TÉCNICAS COMPUTACIONAIS EM QUÍMICA

Carlos E. Bielschowsky*, Graciela Arbilla, Denisio M. Togashi
Instituto de Química, Departamento de Físico-Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Cidade Universitária
21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 19/4/93; cópia revisada em 12/1/94

We present a new course in Computational Chemistry that is being ministered since 1992 at the Physical-Chemistry Department of the Federal University of Rio de Janeiro. In this course the students use different techniques of theoretical chemistry in problems like spectroscopy, chemical kinetics, molecular mechanics and thermodynamics among others.We also show two examples of the kind of work developed in this course. One example concerns the determination of roto-vibrational spectra of simple molecules using Ab-Initio potential surfaces. The second example treats the numerical integration of rate equations of kinetic systems.

Keywords: education, computational chemistry, physical chemistry.

I. INTRODUÇÃO

A área de computação vem se desenvolvendo com uma velocidade impressionante. Por exemplo, conseguimos atualmente realizar em alguns minutos, com um micro-computador PC/486 relativamente barato, aquilo que tomava horas há cerca de quinze anos, em computadores de grande porte, caros e de difícil manutenção.

Este avanço na área de computação permitiu à Química Teórica trazer para o campo prático uma série de metodologias que eram utilizadas apenas de forma qualitativa. Assim, dispomos hoje em dia de uma série de ferramentas teóricas em diversas áreas, tais como Química Quântica, Mecânica Molecular, Termodinâmica Estatística, Cinética Química, Espectroscopia, Dinâmica Química, Proteínas e Polímeros.

Estes recursos estão sendo cada vez mais utilizados em diversos campos práticos, tais como o desenvolvimento de novas drogas pela indústria farmacêutica, na área de catálise em petroquímica, no desenvolvimento de novos produtos em microeletrônica, na modelagem das reações de oxidação de hidrocarbonetos de interesse nas industrias automobilísticas e do petróleo.

Dada a crescente aplicação prática destas técnicas, e pensando no futuro de nossos alunos enquanto profissionais do século XXI, resolvemos implantar uma disciplina que os familiarizasse com as principais técnicas em Química Teórica.

Nesta disciplina os alunos trabalham, por exemplo, com Métodos Ab-Initio e Semi-empírico de cálculo de estrutura eletrônica, com métodos de Mecânica e Dinâmica Molecular, com técnicas teóricas de Cinética Química, com cálculos de grandezas termodinâmicas de soluções e com cálculo de propriedades ligadas à espectroscopia por fótons e elétrons.

Trata-se de um curso eletivo, com pré-requisito de Físico-Química III (Química Quântica) e que conta com duas horas semanais de teoria e quatro de prática (computacional). Este curso foi ministrado pela primeira vez no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ, no segundo semestre de 1992.

Para ministrar esta disciplina, foi necessário montar um laboratório de ensino em computação para os alunos de graduação de nosso Departamento. Este laboratório também foi utilizado em outros cursos de Graduação e Pós-Graduação, e conta atualmente com três micro-computadores PC-486, duas impressoras e um ploter, adquiridos em grande parte com verba do PARG-1 (Projeto de Apoio a Renovação de Graduação) da UFRJ.

Pretendemos criar um curso agradável aos alunos, que permita alguma liberdade em termos de escolha dos assuntos de trabalho abordados. Dentro desta ótica, os alunos contam com algumas práticas obrigatórias, que fornecem uma visão geral das diferentes metodologias, e um grande número de práticas opcionais, onde eles escolhem a área e assuntos que lhes despertam maior interesse. A avaliação é feita através dos relatórios das práticas.

Também em termos de horário achamos importante dar liberdade aos alunos, que contam com duas horas de teoria por semana, obrigatórias, seguidas de uma hora de trabalho experimental, onde discutimos em grupo os principais problemas encontrados durante a semana de trabalho. O aluno cumpre com um mínimo de quatro horas semanais de trabalho prático, sendo encorajado a utilizar o laboratório ao máximo. O acesso ao laboratório é permitido também à noite e durante os finais de semana.

Uma vez que este curso é recente, ainda não foi possível introduzir todas as práticas originalmente idealizadas. Cada prática requer roteiros e programas de computação nem sempre disponíveis com facilidade. Contamos no trabalho de elaboração desta disciplina com a colaboração de dois alunos de iniciação científica, Júlio Trevas e Sidney Telles Belchior de Oliveira Filho e dos colegas de Departamento, Márcio José Estillac de Mello Cardoso e Marco Antonio Chaer Nascimento.

Também colaboram com este projeto o Prof. Luis Carlos Gomide, que fornecerá as práticas ligadas à aplicação da metodologia de integração de Monte Carlo com termodinâmica estatística ao cálculo de propriedades de soluções, e o Prof. Alfredo Simas (UFPE) pelas sugestões de algumas práticas em mecânica molecular.

