidas na equação de Schrödinger dependente do tempo, resulta

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{d^2\Psi}{dV^2} \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{d^2\Psi}{dV^2} \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{d^2\Psi}{dV^2} \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) + V\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dV} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (28)$$

Reorganizando a equação de modo a colocar em evidência as derivadas da função de onda em relação ao potencial, obtém-se

$$\frac{d\Psi}{dV} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) - i\hbar \frac{\partial V}{\partial t} \right] + \frac{d^2\Psi}{dV^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) \right] + V\Psi = 0 \quad (29)$$

A partir dessa equação podem ser obtidos modelos auxiliares locais para o potencial de interação. O primeiro modelo, válido para regiões próximas aos zeros da função  $\Psi(V)$ , pode ser obtido fazendo  $\Psi = 0$  na equação (29):

$$\frac{d\Psi}{dV} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) - i\hbar \frac{\partial V}{\partial t} \right] + \frac{d^2\Psi}{dV^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) \right] = 0 \quad (30)$$

Reagrupando a expressão obtida, resulta

$$\frac{\frac{d^2\Psi}{dV^2}}{\frac{d\Psi}{dV}} = \frac{-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) - i\hbar \frac{\partial V}{\partial t}}{\frac{\hbar^2}{2m} \left( \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right)} \quad (31)$$

Uma vez que a mesma equação seria obtida caso  $V=0$  fosse substituído em (29), a função de onda nessas regiões corresponde à solução clássica da partícula livre. Uma vez fixado um valor numérico para o potencial de interação, o quociente entre as derivadas presente no membro esquerdo de (31) resulta uma constante. Assim,

$$\frac{d^2\Psi}{dV^2} = k \quad (32)$$

Desse modo, o primeiro modelo local para o potencial de interação resulta

$$k \left( \frac{h^2}{2m} \left( \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) \right) + \frac{h^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) + ih \frac{\partial V}{\partial t} = 0 \quad (33)$$

Note-se que a equação obtida é não-linear. Entretanto, é possível linearizar essa equação sem que se faça necessário recorrer a aproximações. Basta para tanto mapear a equação linear dada por

$$\nabla^2 g(V) + c_1 \frac{\partial g(V)}{\partial t} = 0 \quad (34)$$

na equação (33), determinando então a função  $g(V)$ . Ocorre que

$$\nabla^2 g(V) = \frac{d^2 g}{dV^2} \left( \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) + \frac{dg}{dV} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \quad (35)$$

e

$$\frac{\partial g(V)}{\partial t} = \frac{dg(V)}{dV} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (36)$$

Substituindo as expressões resultantes na equação auxiliar (34) obtém-se

$$\frac{d^2 g}{dV^2} \left( \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) + \frac{dg}{dV} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) + c_1 \frac{dg(V)}{dV} \frac{\partial V}{\partial t} = 0 \quad (37)$$

Esse resultado se torna idêntico à equação (33) quando a função  $g(V)$  obedece à seguinte equação diferencial ordinária:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial V^2} = k_2 \frac{\partial g}{\partial V} \quad (38)$$

Resolvendo essa equação, obtém-se a seguinte forma para a função  $g(V)$ :

$$g = c_1 + c_2 e^{k_2 V} \quad (39)$$

onde  $c_1$ ,  $c_2$  e  $k_2$  são constantes arbitrárias. Desse modo, basta resolver uma equação puramente difusiva a fim de obter uma expressão em forma fechada para o potencial relativo ao primeiro modelo local.

A idéia básica do mapeamento que produziu uma equação linear para a função  $g(v)$  é baseada no emprego de Transformações de Bäcklund [Polyanin, 2004], havendo sido omitida nesta seção apenas para preservar a continuidade da exposição do tópico relativo às soluções locais. O princípio geral desse mapeamento é elucidado na seção 4.3, que mostra a dedução completa da transformação que converte a equação diferencial parcial não-linear dada por (33) em um modelo linear puramente difusivo, dado pela equação (34).

O modelo obtido é válido tanto junto aos zeros da função de onda quanto nas proximidades dos locais nos quais o potencial de interação é baixo. É importante observar, entretanto, que a função de onda possui várias raízes em locais também onde o potencial assume valores elevados. Por essa razão, a solução obtida pode ser facilmente aplicada a qualquer região do domínio de interesse, como será mostrado no capítulo 5.

O segundo modelo local, válido junto aos pontos de inflexão da função  $\Psi(V)$ , é obtido anulando a derivada segunda dessa função na equação (29):

$$\frac{d\Psi}{dV} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) - i\hbar \frac{\partial V}{\partial t} \right] + V\Psi = 0 \quad (40)$$

De forma análoga ao caso anterior, tomando um valor local  $V = V_0 = \text{cte}$  para o potencial, o quociente entre a função de onda e sua respectiva derivada resulta constante, de modo que um novo modelo difusivo é obtido. Dividindo a equação (40) pela derivada da função de onda, resulta

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) - i\hbar \frac{\partial V}{\partial t} + c_3 V = 0 \quad (41)$$

onde  $c_3$  é o quociente entre a função de onda e sua derivada em relação a  $V$ . Esse modelo é válido junto aos pontos de inflexão da função de onda em relação ao potencial.

O terceiro modelo local para o potencial de interação, válido nas proximidades dos pontos de máximo e mínimo local da função de onda pode ser obtido anulando a derivada primeira da função de onda na equação (29):

$$\frac{d^2\Psi}{dV^2} \left[ -\frac{h^2}{2m} \left( \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) \right] + V\Psi = 0 \quad (42)$$

Tomando novamente um valor local  $V = V_0 = \text{cte}$  para o potencial, o quociente entre a função de onda e sua respectiva derivada segunda se torna também constante, resultando em um modelo não-linear dado por

$$-\frac{h^2}{2m} \left( \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) + c_4 V = 0 \quad (43)$$

onde  $c_4$  é uma nova constante arbitrária. Ocorre que esse modelo não-linear também pode ser linearizado, resultando em um modelo difusivo adicional. Reescrevendo a equação (43) em termos de operadores vetoriais, resulta

$$-\frac{h^2}{2m} \nabla V \cdot \nabla V = c_4 V \quad (44)$$

Aplicando o operador  $\nabla$  em ambos os membros da equação, obtém-se

$$-\frac{h^2}{m} \nabla^2 V \nabla V = c_4 \nabla V \quad (45)$$

Eliminando o gradiente de  $V$  na equação, resulta

$$\nabla^2 V = c_5 \quad (46)$$



ou, em coordenadas cartesianas,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = c_5 \quad (47)$$

onde  $c_5 = c_4 m/h^2$ . Essa equação representa um caso particular do segundo modelo difusivo, para o qual a seguinte restrição diferencial é válida:

$$-\frac{\hbar^2 c_5}{2m} - i\hbar \frac{\partial V}{\partial t} + c_3 V = 0 \quad (48)$$

Essa restrição impõe a seguinte forma para o potencial de interação junto aos pontos de máximo e mínimo locais:

$$V = \frac{\hbar^2 c_5}{2c_3 m} + s(x, y, z) e^{\frac{c_3 t}{i\hbar}} \quad (49)$$

onde  $s(x, y, z)$  é uma solução arbitrária da equação (47).

As linearizações efetuadas sobre dois dos três modelos locais para o potencial de interação podem ser obtidas através de um procedimento sistemático, baseado em transformações de Bäcklund. O procedimento é exemplificado a seguir para proceder à conversão do primeiro modelo local em uma equação puramente difusiva, expressa em termos de uma função incógnita auxiliar.

#### 4.3 Linearização baseada em transformações de Bäcklund

Nesta seção é apresentada uma formulação analítica adicional que permite utilizar soluções exatas da equação do calor para construir soluções exatas para as equações diferenciais parciais não-lineares que descrevem modelos locais para o potencial de interação. Essa formulação é baseada no emprego de transformações de Bäcklund, que consiste no emprego de restrições diferenciais para a obtenção de operadores responsáveis pelo mapeamento entre soluções de equações diferenciais.

### 4.3.1 Transformações de Bäcklund para o primeiro modelo local

O sistema de equações diferenciais,

$$\frac{\partial g}{\partial x} = ag \quad (50)$$

$$\frac{\partial g}{\partial y} = bg \quad (51)$$

no qual  $a$  e  $b$  são funções de  $x$ ,  $y$  e  $t$ , pode ser utilizado para produzir, a partir da equação do calor em coordenadas retangulares,

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} \right), \quad (52)$$

alguma equação diferencial alvo, expressa em termos de  $a(x,y,t)$  e  $b(x,y,t)$ . As equações (50) e (51) são denominadas Transformações de Bäcklund, quando a equação diferencial auxiliar (52) é diferente da equação alvo produzida, e são denominadas Transformações auto-Bäcklund, quando (52) for idêntica à equação alvo. A fim de simplificar as notações de derivadas parciais, serão eventualmente adotadas as definições a seguir:

$$\frac{\partial g}{\partial x} = g_x, \quad \frac{\partial g}{\partial y} = g_y, \quad \frac{\partial g}{\partial t} = g_t, \quad \frac{\partial a}{\partial x} = a_x, \quad \frac{\partial a}{\partial y} = a_y \quad (53)$$

O processo de obtenção da equação alvo inicia com a substituição de (50) e (51) na equação (52):

$$g_t = \alpha (a_x g + ag_x + b_y g + bg_y). \quad (54)$$

Substituindo agora (50) e (51) em (54), resulta

$$g_t = \alpha (a_x g + a^2 g + b_y g + b^2 g), \quad (55)$$

reagrupando termos, resulta

$$g_t = \alpha(a_x + b_y + a^2 + b^2)g. \quad (56)$$

As derivadas cruzadas com respeito às variáveis espaciais devem ser idênticas, de modo que

$$g_{yx} = \frac{\partial(ag)}{\partial y} = \frac{\partial(bg)}{\partial x} \quad (57)$$