Na segunda seção discutimos as práticas já disponíveis e algumas idéias em desenvolvimento e a seção V contém as conclusões deste trabalho.

Para dar uma visão mais clara deste curso vamos apresentar também o roteiro de algumas práticas, e alguns dos resultados obtidos pelo aluno de graduação, Denisio Masaharu Togashi, no segundo semestre de 1992. Trata-se de aproximadamente 20% do trabalho realizado pelo referido aluno no curso.

Selecionamos dois conjuntos de resultados que serão discutidos em seções separadas. O primeiro, apresentado na seção III, refere-se a duas práticas que visam discutir o espectro roto-vibracional de moléculas diatômicas no estado eletrônico fundamental. O segundo, apresentado na seção IV refere-se a uma prática onde são integradas numericamente as equações de velocidade de várias reações químicas.

II. PRÁTICAS

Dividimos os assuntos abordados neste curso, nos seguintes sub-ítens:

a. Métodos Ab-Initio e Semi-Empíricos
b. Espectroscopia
c. Mecânica Molecular
d. Cinética Química
e. Termodinâmica

Vejamos agora, para cada ítem, as práticas já implementadas, bem como algumas idéias em desenvolvimento.

II.a - Métodos Ab-initio e Semi-empírico

As práticas a.1 e a.2 pretendem familiarizar o aluno com cálculos Hartree-Fock-Rootham. Na prática a.1 ele estuda o efeito das funções de base utilizadas nos cálculos de propriedades tais como, potencial de ionização (via teorema de Koopmans) para átomos. Na prática a.2 o aluno calcula a função de onda e coloca em gráficos diversos orbitais atômicos de valência e camada interna para os átomos de Argônio e Neônio e analisa o caráter e a forma destes orbitais.

Na prática a.3 o aluno calcula a função de onda colocando em gráficos todos os orbitais moleculares do CO_2 e, juntamente com os potenciais de ionização, discute o caráter dos diversos orbitais.

As práticas de a.4 a a.7, visam discutir a ligação química olhando os resultados (inclusive os orbitais em gráficos) para os elétrons de valência de diversas moléculas determinados em cálculos Ab-Initio. Assim, por exemplo, são estudadas ligações iônicas e covalentes, comparados resultados para ligações covalentes simples, duplas, triplas, etc...

Nas práticas a.8 e a.9 são utilizados métodos Semi-empíricos na determinação da estrutura eletrônica de moléculas sendo, em alguns casos, os resultados comparados com resultados de cálculos Ab-Initio e discutidas as diferenças entre as metodologias.

Na prática a.10 (que pode tomar um tempo maior) o aluno é encorajado a escolher um problema de seu interesse, utilizando, neste estudo, uma das duas metodologias, ou ambas.

II.b - Espectroscopia

As práticas b.1, b.2 e b.3 referem-se à espectroscopia rotacional e vibracional do estado eletrônico fundamental de moléculas. Os roteiros das práticas b.1 e b.2 estão colocados na seção III e tratam do espectro roto-vibracional de moléculas diatômicas. Em ambos os casos, são calculadas curvas de potencial em cálculos Ab-Initio. Na prática b.1 utiliza-se o modelo de oscilador harmônico e rotor rígido para determinar o espectro roto-vibracional, e na prática b.2 utiliza-se o potencial de Morse e/ou teoria de perturbação de segunda ordem, para as correções anarmônicas. Na prática b.3, o aluno é encorajado a estudar um modo de vibração de uma molécula de seu interesse.

Na prática b.4 o aluno calcula a Força do Oscilador Generalizada e a Força do Oscilador Ótico para processos de excitação de átomos por elétrons rápidos e fótons.

Na prática b.5 determina-se a Seção de Choque Diferencial Elástica (SCDE) para interação de elétrons com átomos, utilizando o método de ondas parciais, e na prática b.6 a SCDE para interação de elétrons com moléculas utilizando o Modelo de Átomos Independentes (MAI).

II.c - Mecânica molecular

Pretendemos neste conjunto de práticas não apenas familiarizar os alunos com esta técnica, como também mostrar como se determinam os campos de força.

Na prática c.1 utiliza-se alguns códigos de mecânica molecular com o objetivo de familiarizar os alunos com este tipo de "software" (aqueles que já utilizaram anteriormente estes códigos devem passar para a prática seguinte). São construídas algumas moléculas e otimizadas as geometrias de alguns casos simples.

As prática c.2, c.3, c.4 e c.5 visam introduzir os alunos em um campo de força simples, do tipo MM2. Nestas práticas eles constroem inicialmente superfícies de potencial utilizando métodos Ab-Initio. Em seguida, os parâmetros do campo de força são determinados, ajustando-se as curvas do campo MM2 com as curvas determinadas com o método Ab-Initio. As duas curvas (Ab-Initio e ajustadas) são representadas sobrepostas, para observar visualmente se o ajuste está razoável. A prática c.2 trata do modo de estiramento, a prática c.3 do modo de distorção angular, a prática c.4 do modo estiramento-distorção angular e a prática c.5 do modo de torção.

Na prática c.6 discutimos, com exemplos, as interações de van der Waals.

As práticas c.7 e c.8 são aplicações desta metodologia, seguindo algumas sugestões do Prof. Simas. A prática c.7 trata do potencial de mudança de conformação barco-cadeira do cicloexano e na prática c.8 pretende-se criar um remédio para o sítio ativo de uma proteína. Algumas outras sugestões serão implementadas em breve, como a determinação de energia de solvatação.

Na prática c.9 pretende-se que os alunos utilizem qualquer uma das três metodologias, Cálculos Ab-Initio, Semi-Empírico e Mecânica Molecular na otimização de geometria em um problema de seu interesse.

Na prática c.10 o aluno é introduzido em software de Mecânica Molecular que utiliza campos de força mais precisos e necessitam de computadores mais sofisticados. Neste caso utilizamos as estações RISC/IBM, sendo a prática realizada sob orientação do Prof. Marco Antonio Chaer Nascimento.

II.d - Cinética Química

Este módulo conta atualmente com quatro práticas construídas pela Prof. Graciela Arbilla.

A prática d.1 trata dos métodos para resolver sistemas de equações diferenciais de velocidade. Utiliza-se um código computacional baseado no método explícito de Adams-Bashforth apropriado para sistemas não rígidos, determinam-se as curvas de concentração em função do tempo para as espécies envolvidas, analisa-se a importância da escolha certa dos parâmetros e comparam-se os resultados numéricos com resultados analíticos.

A prática d.2 aplica o mesmo código computacional para a resolução de sistemas não rígidos, de mediana complexidade e de interesse prático, como reações reversíveis e enzimáticas.

A prática d.3 trata de sistemas complexos, que envolvam um grande número de equações diferenciais, acopladas e rígidas. Usa-se um código computacional baseado no método semi-implícito preditor corretor de Gear, e a subrotina LSODE, cedida pelo Prof. A. C. Hindmarsh do LLNL (Livermore). Como exemplo é modelada a reação de combustão do metano a 2000 °K.

Na prática d.4 o aluno escolhe um problema de seu interes-

se e usa uma das duas metodologias de integração numéricas disponíveis.

II.e - Termodinâmica

Trata-se, sem dúvida, do módulo no momento menos desenvolvido. Conta atualmente com apenas duas práticas, construídas pelo Prof. Marcio José Estillac de Mello Cardoso.

A prática e.1 utiliza o modelo EUNI ("EXTENDED UNIQUAC") no cálculo de equilíbrio líquido-vapor em sistemas com eletrólitos fortes, com um ou dois solventes.

A prática e.2 consiste em estimar alguns parâmetros do modelo EUNI e a verificação de possíveis melhorias nos valores de pressão e fração molar calculados pelo modelo.

II.f - Práticas em desenvolvimento

Estamos trabalhando em um conjunto de práticas novas, seguem alguns exemplos:

Práticas para calcular a intensidade de excitações roto-vibracionais de moléculas simples, calculando os elementos de matriz de dipolo. Também pretendemos, na mesma linha, determinar as intensidades relativas entre os picos vibracionais para excitações eletrônico-rotacionais em algumas moléculas simples e desejamos introduzir o cálculo de Força de Oscilador Ótico e Generalizado para excitações eletrônicas de moléculas por elétrons rápidos e fótons.

Práticas de cálculo de constantes de velocidade usando as teorias de Estado de Transição e de Rice, Ramsperger, Kassel e Marcus para reações unimoleculares.

Em algumas práticas é utilizada a técnica de integração de Monte Carlo na determinação de parâmetros de soluções. Estas práticas estão sendo montadas pelo Prof. Luis Carlos Gomide da UFSCar.

Pretendemos também no futuro introduzir neste curso, a técnica de Dinâmica Molecular no cálculo de grandezas termodinâmicas, práticas ligadas à determinação de caminhos de síntese.

III. ESPECTRO ROTO-VIBRACIONAL DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

As práticas b.1 e b.2 tratam do espectro roto-vibracional de moléculas diatômicas. Na prática b.1 estuda-se o sistema com o modelo de oscilador harmônico e rotor rígido. Na prática b.2 o modelo é aprimorado para correções anarmônicas do potencial com teoria de perturbação, ou utilizando um potencial de Morse.

A seção III.a apresenta o roteiro destas duas práticas.A seção III.b apresenta alguns elementos teóricos necessários na análise dos resultados, e a seção III.c os resultados obtidos por Togashi.