Calculando as derivadas em (57), obtém-se

$$g_{yx} = a_y g + a g_y = b_x g + b g_x. \quad (58)$$

Substituindo (50) e (51) em (58), resulta

$$a_y g + a b g = b_x g + b a g, \quad (59)$$

a qual é facilmente simplificada, produzindo

$$a_y g = b_x g \Rightarrow a_y = b_x. \quad (60)$$

Para que a equação (60) seja identicamente satisfeita, basta que

$$\begin{aligned} a &= V_x \\ b &= V_y. \end{aligned} \quad (61)$$

Onde V representa, a princípio, uma função arbitrária de  $x$ ,  $y$  e  $t$ . Portanto, a consistência entre as expressões que definem a derivada cruzada é automaticamente garantida, uma vez que

$$a_y = b_x \Rightarrow V_{xy} = V_{yx}. \quad (62)$$

De posse das igualdades (61), substitui-se  $a$  e  $b$  na equação (56), resultando em

$$g_t = \alpha(V_{xx} + V_{yy} + V_x^2 + V_y^2)g. \quad (63)$$

Utilizando as notações

$$\begin{aligned} \nabla^2 V &= \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \\ \nabla V &= \left( \frac{\partial V}{\partial x}, \frac{\partial V}{\partial y} \right), \end{aligned} \quad (64)$$

a equação (63) pode ser reescrita em termos de operadores vetoriais como

$$\frac{g_t}{g} = \alpha(\nabla^2 V + \nabla V \cdot \nabla V). \quad (65)$$

Mas lembrando que  $g_x = ag$  e  $g_y = bg$ ,

$$a = V_x = \frac{g_x}{g}, \quad (66)$$

e

$$b = V_y = \frac{g_y}{g}, \quad (67)$$

conclui-se que

$$V = \ln g + c_0. \quad (68)$$

Nessa equação a constante arbitrária  $c_0$  pode ser considerada nula sem perda de generalidade, de modo que a equação (65) torna-se

$$V_t = \alpha(\nabla^2 V + \nabla V \cdot \nabla V). \quad (69)$$

Esta é a equação alvo produzida a partir de (52). Dessa forma, a mudança de variáveis definida por (68) transforma soluções exatas de (52) em soluções também exatas de (69). Em

outras palavras, para resolver (69) basta obter soluções para a equação difusiva transiente na forma  $g_t = \alpha \nabla^2 g$ , e em seguida extrair o logaritmo natural das soluções obtidas.

É importante observar que embora as transformações de Bäcklund tenham sido desenvolvidas para uma versão bidimensional do modelo que descreve o potencial de interação, a mudança de variáveis dada por (68) permanece válida para problemas em três dimensões, uma vez que se trata apenas da aplicação de uma função sobre a solução de uma equação auxiliar, razão pela qual a equação alvo pode ser expressa em termos de operadores vetoriais.

Entretanto, a transformação que produz soluções exatas para a equação alvo a partir de soluções exatas de uma equação auxiliar arbitrária não necessariamente se reduz à aplicação de uma função sobre a solução obtida. Em geral, essa transformação consiste na aplicação de um operador não-linear sobre a solução da equação auxiliar. Nesse caso, a extensão da transformação para problemas multidimensionais envolve a generalização da expressão que define o operador responsável pelo mapeamento.

Uma vez obtidas as soluções locais, estas podem ser facilmente conectadas em determinados pontos a fim de construir um modelo não-local válido em toda a extensão do domínio. A possibilidade de conectar as soluções locais se deve ao fato de haver um grande número de pontos sobre os quais os modelos locais obtidos são válidos. Isto se deve ao caráter oscilatório da função de onda, uma característica peculiar que será discutida em maior detalhe no próximo capítulo, que descreve o processo de obtenção da solução não-local para o potencial de interação entre os átomos que constituem o sistema reativo.

## 5. CONSTRUÇÃO DO MODELO NÃO-LOCAL

Os modelos locais obtidos no capítulo anterior, assim como suas soluções, são válidos nas vizinhanças de pontos para os quais se estabelecem valores fixos para o potencial de interação.

A princípio, pareceria razoável inferir que extensão dessas vizinhanças dependeria basicamente da variação do potencial em torno do ponto escolhido. Assim, em regiões ao longo das quais existe grande variação de potencial, as equações difusivas e suas soluções constituiriam, em uma análise preliminar, aproximações razoáveis para a solução da equação original somente em vizinhanças de pequena extensão em torno do ponto considerado, e que portanto não poderiam ser conectadas com o intuito de produzir uma solução válida para subdomínios relativamente extensos.

Contudo, devido ao comportamento oscilatório da função de onda, existe ao longo do domínio um número bastante elevado de zeros, máximos, mínimos e pontos de inflexão. Dessa forma, mesmo em regiões nas quais existem pequenos gradientes de potencial, existe uma densidade elevada de pontos de amostragem em torno dos quais as soluções são válidas.

A fim de exemplificar o argumento, podem ser estabelecidas relações entre a função de onda e o potencial de interação para modelos simplificados, e a partir dessas relações inferir a propriedade mencionada. Tomando inicialmente a versão unidimensional da equação de Schrödinger independente do tempo em coordenadas cartesianas, para um potencial prescrito uniforme, dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V_0 \Psi = E \Psi \quad , \quad (70)$$

onde  $V_0$  é uma constante, pode ser obtida uma expressão que relaciona a função de onda e o potencial de interação, tomando uma solução particular dessa equação:

$$\Psi = c_0 \operatorname{sen} \left( \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} x \right). \quad (71)$$

Omitindo o sub-índice 0 que figura na função potencial, obtém-se uma aproximação para  $\Psi(V)$ .

Note-se que a função de onda se torna progressivamente mais oscilante à medida que a energia total do sistema cresce. Esta característica é de fundamental importância na simulação de reações químicas, sendo particularmente vantajosa no caso de reações catalisadas por excitações ópticas.

A princípio, o leitor poderia questionar o emprego dessa aproximação para inferir o comportamento geral da função de onda em relação ao potencial, uma vez que a solução do modelo unidimensional também constitui outro modelo local, e que além disso é estacionário.

A fim de confirmar a tendência verificada no comportamento da função de onda, podem ser tomadas aproximações polinomiais para o potencial na versão unidimensional da equação de Schrödinger, e em seguida obter as funções de onda correspondentes para fins de comparação. Como exemplo, prescrevendo uma forma linear para o potencial, a solução para a equação de Schrödinger passa a conter funções de Airy, que se comportam basicamente como senóides amortecidas de número de onda variável. À medida que o potencial decresce, aumenta o número de onda e diminui a amplitude dessas funções.

Para potenciais quadráticos, a solução resulta numa combinação linear de funções de Bessel de primeira espécie, que se comportam de forma análoga à das funções de Airy. Em ambas as soluções o número de onda e a frequência de oscilação aumentam quando a energia total do sistema cresce.

Nas três funções mencionadas, a característica de maior interesse para fins de obtenção de soluções não-locais é a alta densidade de pontos de amostragem, isto é, o elevado número de pontos onde a função de onda e suas duas primeiras derivadas em relação ao potencial se anulam. Essa característica se manifesta para quaisquer configurações de potencial, o que pode ser facilmente verificado ao resolver o problema inverso, isto é, prescrever uma forma admissível para a função de onda e substituir na equação de Schrödinger a fim de obter o potencial correspondente, que pode ser inclusive tridimensional e dependente do tempo.

Com o intuito de exemplificar o argumento de forma quantitativa, considere-se a solução válida para potencial prescrito uniforme. O número de onda das senóides que compõem a solução corresponde a  $[2m(E - V_0)/\hbar^2]^{1/2}$ . Levando em conta que os valores típicos das diferenças entre a energia total do sistema e o potencial em um poço atrativo são da ordem de 10 eV, que corresponde a cerca de  $10^{-17}$  J, que a massa do elétron é de aproximadamente  $10^{-31}$  Kg e que a constante de Planck é da ordem de  $10^{-34}$  Js, o valor típico para o número de onda resulta em torno de  $10^{10}$  comprimentos de onda por metro. Isto corresponde a um comprimento de onda por Angstrom, ou seja, um comprimento de onda por comprimento médio de ligação química. Uma vez que um comprimento de onda contém tipicamente um ponto de máximo local, um

mínimo local e dois pontos de inflexão, existem ao menos quatro pontos de amostragem por comprimento típico de ligação (note-se que essa estimativa é pessimista, pois não considera a presença dos zeros da função de onda). Assim, nas vizinhanças do ponto médio entre dois átomos vizinhos, isto é, em um cubo 1 Angstrom de aresta, podem ser encontrados mais de 64 pontos de amostragem para compor a solução não-local a partir das soluções locais a calcular.

Essa elevada densidade de pontos de amostragem permite que as soluções locais obtidas sejam interpoladas, conectadas umas às outras ou mesmo generalizadas. Qualquer que seja o método empregado para compor a solução não-local, o resultado obtido deverá, a princípio, ser bem sucedido. Isto ocorre porque a extensão da região de validade de cada modelo local resulta sempre maior do que a extensão de uma região esférica cujo raio corresponde à distância típica entre os pontos de amostragem.