III.a - Roteiros das práticas b.1 e b.2

Técnicas Computacionais em Química - prática b.1

Espectroscopia Rotacional e Vibracional para Moléculas Diatômicas

O objetivo desta prática é determinar valores para as constantes rotacionais e vibracionais do Hidreto de Lítio a partir de cálculos Ab-Initio, bem como pesquisar a dependência destes resultados com a base utilizada nos cálculos Ab-Initio. Vamos trabalhar nesta prática no contexto da aproximação de rotor rígido aliada ao ajuste do potencial V(R) (referente à energia eletrônica) por um potencial de oscilador harmônico.

1) Calcule a função de onda para a molécula de LiH, ou CO ou outra de seu interesse, utilizando as bases STO-3G e uma base mais expandida, para diversos valores da distância entre os núcleos R.

2) Utilize um programa gráfico para inicialmente desenhar uma curva da energia como função de R. Em seguida faça um ajuste de sua curva por uma função $E(R-R_e) = K(R-R_e)^2/2$, determine K e R_e. Determine, utilizando seus valores para K e R_e, a posição dos picos no espectro de excitação roto-vibracional desta molécula. Compare com valores experimentais e discuta o acordo entre os seus resultados e os resultados experimentais, assim como as várias aproximações que você utilizou na obtenção de seus resultados.

3) Determine, utilizando seus valores para R_e supondo o modelo do rotor rígido, a distribuição de probabilidade (p_j) de ocupação dos níveis rotacionais do Hidreto de Lítio na temperatura ambiente utilizando a estatística de Boltzman, ou seja, que

$$p_j = N_j/N_{j'} = [(2J+1)/(2J'+1)] \exp [-(E_j - E_{j'})/kT] \qquad (1)$$

Sendo k a constante de Boltzmann e T a temperatura, desenhe o espectro de excitação roto-vibracional desta molécula na temperatura ambiente, e compare com um espectro experimental (suponha que a probabilidade de excitação, respeitadas as regras de seleção, dependa apenas da ocupação dos níveis rotacionais antes da interação com os fótons. Em outros termos, suponha que o elemento de matriz de dipolo entre estados rotacionais seja constante para $\Delta J = \pm 1$, e nulo para outros valores de ΔJ).

4) Discuta seus resultados, comentando as limitações de seus cálculos e o modelo utilizado.

Técnicas Computacionais em Química - Prática b.2

Espectroscopia Roto-Vibracional para Moléculas Diatômicas

O objetivo desta prática é mostrar ao aluno como melhorar o procedimento utilizado na prática b.1 no cálculo do espectro roto-vibracional do estado eletrônico fundamental de moléculas lineares. Neste caso não vamos trabalhar no contexto do modelo de rotor rígido nem de oscilador harmônico.

1) Escolha uma molécula diatômica de seu interesse, que possua resultados experimentais para permitir um parâmetro de análise da qualidade do cálculo.

2) Determine a energia total como função de R com cálculo Ab-Initio utilizando a melhor base disponível. É importante, já que estamos querendo discutir o modelo de rotor rígido e oscilador harmônico em contraposição da solução acima mencionada, dispor de uma curva V(R) de boa qualidade. Para tal, precisamos de uma boa base.

3) Ajuste a este potencial a curva $E(R-R_e) = K(R-R_e)^2/2$, bem como a curva $V_m(R-R_e) = D_e[1-e^{-\alpha(R-R_e)}]^2$.

4) Com estes resultados, determine valores numéricos para as energias roto-vibracionais com os dois modelos e discuta seus resultados.

5) Ajuste agora o potencial $V(R-R_e)$ por um polinômio de quarta ordem. Utilizando teoria de perturbação de primeira e segunda ordem, calcule o espectro roto-vibracional tomando como solução não perturbada os resultados com oscilador harmônico e rotor rígido, e como perturbação os termos de terceira e quarta ordem do potencial ajustado.

6) Compare agora seus resultados com os resultados experimentais, e discuta a validade do modelo de rotor rígido aliado ao ajuste por potencial de oscilador harmônico.

III.b - Um pouco de teoria

Trabalhando no contexto da Aproximação de Born-Oppenheimer, sendo $\phi(R,\theta,\varphi)$ a auto-função da Hamiltoniana Nuclear, H_n, no referencial do centro de massa temos:

$$H_n\phi(R,\theta,\varphi) = E_{nuclear}\phi(R,\theta,\varphi) \quad (2)$$

$$H_n = -\nabla^2/2\mu + V(R-R_e) \quad (3)$$

$$\nabla^2 = \frac{h^2}{R^2}\frac{\delta}{\delta R}\left(R^2\frac{\delta}{\delta R}\right) - \frac{L^2}{R^2} \quad (4)$$

onde L^2 é operador de momento angular, que fornece como auto-valor $J(J+1)h^2$.

Substituindo os termos $J(J+1)h^2/R^2$ e $V(R-R_e)$ respectivamente por $J(J+1)h^2/R_e^2$ e $1/2K(R-R_e)^2$, utilizando portanto as aproximações do oscilador Harmônico e rotor rígido, obtemos:

$$\Phi = \Phi_{vib} \cdot \Phi_{rot} \quad \text{e} \quad E_{nuc} = E_{vib} + E_{rot} \quad (5)$$

onde

$$E_{nuc} = h\nu(n + 1/2) + hBJ(J+1) \quad (6)$$

sendo B a constante rotacional e ν a frequência vibracional.

Vejamos agora um tratamento um pouco menos aproximado que o modêlo do oscilador harmônico e rotor rígido discutido acima. Para tal, vamos considerar inicialmente uma expansão de Taylor para o termo $J(J+1)h^2/R^2$ na forma:

$$\frac{J(J+1)h^2}{R^2} = \frac{J(J+1)h^2}{R_e^2\,[1 + (R-R_e)/R_e]^2} =$$

$$\frac{J(J+1)h^2}{R_e^2}\,[1 - 2(R-R_e)/R_e + 3(R-R_e)^2/R_e^2 - 4(R-R_e)^3/R_e + \ldots \quad (7)$$

Se consideramos agora $V(R-R_e)$ como um potencial de Morse, dado por:

$$V_m(R-R_e) = D_e[1-e^{-\alpha(R-R_e)}]^2 \quad (8)$$

e inserirmos na equação (3), utilizando nesta equação os três primeiros termos da expressão (7) para o termo $J(J+1)h^2/R^2$, obtemos uma solução analítica para aquela equação de autovalores. A expressão para $E_{nuclear}$ neste caso é dada por:

$$E_{nuclear} = h\nu(n+1/2) - h\nu X_e(n+1/2)^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$
$$-\alpha(n+1/2)J(J+1) \quad (9)$$

sendo n e J os números quânticos vibracionais e rotacionais respectivamente, B, D, X_e constantes que podem ser encontradas nos livros textos[1,2], e α o parâmetro ajustado do potencial de Morse $V_m(R-R_e)$. A expressão acima mostra que neste caso estão sendo considerados os termos de acoplamento roto-vibracional, bem como correções devido à anarmonicidade do potencial.

Uma outra forma de tratar o problema consiste em utilizar teoria de perturbacão para corrigir as aproximações de oscilador harmônico e rotor rígido. Neste caso consideramos o potencial $V(R-R_e)$ da equação (3) como uma expansão do tipo Taylor perto da posição de equilíbrio:

$$V(R-R_e) = (1/2!)V^{II}(R_e)\,(R-R_e)^2 + (1/3!)V^{III}(R_e)\,(R-R_e)^3$$
$$+ (1/4!)V^{IV}(R_e)\,(R-R_e)^4 \quad (10)$$

O primeiro termo da expansão (10) corresponde ao modêlo de oscilador harmônico, podendo-se considerar os demais como perturbações. Da mesma forma, na expansão (7), o primeiro termo corresponde ao modelo do rotor rígido, podendo-se considerar os demais como perturbações. Considerando-se o segundo e terceiro termo das expressões (7) e (10) como perturbações, e utilizando teoria de perturbação de segunda ordem, obtem-se para a energia corrigida:

$$E \cong E\,(R_e) + (n + 1/2)h\nu_e + (J + 1)hB_e - (n + 1/2)^2hX\nu_e$$
$$- h\alpha_e\,(n + 1/2)J(J + 1) - h\bar{D}_e\,J^2(J + 1)^2 + hYOO \quad (11)$$

sendo

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\left[-\frac{V^{II}(R_e)}{\mu}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (11a)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2\mu R_e^2} \quad (11b)$$

$$X\nu_e = \frac{B_e^2 R_e^4}{4\,h\nu_e^2}\left[\frac{10B_e R_e^2[V^{III}(R_e)]^2}{3\,h\nu_e^2} - V^{IV}(R_e)\right] \quad (11c)$$

$$\alpha_e = \frac{-2\,B_e^2}{\nu_e}\left[\frac{2B_e R_e^3 V^{III}(R_e)}{h\nu_e^2} + 3\right]$$

$$\bar{D}_e = \frac{4\,B_e^3}{\nu_e^2}$$

$$YOO = \frac{B_e^2 R_e^4}{16\,h\nu_e^2}\left[V^{IV}(R_e) - \frac{14B_e R_e^2[V^{III}(R_e)]^2}{9\,h\nu_e^2}\right]$$

III.c Resultados

Foram gerados diversos resultados no trabalho realizado por Denisio nestas duas práticas. Vamos mostrar apenas alguns resultados mais significativos.