O método escolhido para obter a solução não-local consiste em construir uma equação diferencial que se reduz a cada um dos três modelos locais quando atribuídos valores específicos para determinados parâmetros nela presentes. A fim de obter uma equação diferencial que possa descrever o comportamento do potencial de interação para toda a extensão do domínio, pode ser tomado como ponto de partida o primeiro modelo local, que contém maior número de termos do que os demais modelos apresentados. Esse modelo corresponde à equação (33), sobre a qual basta acrescentar apenas um termo de ordem zero para que passe a conter todas as parcelas presentes nos modelos locais obtidos. Assim, acrescentando um termo de ordem zero sobre a equação (33), resulta

$$k \left( \frac{h^2}{2m} \left( \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) \right) + \frac{h^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) + ih \frac{\partial V}{\partial t} + c_0 V = 0, \quad (72)$$

onde  $c_0$  é uma constante arbitrária. A fim de generalizar o modelo, a equação (72) pode ser reescrita na forma

$$\frac{\partial V}{\partial t} + a_1 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) + a_2 \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right] + a_0 V = 0, \quad (73)$$

sendo que as constantes arbitrárias presentes na equação assumem os valores particulares para cada modelo local, quando aplicadas às vizinhanças de raízes, pontos de inflexão, máximos e



mínimos locais. Basta então encontrar soluções para a equação (74), mantendo as constantes arbitrárias.

O primeiro passo para resolver a equação (74) consiste em utilizar a mesma transformação empregada para converter a equação (35) em uma forma puramente difusiva, dada por (40). A equação resultante, expressa em termos da função auxiliar  $g(V)$  é dada por

$$\frac{\partial g}{\partial t} + b_1 \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} \right) + b_0 V = 0, \quad (74)$$

onde  $b_0$  e  $b_1$  são novas constantes arbitrárias.

Note-se que a equação (74) contém a função potencial na parcela  $b_0 V$ . Essa parcela torna a equação quase-linear na variável  $g$ , devido à relação entre  $g$  e  $V$ , dada por (39). Uma vez que na equação (39) as constantes  $c_0$ ,  $c_1$  e  $k_2$  são arbitrárias. O termo  $b_0 V$  pode ser linearizado sem perda considerável de exatidão. Escolhendo  $k_2 \ll 1$ , expandindo em série de Taylor a exponencial presente em (39) e truncando no termo linear, obtém-se

$$g = c_1 + c_2 e^{k_2 V} \sim c_1 + c_2 (1 + k_2 V). \quad (75)$$

A expressão pode sofrer uma simplificação adicional, escolhendo  $c_2 = c_1$ :

$$g \sim c_1 + c_2 (1 + k_2 V) = -c_1 k_2 V = c_3 V. \quad (76)$$

Nessa equação  $c_3$  é uma nova constante arbitrária. Uma vez que a escolha desses parâmetros torna  $g$  aproximadamente proporcional à função potencial  $V$ , a equação (74) pode ser reescrita na forma

$$\frac{\partial g}{\partial t} + b_1 \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} \right) + b_0 g = 0. \quad (77)$$

O processo de obtenção de soluções para esse modelo difusivo é descrito a seguir.

### 5.1 Resolução do modelo não-local

Uma vez obtido o mapeamento definido pela equação (39), que transforma soluções exatas de uma equação puramente difusiva em soluções exatas da equação que descreve a evolução temporal do potencial de interação entre os átomos que compõem as moléculas presentes no meio reativo, basta encontrar soluções para a equação difusiva a fim de proceder à simulação de reações químicas.

É importante observar que se faz necessário também converter a condição inicial do problema original, correspondente à prescrição da função potencial no tempo  $t = 0$ , na condição inicial do problema auxiliar, que corresponde à prescrição da função  $g$  no tempo  $t = 0$ . Essa conversão é facilmente efetuada utilizando a transformação inversa, isto é, isolando  $g$  na equação (39):

$$g = c_3 e^{k_2 V}. \quad (78)$$

Nessa equação  $c_3$  é uma constante arbitrária. Resta, portanto, obter soluções exatas para a equação (74), e aplicar a transformação inversa da função definida por (39) para obter a função que descreve a evolução do potencial de interação entre os átomos ao longo do processo reativo. Ocorre que a equação (77) possui solução imediata em forma semelhante à de uma função gaussiana:

$$g = c_0 \frac{e^{\lambda t + \frac{x^2 + y^2 + z^2}{c_1 - 4\alpha t}}}{(c_1 - 4\alpha t)^{3/2}}. \quad (79)$$

Nessa solução, obtida a partir de split, os parâmetros a determinar são estimados a partir de propriedades atômicas e informações da química clássica, reinterpretadas em termos das interações entre os potenciais exercidos pelos átomos que compõem o sistema químico em estudo.

Essa forma é conveniente para representar potenciais com poços atrativos e picos repulsivos que não possuem singularidades. Para um átomo isolado, potenciais dessa forma podem ser obtidos ao subtrair duas funções gaussianas. Na prática, porém, interessam apenas os poços atrativos, uma vez que a única função dos picos repulsivos no modelo seria a de manter os

núcleos dos átomos minimamente afastados. Uma vez que não é considerado o deslocamento dos núcleos ao longo do processo reativo, a presença do pico repulsivo se torna desnecessária.

Isto ocorre porque a escala de tempo na qual se processam os rearranjos eletrônicos que definem a formação e ruptura das ligações é menor do que o intervalo de tempo necessário para que os núcleos sofram deslocamentos apreciáveis. Assim, os núcleos podem ser considerados fixos ao longo do processo reativo sem produzir erros significativos nos respectivos mapas de potencial ou de densidade eletrônica. Essa simplificação é denominada aproximação de Born-Oppenheimer [Zimmermann, 1975], utilizada também nas formulações LCAO-MO.

Além da aproximação de Born-Oppenheimer, existe outro ponto em comum entre o trabalho proposto e os métodos baseados nas formulações LCAO-MO. O estado do sistema é descrito por uma combinação linear de funções cuja forma é dada pela equação (79):

$$g = \sum_{i=1}^n c_{0i} \frac{e^{\lambda_i t + \frac{x^2+y^2+z^2}{c_{1i} - 4\alpha_i t}}}{(c_{1i} - 4\alpha_i t)^{3/2}} \quad (80)$$

Nessa equação  $n$  representa o número total de átomos e o sub-índice  $i$  se refere a cada átomo presente no domínio. No instante inicial, os átomos são considerados isolados, de modo que para  $t=0$  cada parcela da soma dada por (80) representa um potencial esfericamente simétrico.

A partir da equação (80), que descreve o potencial de interação para qualquer instante de tempo, resta ainda determinar o valor numérico das constantes nela presentes. Essas constantes são estimadas com o auxílio de informações oriundas da química clássica, objeto de estudo da próxima seção.

## 5.2 Obtenção de estimativas para as constantes presentes no modelo

A exemplo de qualquer problema em meio infinito, para o qual não existem condições de contorno a aplicar, todos os elementos arbitrários presentes na solução da equação diferencial em estudo são determinados através da aplicação da condição inicial do problema. Sendo o potencial de interação descrito pela equação (80) válido para qualquer instante de tempo, basta substituir  $t=0$  nessa expressão para obter o potencial referente ao estado inicial do sistema químico. No instante inicial, o potencial de interação toma a forma

$$g = \sum_{i=1}^n c_{0i} \frac{e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{c_{1i}}}}{c_{1i}^{3/2}}. \quad (81)$$

Nessa expressão, cada termo da soma finita representa o potencial exercido por um átomo isolado sobre os demais no início do processo reativo. Assim, ao identificar propriedades desses átomos na tabela periódica, podem ser obtidos os valores numéricos para as constantes que compõem a solução. Na equação (81), as constantes  $c_0$  e  $c_1$  são determinadas ao especificar a profundidade do poço de potencial e o raio atômico para cada elemento presente nas moléculas que compõem o sistema químico em estudo.

No trabalho proposto são utilizadas duas propriedades atômicas para obter as constantes presentes na solução. A profundidade do poço, considerada neste trabalho como sendo igual ao potencial de ionização do átomo correspondente, e o raio atômico, definido aqui como o valor da coordenada radial para o qual a profundidade do poço atrativo cai a 1% do valor do potencial de ionização. Assim, as expressões que definem essas constantes em termos das propriedades atômicas resultam

$$c_1 = -0,217147 r_a \quad (82)$$

e

$$c_0 = 0,101189 p r_a^2, \quad (83)$$

onde  $r_a$  representa o raio atômico e  $p$  o potencial de ionização.

Resta então estimar os parâmetros  $\alpha$  e  $\lambda$  que figuram na equação (79). Esses parâmetros serão correlacionados com o raio atômico e com o potencial de ionização, lançando mão de algumas informações bastante confiáveis, embora de caráter qualitativo, sobre os elementos que compõem a tabela periódica.

### 5.3 Correlacionando os parâmetros presentes no modelo não-local

A fim de estabelecer correlações empíricas entre os parâmetros  $\alpha$  e  $\lambda$  com as propriedades atômicas, foram obtidos resultados preliminares para substâncias iônicas utilizando

a equação (80). Esses resultados, apresentados no capítulo 6, são consistentes com informações básicas de caráter qualitativo, utilizadas como ponto de partida para a obtenção das correlações. Essas informações são apresentadas a seguir.

- i) Os gases nobres são praticamente inertes, presumivelmente por possuírem poços de potencial profundos e de curto alcance.
- ii) À medida que aumenta a massa atômica, o poço de potencial passa também a ter o alcance progressivamente aumentado, sendo que o Xenônio, o mais pesado dos gases nobres, forma compostos nos quais atua de maneira semelhante à dos halogênios (Ex.  $\text{NaXeO}_4$ ).
- iii) Os halogênios mais leves (Flúor e Cloro), cujo poços de potencial são ligeiramente menos profundos e possuem alcance um pouco maior do que os respectivos gases nobres que ocupam posições vizinhas na tabela periódica, formam moléculas diatômicas, e apresentam interações intermoleculares residuais de baixa intensidade, resultando em compostos gasosos.
- iv) Os halogênios mais pesados (Bromo e Iodo) apresentam poços de potencial ligeiramente mais largos do que os halogênios mais leves. O Bromo se apresenta como um líquido, e o Iodo, cujo poço de potencial é mais largo, é um composto sólido na temperatura ambiente. Ambos formam moléculas diatômicas, sendo o estado físico dos compostos resultantes determinado pelas interações intermoleculares de maior intensidade.
- v) À medida que se tomam elementos de menor eletronegatividade, as respectivas moléculas formadas por um único elemento passam a conter um número progressivamente maior de átomos, e as interações intermoleculares se tornam cada vez mais intensas. O número de átomos por molécula e a intensidade das interações residuais cresce até que se atinge a família dos metais alcalinos, em cujos retículos cristalinos já não se pode fazer distinção entre ligações intramoleculares e intermoleculares.

Essas informações induzem a concluir que o potencial de ionização e o raio atômico interferem diretamente no processo de difusão da nuvem eletrônica ao redor dos átomos formadores das moléculas contidas no domínio. Enquanto o aumento do potencial de ionização tende a reduzir a difusão da nuvem e manter mais estável a configuração local do poço de potencial, o aumento do raio atômico favorece o processo difusivo, mas torna as ligações correspondentes relativamente fracas. Uma vez que o parâmetro  $\alpha$  atua como coeficiente de difusão no modelo formulado, este deve decrescer com o potencial de ionização, tendendo a zero à medida que a profundidade do poço aumenta. Assim, uma função exponencial decrescente parece, a princípio, descrever adequadamente a correlação entre essas duas variáveis. O modelo dado por

$$\alpha = a_0 e^{a_1 p}, \quad (84)$$

onde  $a_0$  e  $a_1$  são constantes a determinar, será utilizado neste trabalho para fins de calibração frente a reações formadoras de compostos iônicos. Já o parâmetro  $\lambda$ , que deve crescer com o aumento do raio atômico, será tomado como uma função linear desta variável por uma questão de simplicidade:

$$\lambda = l_0 + l_1 p. \quad (85)$$

Nesta equação as constantes  $l_0$  e  $l_1$  serão determinadas utilizando como referência os mesmos compostos iônicos. O cálculo dessas constantes encerra o processo de obtenção da solução do modelo não-local para o potencial de interação.

Uma última questão relativa ao modelo formulado pode ser levantada. A fim de considerar potenciais relativos a átomos nos quais mais de um elétron possam eventualmente participar do processo reativo, seria necessário considerar as contribuições de potenciais cuja profundidade dos poços correspondem aos potenciais de ionização de elétrons em níveis mais baixos de energia. Desse modo, a profundidade do poço de potencial dependeria do nível de energia do elétron considerado, podendo corresponder ao primeiro potencial de ionização, caso fosse considerado o elétron mais energético, ao segundo, caso fosse considerado o elétron associado ao nível imediatamente inferior, e assim por diante. Portanto, poderia parecer necessário utilizar combinações lineares entre gaussianas para descrever adequadamente a geometria desses poços de potencial.

Embora essa afirmação seja verdadeira, qualquer combinação linear entre funções que representam os potenciais dos elétrons participantes do processo pode ser representada por uma única função potencial cujos valores numéricos dos parâmetros diferem daqueles utilizados em cada potencial individual. Em outras palavras, combinações lineares entre gaussianas resultam também em funções cujo formato pode ser descrito por uma única função gaussiana. Basta, portanto, continuar utilizando uma única função gaussiana por poço de potencial, e estender o procedimento de calibração a algumas reações orgânicas, a fim de considerar a presença de átomos para os quais vários elétrons participam do processo reativo.

No próximo capítulo, a solução obtida será utilizada para estimar os compostos intermediários e os respectivos produtos de reação entre moléculas orgânicas para os quais se torna inviável a aplicação das formulações LCAO-MO e similares. No entanto, antes de apresentar os resultados de maior interesse prático, são obtidos resultados preliminares com o objetivo de checar a consistência do modelo com algumas premissas básicas da química inorgânica.

## 6. RESULTADOS

O método proposto foi utilizado na simulação de reações químicas envolvendo alguns compostos aromáticos produzidos na indústria petroquímica e aminas, substâncias orgânicas nitrogenadas presentes na matéria orgânica e nos organismos que compõem o ecossistema aquático. O principal objetivo dessas simulações consiste em avaliar o potencial carcinogênico e mutagênico dos compostos produzidos pela indústria petroquímica nos mananciais hídricos que abastecem Porto Alegre e municípios vizinhos. O exemplo apresentado neste capítulo, a saber, a reação entre o benzeno e a etilamina, ilustra o mecanismo de formação de substâncias precursoras da formação de carcinomas em tecidos vivos. Nesse exemplo foi utilizado o sistema MapleV – versão 9.0 para o desenvolvimento do programa e a geração dos resultados (apêndice II).

Antes de proceder à simulação de reações orgânicas, foram obtidos resultados preliminares com o objetivo de verificar a validade do modelo proposto, do ponto de vista qualitativa, utilizando o mesmo sistema de processamento simbólico.

### 6.1 Resultados preliminares

A figura 6.1 mostra o estado inicial de um sistema composto por átomos de Potássio (P) e Flúor (F), e as figuras 6.2 a 6.6 esboçam a evolução temporal das isolinhas de potencial durante a formação da ligação iônica. Nesses mapas a rampa de cores varia linearmente entre -18 eV (violeta) e zero eV (vermelho).

Observa-se que o formato das curvas de nível sofre alterações ao longo do tempo, indicando que as nuvens eletrônicas estão simultaneamente sofrendo deformação e sobreposição, características da formação de uma ligação.

Verifica-se também que o número de isolinhas envolvendo o átomo de Flúor aumenta ao longo do tempo, enquanto diminui o número de isolinhas envolvendo o átomo de Sódio, característica que revela o caráter iônico da ligação formada.

Do ponto de vista da química clássica, o átomo de sódio “cede um elétron” ao átomo de Flúor, formando um orbital molecular no qual o compartilhamento da nuvem vai se tornando progressivamente mais desigual.



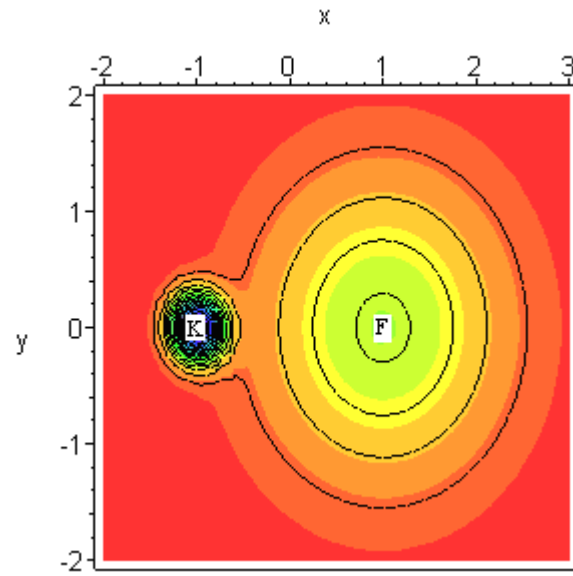


Figura 6.1 Isolinhas de potencial para o sistema KF ( $t=0$ )

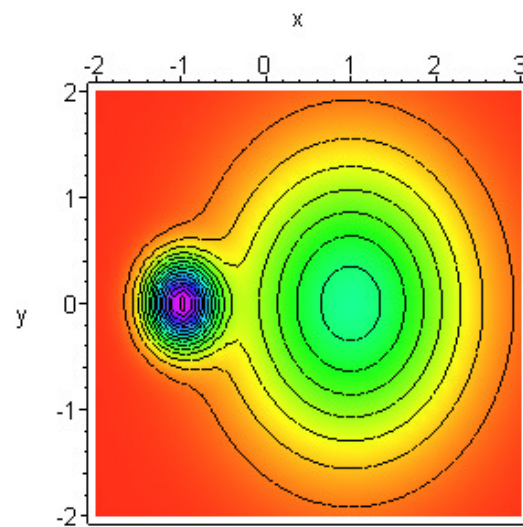


Figura 6.2 Isolinhas de potencial para o sistema KF ( $t=20$  uat)

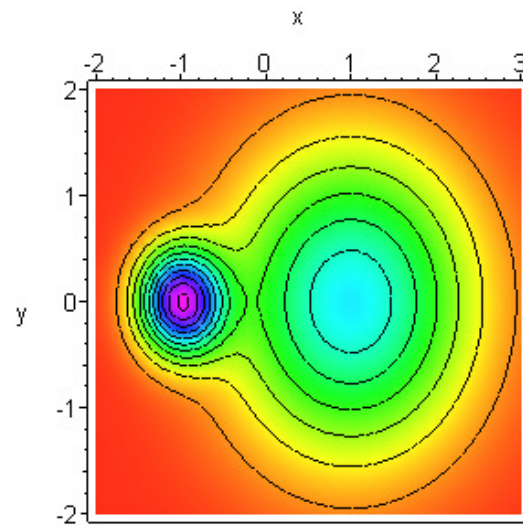


Figura 6.3 Isolinhas de potencial para o sistema KF ( $t=40$  uat)

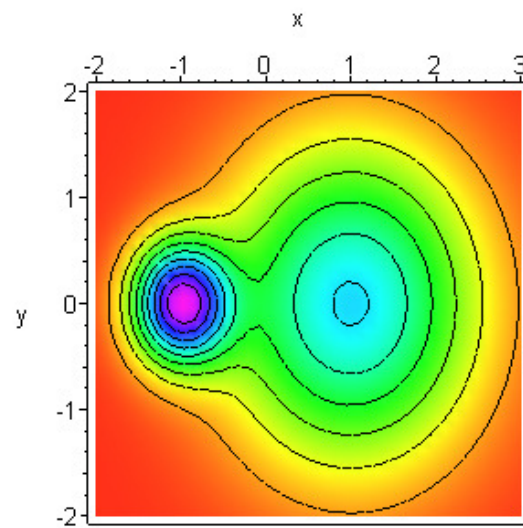


Figura 6.4 Isolinhas de potencial para o sistema KF ( $t=60$  uat)