A Tabela 1 compara as frequências experimentais do espectro roto-vibracional do CO com os valores teóricos obtidos utilizando o modelo de oscilador harmônico aliado à aproximação de rotor rígido. É importante salientar que a primeira prática é realizada em um intervalo de tempo bastante inferior à segunda e, conforme mostram os resultados, já permite ao aluno uma aproximação razoável ao espectro.

A Tabela 2 apresenta os resultados para a posição dos picos R(0) ($n = 0 \rightarrow 1$, $J = 0 \rightarrow 1$) e P(1) ($n = 0 \rightarrow 1$, $J = 1 \rightarrow 0$) no

Tabela 1 - Comparação das freqüência (em cm^{-1}) experimentais e calculadas para o CO. Os valores das freqüências de absorção foram obtidos na referência 3, que cita as referências 4 e 5.

Posição	Experimental	Calculado
P(5)	2123, 700	2195, 215
P(4)	2127, 684	2198, 952
P(3)	2131, 633	2202, 690
P(2)	2135, 548	2206, 427
P(1)	2139, 427	2210, 165
R(0)	2147, 087	2217, 639
R(1)	2150, 858	2221, 377
R(2)	2154, 599	2225, 114
R(3)	2158, 301	2228, 852
R(4)	2161, 971	2232, 589

Tabela 2 - Freqüências (em cm^{-1}) experimentais e calculadas para o CO. O modelo 1 utiliza a aproximação do rotor rígido e oscilador harmônico, o modelo 2 utiliza o potencial de Morse e o modelo 3 considera a contribuição dos termos anarmônicos para as energias com teoria de perturbação de segunda ordem. Sendo os dois últimos modelos com o rotor não rígido.

Posição	Experimental	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
P(2)	2135, 548	2206, 427	2262, 245	2256, 630
P(1)	2139, 427	2210, 165	2266, 318	2260, 507
R(0)	2147, 087	2217, 639	2273, 954	2268, 118
R(1)	2150, 858	2221, 377	2277, 721	2271, 884

espectro roto-vibracional do CO, utilizando a base 6-31G para os três modelos, ou seja, oscilador harmônico, potencial de Morse e teoria de perturbação. Contraditoriamente ao esperado, o melhor resultado foi obtido com o modelo do oscilador harmônico. Isto decorre provavelmente do fato de que o método de Hartree-Fock não fornece bons resutados para grandes valores de distância internuclear, logo, para a energia de dissociação, que está sendo levada em consideração nos cálculos com o potencial de Morse e com teoria de perturbação. Por outro lado, conforme discutiremos em seguida, os resultados para os termos anarmônicos (que dependem da forma do potencial em torno do mínimo, razoavelmente bem representados em cálculos H-F), estão bem descritos com potencial de Morse.

A Figura 1 mostra o ajuste do potencial de Hartree-Fock com as funções potenciais dos modelos estudados. Podemos observar que a curva do oscilador harmônico descreve de forma razoável apenas regiões muito próximas ao equilíbrio. Observa-se também que um polinômio de quarto grau, dado pela expressão (9), ajusta-se numa maior faixa de distâncias internucleares. Contudo, a curva que melhor se ajusta ao conjunto de pontos calculados, é a do potencial de Morse.

A Figura 2 compara o espectro rotacional puro experimental com espectro determinado utilizando o potencial de Morse para ajustar o potencial Hartree-Fock. As energias de excitação são dadas pela expressão (8), e para as intensidades considera-se a seguinte expressão.

$$I_{abs} = N_m.B_{mn}h\nu_{mn} \qquad (12)$$

sendo N_m a diferença entre as razões das populações dos níveis m e n , pelos seus respectivos graus de degenerescência, B_{mn} a probabilidade de transição e $h\nu_{mn}$ a energia de excitação que pode ser aproximada pela expressão do modelo de rotor rígido. Utilizando a expressão de Boltzmann para a população como função da temperatura, considerando as de excitação dadas pela expressão do rotor rígido e a regra de seleção $\Delta J = +1$ obtém-se para N_m:

$$[N_j/(2J + 1)]\ \{1 - \exp\ [-2BJ(J + 1)/kT]\}$$

Contudo, pela mesma expressão, podemos relacionar N_j da seguinte forma:

$$N_j = N_0(2J + 1)\ \{\exp\ [-BJ(J + 1)/kT\ ]\}$$

O cálculo da probabilidade de transição B_{nm} envolve alguns códigos computacionais que pretendemos utilizar em breve neste curso. Podemos entretanto aproximá-lo :

$$B_{nm}\ \alpha\ (J+1)\mu^2 \qquad (15)$$

sendo μ o momento de dipolo permanente.

Introduzindo as expressões 12, 13 e 14 na expressão 11, obtemos:

$$I_{abs}\ \alpha\ \exp\ [-BJ(J+1)/kT].\{1-\exp[-2B(J+1)/kT]\}.(J+1)^2 \qquad (16)$$

A Figura 2 mostra um excelente acordo entre os resultados experimentais e teóricos para as frequências de excitação, e um acordo apenas razoável para as intensidades. Este é um resultado esperado, pois aproximamos o termo B pela expressão 16. É nossa intenção introduzir nesta prática também o cálculo dos elementos de matriz de dipolo assim que dispormos dos códigos computacionais necessários.

IV. INTERAÇÃO NUMÉRICA DE MECANISMOS DE REAÇÃO

A prática d.1 (vide o artigo anterior) trata dos métodos numéricos para resolver mecanismos de reação de sistemas simples. Os resultados neste caso podem ser comparados com

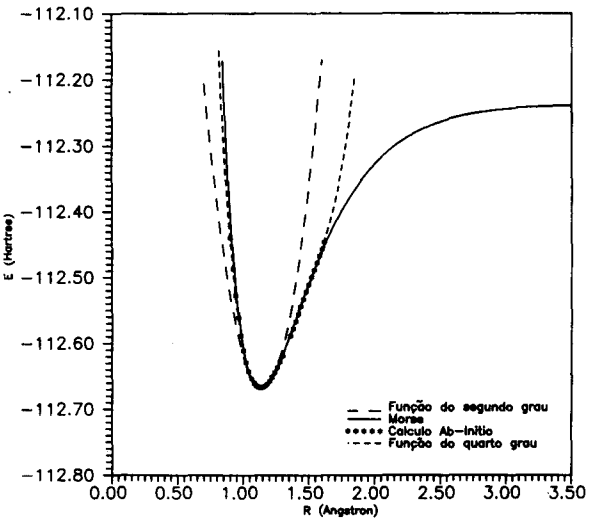

Figura 1. Pontos da curva de energia potencial para o monóxido de carbono obtidos por método ab-inito (6-31G) ajustados com as funções de Morse e funções do segundo e quarto graus.

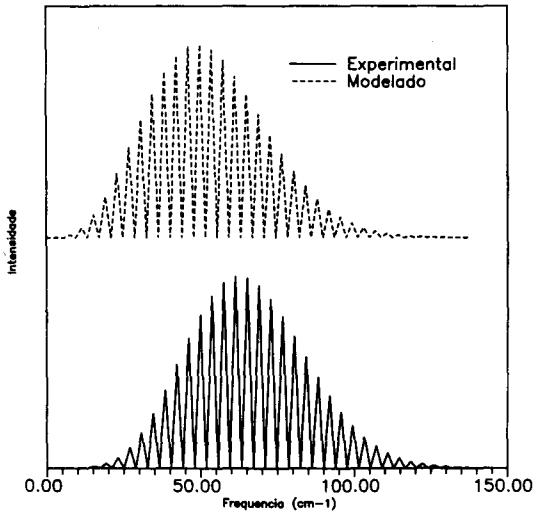

Figura 2. Espectros Rotacionais (experimental e modelado) para o monóxido de carbono.

os obtidos analiticamente e permitem discutir a pertinência de certas aproximações, como a de estado estacionário. Esta prática provê ao aluno a base para posteriormente analisar sistemas mais complexos, onde é difícil ou impossível a resolução analítica, e para a utilização de programas de cálculo mais sofisticados (prática d.3). A seção IV.a apresenta o roteiro desta prática. A seção IV.b apresenta alguns elementos teóricos necessários na análise dos resultados, e a seção IV.c os resultados obtidos pelo Togashi.

IV.a - Roteiro da prática d.1

Técnicas Computacionais em Química - Prática d.1

Integração numérica de mecanismos de reação I - sistemas simples

O objetivo desta prática é discutir os principais métodos analíticos e numéricos para a resolução de mecanismos de reação e familiarizar-se com o uso de programas de integração numérica de equações diferenciais.

Você vai trabalhar inicialmente com o modelo unimolecular. Neste modelo você pode realizar as integrais analiticamente, e com isto, entender bem o procedimento computacional.

1. No modelo unimolecular, obtenha resultados numéricos com os parâmetros colocados no arquivo UNIMOL.SIM. (Este arquivo contém os parâmetros e as equações diferenciais em linguagem de máquina).
2. Escreva as equações de velocidade, integre analiticamente e, com os parâmetros de entrada utilizados no cálculo numérico do ítem 1, obtenha os valores de concentração como função do tempo gerados no cálculo numérico. Faça isto para 10 pontos de tempo, entre t=0 e t=tempo final.
3. Explore agora a dependência de seus resultados com os diversos parâmetros:
   a) Constante de velocidade;
   b) Concentração inicial de reagente;
   c) Tempo total de reação.