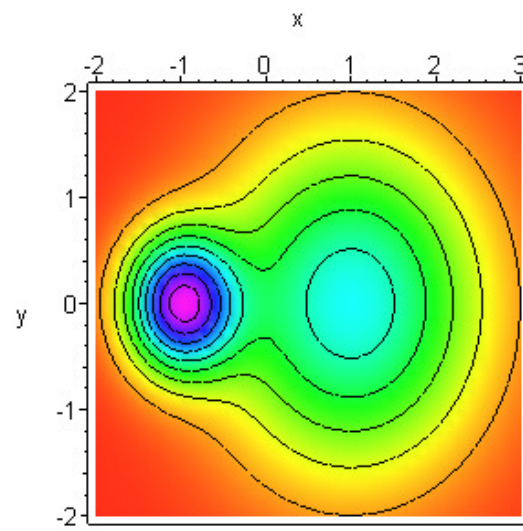


Figura 6.5 Isolinhas de potencial para o sistema KF ( $t=80$  uat)

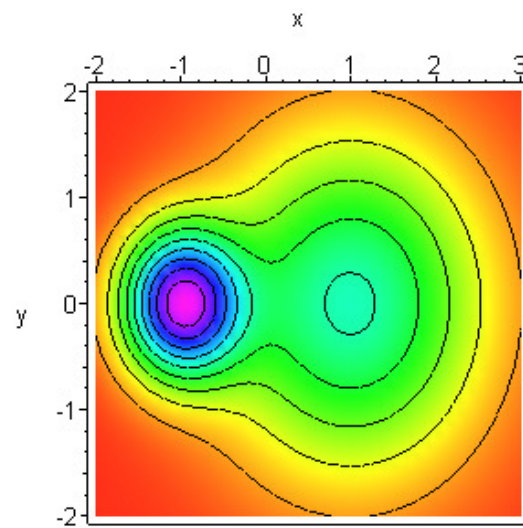


Figura 6.6 Isolinhas de potencial para o sistema KF ( $t=100$  uat)

A reação entre o átomo de Flúor e o átomo de Potássio caracteriza a formação de uma ligação fortemente iônica, quando uma ligação é covalente a densidade de isolinhas em torno de cada átomo envolvido é mais uniforme.

A simulação do processo de formação de ligações iônicas foi também efetuada utilizando outras combinações de metais alcalinos e alcalino-terrosos com halogênios e calcogênios, a fim de checar a consistência do modelo com resultados esperados, relativos à formação de óxidos e sais inorgânicos, de forma qualitativa. Em todos os exemplos testados, a proporção de caráter iônico aumentou com a diferença de eletronegatividade entre os elementos participantes da ligação, resultado consistente com o comportamento das moléculas inorgânicas. Uma vez que o comportamento dos sistemas reativos resultou essencialmente análogo ao apresentado pelo sistema Flúor-Potássio, as figuras que ilustram a evolução temporal das ligações correspondentes não serão apresentadas.

## 6.1 Reações entre compostos orgânicos

A fim de verificar o potencial de aplicação da solução obtida na simulação de reações entre compostos orgânicos, foi efetuada a simulação de uma reação envolvendo as moléculas de benzeno e etilamina (figura 6.7). Esses compostos são de grande interesse em Engenharia Ambiental, pelo fato de estarem associados a processos de formação de carcinomas, assim como a processos mutagênicos. A interação de hidrocarbonetos aromáticos com aminas e aminoácidos frequentemente resulta em precursores de processos cancerígenos, que constituem complexos produzidos através de adição eletrofílica. O processo de formação de tumores inicia com a reação entre uma molécula orgânica que possui um sítio de alta densidade eletrônica com o grupo amino das bases hidrogenadas que formam o DNA e os RNAs. A figura 6.8 mostra o estado inicial do sistema para uma posição de ataque na qual um vértice arbitrário da molécula de benzeno se situa nas proximidades do grupo amino da molécula de etilamina. A evolução temporal do sistema é representada pela seqüência de figuras 6.9 a 6.13.

Essa seqüência mostra a formação de um complexo de adição entre os compostos, que foi formado da mesma maneira para todas as possíveis configurações do benzeno (cadeira, barco e plana). Neste trabalho foi apresentada a configuração plana apenas para facilitar a visualização em um plano de corte contendo todos os átomos de carbono do benzeno, bem como a maior parte da molécula de etilamina.

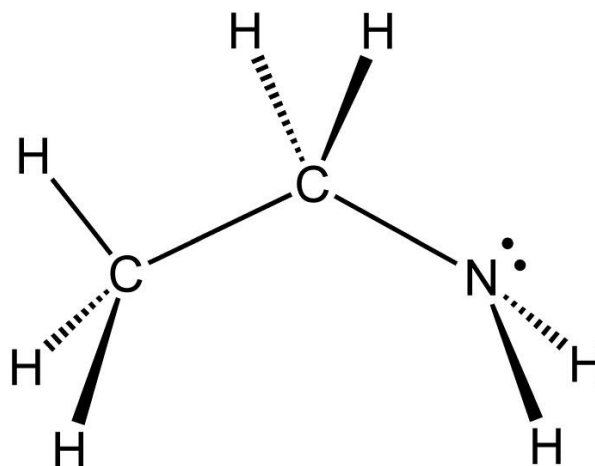


Figura 6.7 Modelo esquemático para a molécula de etilamina

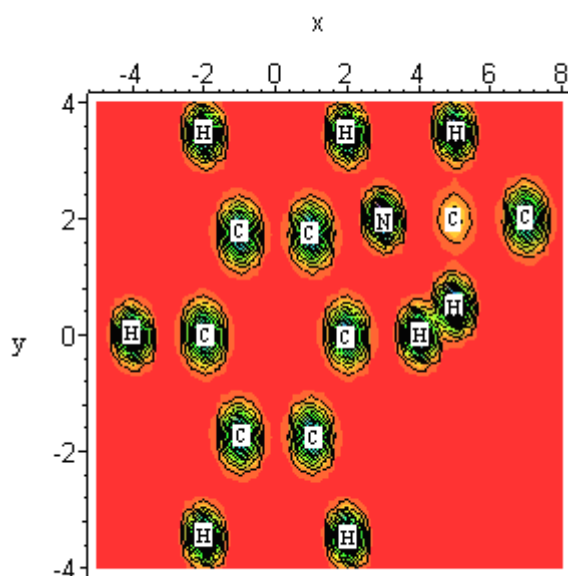


Figura 6.8 Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina ( $t=0$ )

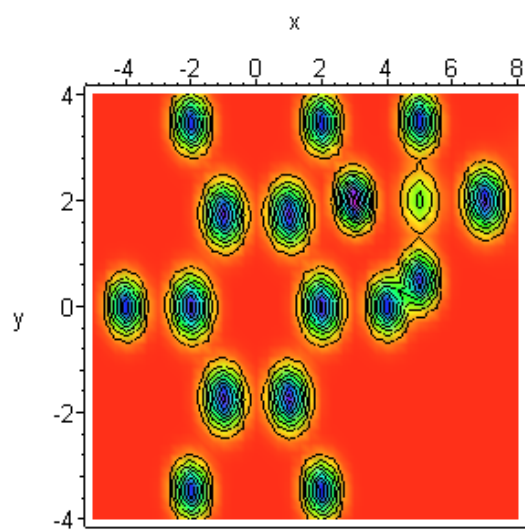


Figura 6.9 Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina ( $t=20$  uat)

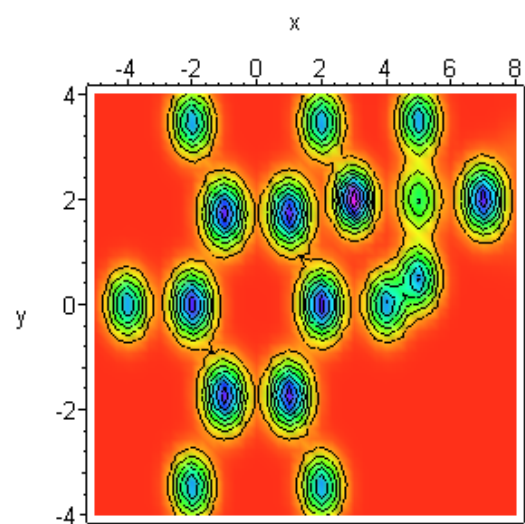


Figura 6.10 Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina ( $t=40$  uat)

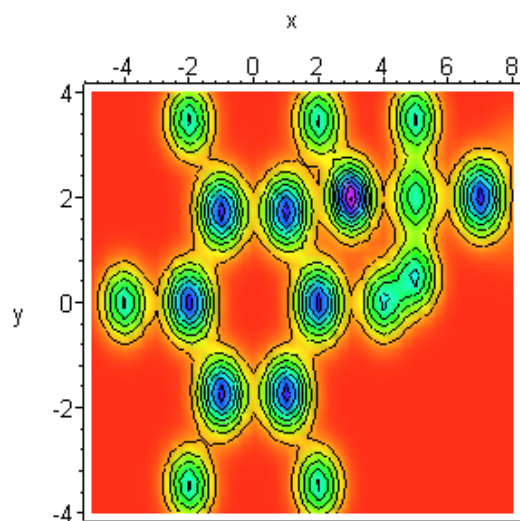


Figura 6.11 Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina ( $t=60$  uat)

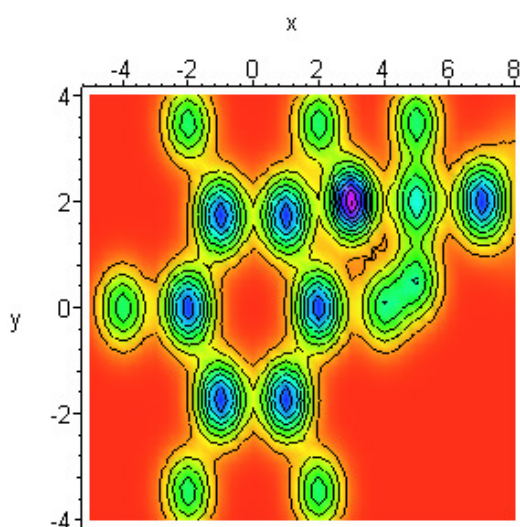


Figura 6.12 Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina ( $t=80$  uat)

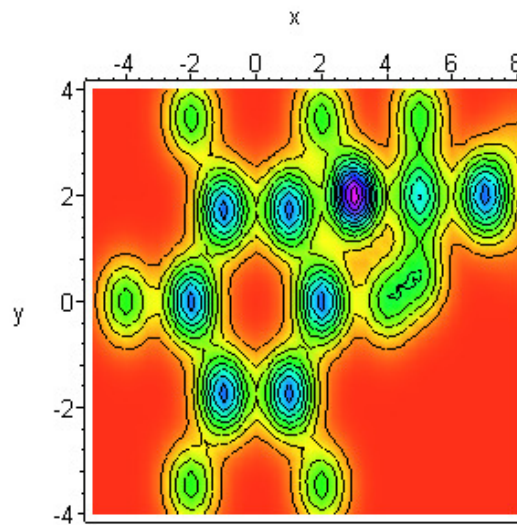


Figura 6.13 Isolinhas do Potencial para o sistema benzeno-etilamina ( $t=100$  uat)

É importante ressaltar que embora em um trabalho anterior do mesmo autor [Salgueiro, 2003] tenham sido efetuadas simulações envolvendo moléculas da mesma natureza, no trabalho proposto foram considerados todos os átomos presentes nas moléculas envolvidas, e não apenas os átomos localizados nas imediações dos supostos sítios de reação.

Uma vez que a solução foi obtida em forma analítica, o tempo total de processamento requerido se refere apenas ao pós-processamento, para o qual é requerido cerca de 0,5 segundos de execução por átomo presente no sistema químico. O sistema de simulação foi implementado em MapleV, havendo sido executado em um microcomputador contendo um processador Semprom 1.8 GHz, com 1Gb de memória RAM. Nessas condições o sistema suportou operar com sistemas químicos contendo até 200 átomos, mantendo a relação linear entre o número de átomos presentes no sistema e tempo de pós-processamento resultante.

Nas formulações LCAO-MO a simulação de sistemas contendo poucas dezenas de átomos se torna um processo extremamente oneroso do ponto de vista computacional para problemas transientes.



Para o leitor que não conheça detalhes operacionais das formulações LCAO-MO e similares pode parecer, a princípio, que o método proposto foi construído de forma desnecessariamente complexa. É importante observar, entretanto, que essa formulação tem como objetivo principal proporcionar uma significativa redução no tempo de processamento necessário para a previsão de mecanismos e produtos de reação, através da eliminação de uma série de etapas que demandam um número extremamente elevado de operações com ponto flutuante.

A fim de comparar o esforço computacional do método proposto com o requerido pelas formulações LCAO-MO, basta verificar que nessa formulação o número de operações com ponto flutuante é proporcional ao número de átomos presentes no domínio.

De fato, o número de funções presentes na combinação linear dada por (80) é igual ao próprio número de átomos presentes no sistema químico a simular, sendo que cada função requer cerca de dez operações com ponto flutuante para avaliar o valor numérico do potencial. São portanto efetuadas  $10n$  operações com ponto flutuante, onde  $n$  é o número de átomos presentes no sistema. Este é o número de operações necessário para avaliar o potencial para qualquer instante de tempo, e que naturalmente é também proporcional ao tempo de processamento requerido.

Nas formulações LCAO-MO o número de coeficientes da combinação linear que define a função de onda é igual ao número total de elétrons. Além disso, o cálculo dos coeficientes dessa combinação linear requer a resolução de vários sistemas algébricos cujas ordens são iguais ao número de elétrons presentes no sistema químico.

O número de sistemas algébricos a solucionar é igual ao número de níveis de energia calculados, que por sua vez também é igual ao número total de elétrons. Os níveis de energia são as raízes de polinômios cujo grau é também igual ao número total de elétrons, sendo que esses polinômios são obtidos através do cálculo dos determinantes de matrizes cuja ordem é a mesma.

Esse processo descreve a obtenção da função de onda para um potencial prescrito em função da posição dos núcleos dos átomos. Uma vez calculada a função de onda para cada elétron através desse procedimento, é necessário corrigir o potencial de interação, levando em conta a contribuição dos elétrons.

Corrigido o potencial de interação, este é substituído novamente na equação de Schrödinger independente do tempo, e todo o processo se repete até que seja atingida a convergência para o potencial com cerca de quatro dígitos significativos exatos. Esse processo demanda, em média, cerca de 5 iterações, sendo o procedimento empregado para obter a função de onda para o estado inicial do sistema, isto é, apenas para  $t=0$ .

Para avaliar a evolução temporal da função de onda ao longo do processo reativo, é necessário repetir todas as etapas descritas nos dois parágrafos anteriores para cada intervalo de tempo considerado. Isto significa que existe ainda um loop externo adicional no processo, no qual se efetua a varredura do tempo. Esse loop deve ser executado, em média, 20 vezes, para estimar o estado final do sistema químico. O leitor interessado em analisar detalhes da formulação LCAO-MO pode consultar o apêndice A, ou qualquer referência da área de química quântica.

A comparação apresentada mostra claramente que o esforço empregado na formulação do método proposto é justificado pela redução apreciável do número de operações requeridas para a simulação do sistema reativo, em relação ao número requerido pelas formulações usualmente empregadas.

Apesar das vantagens mencionadas sobre as formulações LCAO-MO, o sistema de simulação possui ainda uma limitação relativamente séria: é necessário testar diversas posições de ataque entre as moléculas para que sejam localizados os sítios de reação. Para sistemas reativos contendo apenas duas espécies químicas essa limitação não oferece maiores dificuldades. Entretanto, ao inserir um terceiro composto, o número de posições de ataque se torna bastante elevado, dificultando consideravelmente o processo de localização desses sítios.

Além do problema relativo às posições de ataque, o sistema não considera a influência do spin sobre o potencial de interação e, portanto despreza as interações spin-orbital que venham a perturbar o respectivo potencial de campo autoconsistente, quando calculado de forma rigorosa. No estágio atual de desenvolvimento do sistema, é difícil avaliar a influência dessas interações sobre a evolução da função que descreve o potencial de interação entre os átomos. Embora esse efeito não deva perturbar de forma significativa a amplitude do potencial durante pequenos intervalos de tempo, eventualmente pode modificar de forma significativa as suas derivadas, podendo resultar em uma alteração apreciável na amplitude do potencial decorridos períodos relativamente maiores de tempo.

Finalmente, o sistema apresenta também duas limitações de ordem operacional: não possui editor de moléculas e não fornece estimativas para as coordenadas dos núcleos dos átomos em uma molécula estável, a fim de estabelecer o estado inicial do sistema químico. No próximo capítulo são apresentadas sugestões para implementar futuros refinamentos no modelo proposto e no próprio código fonte do sistema.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tanto do ponto de vista qualitativo quanto no que diz respeito ao desempenho computacional, o método proposto foi empregado com sucesso na simulação de reações entre moléculas orgânicas para as quais o número de operações com ponto flutuante torna inviável o emprego de sistemas de simulação baseados nas formulações LCAO-MO e similares.

O tempo total de execução requerido, que corresponde na realidade ao tempo necessário para plotar as curvas de nível da função que descreve o potencial de interação, é da ordem de 0,5 segundos por átomo presente no sistema reativo, sendo que essa relação permanece linear até o momento em que se torna necessário acessar o disco rígido para avaliar o somatório que define o potencial.

Esse intervalo de tempo representa menos de 0,1% do tempo de processamento requerido pelos métodos baseados nas formulações LCAO-MO e similares, sem considerar a montagem da matriz cujo determinante produz o polinômio a partir do qual são calculados os níveis de energia, o próprio cálculo desses valores numéricos, através de varredura e métodos iterativos, sendo também desconsiderado o tempo de pós-processamento.

Contudo, a formulação ainda possui deficiências que podem vir a se manifestar futuramente na simulação de cenários para os quais alguns mecanismos de interação não foram considerados. Essas deficiências foram discutidas no capítulo anterior.

Como sugestão para trabalhos futuros, são enumeradas algumas melhorias a implementar no sistema, a fim de levar em consideração os mecanismos até então ignorados, caso se julgue necessário, bem como possibilitar o uso do sistema por parte de um público mais amplo, que tenha interesse por aplicações em química, mas não seja necessariamente especializado na área. Essas sugestões são apresentadas a seguir.

- i) Obter transformações de Bäcklund capazes de mapear equações puramente difusivas em modelos relativistas, tais como a equação de Dirac, ou em modelos de teoria quântica de campos, baseados nos campos de Dirac ou de Maxwell.
- ii) Caso sejam obtidas as transformações, implementar a solução do modelo relativista obtido, a fim de verificar a influência da interação spin-órbita sobre os mecanismos e produtos de reação.

- iii) Formular um potencial quase periódico a fim de representar, utilizando apenas uma única combinação linear de potenciais atômicos, uma população de moléculas idênticas distribuídas ao longo de um domínio extenso, e orientadas ao acaso.
- iv) De posse desse potencial, simular sistemas reativos para os quais são formados diversos produtos finais, a fim de verificar se as proporções nas quais são formados esses produtos estão de acordo com os dados experimentais.
- v) Formular um potencial multipartícula, baseado em funções de argumento oscilante, que possam representar cadeias carbonadas na íntegra ou trechos extensos de cadeias utilizando apenas um termo do somatório que define a solução.
- vi) Elaborar rotinas de entrada e saída de dados para possibilitar o emprego do software ChemSketch como interface gráfica para o sistema de simulação. Esse processo evita a implementação de um editor de moléculas e de uma rotina para estimar as coordenadas dos núcleos dos átomos nas moléculas presentes no domínio.

Note-se que as sugestões apresentadas não implicam a reformulação do método, e nem em eventual aumento do código fonte ou mesmo do tempo de processamento requerido. Isto significa que as futuras formulações irão provavelmente possuir as mesmas características básicas quanto ao desempenho computacional, mesmo considerando novos mecanismos de interação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bjorken, J. and Drell, S., 1964. **“Relativistic Quantum Fields”**, McGraw-Hill, New York.

Daudel, R., Lefebvre, R. and Moser, C., 1959. **“Quantum Chemistry – Methods and Applications”**, Interscience Publisher, New York.

Eisberg, R., Resnick, R., 1986. **“Física Quântica”**, Publicação Rio de Janeiro: Editora Campus.

Flores, E., 1995. “Quantization of the wave function”. **Análise da Conferência “Fundamentals Problems in Quantum Theory”**, pp. 885 – 857.

Gross, F., 1993. **“Relativistic Quantum Mechanics and Field Theory”**, Wiley.

Hutter, J., Curioni, A., 2005. “Car-Parrinello Molecular Dynamics on Parallel Computers. **ChemPhysChem - A European Journal of Chemical and Physics Chemistry**, vol. 6, pp. 1788 – 1793.

Morrone, J. A., Car, R., 2007. “Open Path Integral Car-Parrinello Molecular Dynamics Simulation of Water”. **Blue Gene Watson Days Program**, Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, NJ 08544.

Lowe, J. P., 1978. **“Quantum Chemistry”**, Academic Press, San Diego.

Pillar, F., 1968. **“Elementary Quantum Chemistry”**, McGraw-Hill, New York.

Polyanin, A. D., Zaitsev, V. F., 2004. **“Handbook of Nonlinear Partial Differential Equations”**, Chapman & Hall/CRC.

Pullmann, A., Pullmann, A., 1963. **“Quantum Biochemistry”**, McGraw – Hill, New York.

Reid, R., Prufnitz, J., Poling, B., 1987. **“The Properties of Gases and Liquids”**, McGraw-Hill, New York.

Salgueiro, M., 2003. **“Estudo do Potencial Carcinogênico de Poluentes Utilizando Simulação Molecular”**, Dissertação de Mestrado.

Zimmerman, H., 1975. **“Quantum Mechanics for Organic Chemists”**, Academic Press, New York.

## BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Allinger, N., Cava, M., Jongh, D., Johnson, C., Lebel, N. and Stevens, C., 1976. **“Química Orgânica”**, Guanabara Dois, Rio de Janeiro.

Barone, P. M. V. B., Camilo, A. and Galvão, D. S., 1996. “Theoretical Approach to Identify Carcinogenic Actividade of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, **Physical Review Letters**, vol. 77, pp. 1186-1189.

Barone, P. M. V. B., Braga, R. S. and Galvão, D. S., 2000. “Identifying Carcinogenic Actividade of Methylated and non-Methylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Through Eletronic and Topological Indices”, **Brazilian Journal of Physics**, vol. 30, pp. 560-568.

Carnaham, J., 1972. **“Applied Numerical Methods”**, McGraw-Hill, New York.

Dattoli, G., Gallardo, J. and Torre, A., 1988. “An Algebraic View to the Operatorial Ordering and its Applications to Optics ”, **Rivista del Nuovo Cimento**, vol. 11, N. 11.

Dattoli, G., Giannessi, L., Quattromini, M. and Torre, A., 1998. “Exponential operators, operational rules and evolution problems”, **Il Nuovo Cimento**, vol. 113 B, N. 6, pp. 699-710.

Davenport, J., Siret, Y. and Tournier, E., 1988. **“Computer algebra”**, Academic Press, New York.

Dees, C., Askari, M. and Henley, D., 1996. “Carcinogenic Potential of Benzene and Toluene When Evaluate Using Cyclin-dependent Kinase Activation and p53-DNA”, **Environmental Health Perspectives**, vol. 104, suplemento 6.

Delaney, R., 1983. “Time-marching analysis of steady transonic flow in turbomachinery cascades using the Hopscotch method”, **Journal of Engineering for Power**, vol 105, pp. 272-279.

Dhaubadel, M., Reddy, J. and Tellionis, D., 1987. "Finite-element analysis of fluid flow and heat transfer for staggered bundles of cylinders in cross flow", **International Journal for Numerical Methods Fluids**, vol 7, pp. 1325-1342.

Greenspan, D. and Casuli, V., 1988. "**Numerical Analysis for Applied Mathematics, Science and Engineering**", Addison-Wesley Publishing Co., Redwood City.

Ibragimov, N., 1995. "**CRC Handbook of Lie Group Analysis of Differential Equations**", CRC Press, Boca Raton.

Jameson, A., Schmidt, W. and Turkel, E., 1981. "Numerical solution of the Euler equations by finite volume methods using Runge-Kutta time-stepping schemes, in **AIAA 14th Fluid and Plasma Dynamics Conference**", Palo Alto.

Kolmogorov, F., 1972. "**Elementos de la teoria de Funciones e del Analisis Funcional**", Mir, Moscow.

Kosloff, R., Leforestier, C., Bisseling, R., Cerjan, C., Feit, M., Friesner, R., Guldberg, A., Hammerich, A., Jolicard, G., Karrlein, W., Meyer, H., Lipkin, N., and Roncero, O., 1991. "A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time Dependent Schrödinger Equation", **Journal of Computational Physics**, vol. 94, pp. 59-80.

Kosloff, R., 1994. "Propagation methods for quantum molecular dynamics", **Annual Review of Physical Chemistry**, vol. 45, pp. 145-178.

Maliska, C., 1995. "**Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**", LTC, Rio de Janeiro.

Manevitch, S. I., Dyachkov, P. N., Kharchevnikova, N. V. and Blinova, V. G., 1999. "System for the Prognosis of Contraproductive Properties Using Quantum-Chemical Calculations, **Institute of Biomedical Chemistry**, <http://www.ibmh.msk.su/new/abstracts/man.htm>.

Murrell, J., Bosanac, D., 1992. "The theory of atomic and molecular collisions", **proceedings of the Chemical Society Reviews**, pp. 17-28.



Olver, P., 2000. **“Applications of Lie Groups to Differential Equations”**, Springer-Verlag, New York.

Ortega, J. and Poole, W., 1981. **“Numerical Methods for Differential Equations”**, Pitman Publishing, Marshfield.

Pupka, S., 1989. **“A Spatial Kinetics Reactor Model”**, Physical Energetic Institut, Obninsk, Russia.

Reali, M., Rangogni, R. and Pennati, V., 1984. **International Journal Numerical Methods Engineering**, vol 20, pp. 121.

Reddy, J., 1986. **“Applied Functional Analysis and Variational Methods in Engineering”**, McGraw-Hill, New York.

Solomons, T., 2000. **“Química Orgânica”**, vol. 1 e 2, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro.

Tikhonov, A., Goncharsky, A., Stepanov, V. and Iagola, A., 1990. **“Numerical Methods for Ill-Posed Problems”**, Nauka, Moscou.

Torres, J., 1980. **“Time-marching solution of transonic duct flows”**, Doctoral Thesis, University of London.

Vargas, R., 1990. **“Solution of the Transiente Heat Transfer Equation Using Fractional Derivatives”**, M. Sc. Dissertation, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Zabadal, J. and Vilhena, M., 2000. “An analytical approach to evaluate the photon total cross-section”, **II Nuovo Cimento**, vol. 115 B, N. 5, pp. 493-499.

Zabadal, J., Vilhena, M. and Livotto, P., 2001. “Simulation of Chemical Reactions using Fractional Derivatives”, **II Nuovo Cimento**, vol. 116, pp. 529-545.

## APÊNDICE I

SOLUÇÕES VARIACIONAIS – AS FORMULAÇÕES LCAO-MO (LINEAR  
COMBINATION OF ATOMIC ORBITALS – MOLECULAR ORBITALS)

Nessas formulações a função de onda é representada por uma expansão do tipo  $\Psi = \sum_{k=1}^n c_k \phi_k$  onde as funções de base ( $\phi_k$ ) são usualmente senóides, gaussianas ou funções de Slater (que representam os orbitais s, p, d, e f). Uma vez escolhida a base os coeficientes  $c_k$  são obtidos através da minimização da energia total do sistema dada pelo funcional

$$F(E) = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi H \Psi dx dy dz, \quad (\text{I.1})$$

onde

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (\text{I.2})$$

O funcional é definido dessa forma porque pela equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\Psi = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi. \text{ Assim,}$$

$$F(E) = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi H \Psi dx dy dz = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi E \Psi dx dy dz = E \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 dx dy dz = E \quad (\text{I.3})$$

onde

$$\int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 dx dy dz = 1, \quad (\text{I.4})$$

porque  $\Psi^2$  é normalizada.

Substituindo a expressão de  $\Psi$  em ambas as definições do funcional  $F(E)$

$$F(E) = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi H \Psi dx dy dz = E \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 dx dy dz, \quad (\text{I.5})$$

obtém-se

$$\int \int \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n c_k c_j \phi_k H \phi_j dx dy dz = E \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n c_k c_j \phi_k \phi_j dx dy dz \quad (\text{I.6})$$

Comutando os somatórios com as integrais, resulta

$$\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n c_k c_j \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \phi_k H \phi_j dx dy dz = E \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n c_k c_j \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \phi_k \phi_j dx dy dz \quad (\text{I.7})$$

$$\int \int \int_{-\infty}^{\infty} \phi_k H \phi_j dx dy dz = H_{kj} \quad (\text{I.8})$$

$$\int \int \int_{-\infty}^{\infty} \phi_k \phi_j dx dy dz = S_{kj} \quad (\text{I.9})$$

Os termos  $H_{kj}$  são chamados integrais de  $\begin{cases} \text{Coulomb, para } k = j \\ \text{Ressonância, para } k \neq j \end{cases}$

Os termos  $S_{kj}$  são chamados integrais de  $\begin{cases} \text{Normalização, para } k = j \\ \text{Sobreposição ("overlap"), para } k \neq j \end{cases}$

Reescrevendo a equação resultante em termos de  $H_{kj}$  e  $S_{kj}$

$$\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n c_k c_j (H_{kj} - E S_{kj}) = 0 = \varepsilon \quad (\text{I.10})$$

onde  $\varepsilon$  é o funcional a minimizar.

A fim de minimizar  $\varepsilon$ , são impostas as seguintes condições

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_j} = 0, \quad \forall (k, j) \quad (\text{I.11})$$

Como

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_k} = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n c_j (H_{kj} - ES_{kj}) \quad (\text{I.12})$$

e

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_j} = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n c_k (H_{kj} - ES_{kj}) \quad (\text{I.13})$$

as condições impostas produzem um sistema de equações lineares cuja forma matricial é dada por

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I.14})$$

onde

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{bmatrix} = A \quad (\text{I.15})$$

e

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = \underset{\sim}{C} \quad (\text{I.16})$$

Como o sistema é homogêneo, a única forma de garantir que a solução não resulte trivial, i. e.  $(c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0)$  consiste em impor a condição  $\det(A) = 0$ , isto é, assumir que a matriz  $A$  é singular.

A solução da equação  $\det(A) = 0$  fornece os valores numéricos das energias permitidas. Calculados os valores de  $E$  ( $E_1, E_2, \dots, E_N$ ), o sistema sub-determinado  $A_C = 0$  é resolvido para cada um dos valores encontrados. A solução de cada sistema consiste em um conjunto de coeficientes numéricos  $(c_1, c_2, \dots, c_n)$  válido para o  $n$ -ésimo nível de energia de modo que para cada valor  $E_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) está associada uma função de onda na forma  $\Psi_n = \sum_{k=1}^n c_{kn} \phi_k$ , que descrevem os orbitais eletrônicos da molécula em estudo. (A medida que  $n$  cresce, as funções  $\Psi_n$  decrescem estados mais excitados ou seja “mais antiligantes”).

O custo computacional das formulações LCAO-MO é bastante elevado, pois envolve uma série de etapas numéricas onerosas:

1. Avaliação de integrais para construir a matriz  $A$ . – Requer o cálculo de  $M^2$  integrais triplas (na prática,  $M \cong 10 \times$  número de átomos da molécula);
2. Cálculo do determinante da matriz  $A$  dentro de um esquema iterativo para avaliação de raízes. – Requer  $M!$  operações com ponto flutuante por iteração;
3. Resolução de  $N$  sistemas lineares  $MXM$  subdeterminados (porque  $A$  é singular). –

Requer cerca de  $\frac{M^3}{3}$  operações por sistema. Como  $N \approx M$ , o número total de operações resulta  $N \frac{M^3}{3} \approx \frac{M^4}{3}$

A fim de contornar essas dificuldades, Hückel propôs um método simplificado que dispensa o cálculo das integrais  $H_{kj}$  e  $S_{kj}$  (o método é válido para hidrocarbonetos). Möbius e Hückel criaram regras para a obtenção das energias permitidas, dispensando também o cálculo do determinante de  $A$  e a resolução da equação algébrica correspondente. Heilbronner obteve uma expressão para as energias de hidrocarbonetos cíclicos polisaturados, dada por:

$$E_n = 2 \cos\left(\frac{2n+1}{M} \pi\right); \quad (n = 1, 2, \dots, M-1) \quad (\text{I.17})$$

Posteriormente, algumas estratégias baseadas na teoria de grupos de Galois simplificam o cálculo do determinante de  $A$ , produzindo soluções numéricas de baixo custo computacional.

Algumas extensões e modificações posteriores do método de Hückel (extended Hückel method/Zimmerman, H., cap. 4) permitiram a aplicação da idéia original de Hückel a sistemas moleculares em geral.

As melhorias implementadas no método de Hückel foram basicamente três:

1. Inclusão de heteroátomos em cadeias carbônicas;
2. Utilização de orbitais híbridos e orientados arbitrariamente no espaço;
3. Cálculo mais refinado das integrais  $H_{kj}$  e  $S_{kj}$  sem efetuar o processo de integração de forma explícita.

Foi também incluída a interação spin-órbita, tanto no método de Hückel quanto nas demais formulações LCAO-MO.

## APÊNDICE II

### ALGORITMOS UTILIZADOS PARA SIMULAR A REAÇÃO ENTRE O ÁTOMO DE POTÁSSIO E O DE FLÚOR E A REAÇÃO ENTRE A MOLÉCULA DE BENZENO E A DE ETILAMINA

#### II.1 Algoritmo da Reação entre o Átomo de Potássio e o de Flúor

```

> restart:
> with(plots):
> c1:=-.2171472410*ra^2;
> c0:=Pion*(-c1)^(3/2);
> g0:=30*exp(-50*((x-xc)^2+(y-yc)^2+(z-zc)^2));
> f0:=-c0/(-c1+4*alpha*t)^(3/2)*exp(lambda*t+1/(c1-4*alpha*t)*((x-xc)^2+(y-yc)^2+(z-
zc)^2));
> n:=2:
> l[1]:={xc=1,yc=0,zc=0,z=0,ra=2.77,Pion=4.22,lambda=.001,alpha=.002}:
> l[2]:={xc=-1,yc=0,zc=0,z=0,ra=.57,Pion=17,lambda=.015,alpha=.001}:
> for i from 1 to n do f[i]:=subs(l[i],f0) end do:
> v:=sum(f[k],k=1..n):
> for t from 0 to 100 by 20 do plot3d(v,x=-2..3,y=-2..2,style=patchcontour,shading=zhue,
axes=boxed,grid=[40,40],orientation=[-90,0],contours=10) end do:
> #unassign('t');
> #animate3d(v,x=-2..3,y=-2..2, t=0..100, frames=50, style=patchcontour, shading=zhue,
axes=boxed,grid=[40,40],orientation=[-90,0],contours=10);

```

## II.2 Algoritmo da Reação entre a Molécula de Benzeno e a de Etilamina

```

> restart:
> with(plots):
> c1:=-.2171472410*ra^2;
> c0:=Pion*(-c1)^(3/2);
> g0:=30*exp(-50*((x-xc)^2+(y-yc)^2+(z-zc)^2));
> f0:=-c0/(-c1+4*alpha*t)^(3/2)*exp(lambda*t+1/(c1-4*alpha*t)*((x-xc)^2+(y-yc)^2+(z-zc)^2));
> n:=22:
> l[1]:={xc=2,yc=0,zc=0,z=0,ra=.91,Pion=11,lambda=.015,alpha=.001}:
> l[2]:={xc=-2,yc=0,zc=0,z=0,ra=.91,Pion=11,lambda=.015,alpha=.001}:
> l[3]:={xc=1,yc=1.732,zc=0,z=0,ra=.91,Pion=11,lambda=.015,alpha=.001}:
> l[4]:={xc=1,yc=-1.732,zc=0,z=0,ra=.91,Pion=11,lambda=.015,alpha=.001}:
> l[5]:={xc=-1,yc=1.732,zc=0,z=0,ra=.91,Pion=11,lambda=.015,alpha=.001}:
> l[6]:={xc=-1,yc=-1.732,zc=0,z=0,ra=.91,Pion=11,lambda=.015,alpha=.001}:
> l[7]:={xc=4,yc=0,zc=0,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[8]:={xc=-4,yc=0,zc=0,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[9]:={xc=2,yc=3.464,zc=0,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[10]:={xc=2,yc=-3.464,zc=0,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[11]:={xc=-2,yc=3.464,zc=0,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[12]:={xc=-2,yc=-3.464,zc=0,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[13]:={xc=3,yc=2,zc=0,z=0,ra=.75,Pion=14.2,lambda=.02,alpha=.001}:
> l[14]:={xc=5,yc=2,zc=-0.5,z=0,ra=.91,Pion=11,lambda=.015,alpha=.001}:
> l[15]:={xc=7,yc=2,zc=0,z=0,ra=.91,Pion=11,lambda=.015,alpha=.001}:
> l[16]:={xc=5,yc=2,zc=1,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[17]:={xc=5,yc=2,zc=-1,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[18]:={xc=5,yc=3.5,zc=0,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[19]:={xc=5,yc=.5,zc=0,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[20]:={xc=8,yc=1.2,zc=1,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[21]:={xc=8,yc=2.8,zc=1,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> l[22]:={xc=8,yc=3,zc=-1,z=0,ra=.79,Pion=13.2,lambda=.01,alpha=.001}:
> for i from 1 to n do f[i]:=subs(l[i],f0) end do:
> v:=sum(f[k],k=1..n):

```



```
> for t from 0 to 100 by 20 do plot3d(v,x=-5..8,y=-4..4, style=patchcontour, shading=zhue,  
axes=boxed,grid=[40,40],orientation=[-90,0],contours=10) end do:  
> #unassign('t');  
> #animate3d(v,x=-5..8,y=-4..4,t=0..100,frames=50,style=patchcontour,shading=zhue,  
axes=boxed,grid=[40,40],orientation=[-90,0],contours=10);
```