   Explore também o passo de integração utilizado em seus cálculos, lembrando que em uma integração numérica a precisão depende do passo de integração.

   Discuta seus resultados, e compare com resultados colocados na literatura.
4. Escolha outro modelo da tabela em anexo, e repita o ítem 3.

Nota: Método de cálculo

Neste trabalho será utilizado um programa de integração numérica que possibilita a integração de sistemas de equações diferenciais ordinárias acopladas, não rígidas. O pacote faz a integração usando o método explícito de Adams-Bashford.

Junto ao programa , foi escrito um conjunto de "modelos", cada um dos quais, descreve um tipo de mecanismo e foi guardado num arquivo *.SIM. A Tabela em anexo (neste trabalho corresponde à Tabela 3) mostra os modelos que utilizaremos nesta prática.

Cabe notar que neste trabalho usamos a palavra mecanismo no sentido de conjunto de equações elementares e assim todas as reações da Tabela 3 são elementares.

IV.b - Um pouco de teoria

Em geral, uma reação química acontece através de uma série de etapas, ou reações elementares, que constituem o mecanismo da reação. Para cada mecanismo é possível escrever um conjunto de equações diferenciais da forma $dy_i/dt = (f(y_j,t)$ onde y_i é a concentração da espécie i. Assim, para um mecanismo de reação que envolva N espécies, resultará um sistema de N equações diferenciais ordinárias acopladas, para as quais são conhecidas as condições iniciais.

Tabela 3

Reação	Modelo	Equações Diferenciais
$Y_1 \xrightarrow{k_1} Y_2$	UNIMOL.SIM	$\frac{d[Y_1]}{dt} = -k_1[Y_1]$
		$\frac{d[Y_2]}{dt} = k_1[Y_1]$
$Y_1 + Y_2 \xrightarrow{k_1} Y_3$	BIMOL.SIM	$\frac{d[Y_1]}{dt} = -k_1[Y_1][Y_2]$
		$\frac{d[Y_2]}{dt} = -k_1[Y_1][Y_2]$
		$\frac{d[Y_3]}{dt} = k_1[Y_1][Y_2]$
$Y_1 \xrightarrow{k_1} Y_2 \xrightarrow{k_2} Y_3$	CONS.SIM	$\frac{d[Y_1]}{dt} = -k_1[Y_1]$
		$\frac{d[Y_2]}{dt} = k_1[Y_1] - k_2[Y_2]$
		$\frac{d[Y_3]}{dt} = k_2[Y_2]$
$Y_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Y_2$	REV.SIM	$\frac{d[Y_1]}{dt} = -k_1[Y_1] + k_2[Y_2]$
		$\frac{d[Y_2]}{dt} = k_1[Y_1] - k_2[Y_2]$
$Y_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Y_2 \xrightarrow{k_3} Y_3$	REVCON.SIM	$\frac{d[Y_1]}{dt} = -k_1[Y_1] - k_2[Y_2]$
		$\frac{d[Y_2]}{dt} = k_1[Y_1] - k_2[Y_2] - k_3[Y_2]$
		$\frac{d[Y_3]}{dt} = k_3[Y_2]$

Usando métodos de integração numérica, é possível resolver o sistema completo de equações para obter os perfis de concentrações em função do tempo. Os métodos mais conhecidos são os de Euler, Euler modificado, Runge Kutta-3 e Runge Kutta-4 que estão baseados na expansão em série de Taylor. Estes métodos são chamados de "métodos de um passo só" porque fazem um único cálculo em cada passo de integração. São, também, métodos explícitos, ou seja, calculam cada ponto $y_i(t)$ usando os dados da função $y_i(t-h)$ e de sua derivada $dy_i(t-h)/dt$, no passo anterior. Outro grupo de métodos muito utilizados são os métodos multi-passos, como os de Adams-Bashforth (explícito) que calcula cada ponto $y_i(t)$ a partir de $y_i(t-h)$ e das derivadas em vários pontos anteriores $dy_i(t-h-1)/dt...dy_i(t-h-q)/dt$, com $q \leq 11$ e o método de Adams-Moulton (semi-implícito, preditor corretor) que usa também a derivada no próprio ponto $dy_i(t)/dt$. Todos estes métodos podem ser utilizados só em sistemas de equações não rígidos, isto é, sistemas onde as constantes envolvidas nas diferentes equações diferenciais não diferem em mais de 3 ou 4 ordens de grandeza. Os sistemas com razão de rigidez maior que 3 ou 4 são chamados de rígidos e os dois métodos mais usados

na sua resolução são o método de Gear e o método de Runge Kutta-4 semi-implícito. Esses tipos de métodos são discutidos na prática d.3.

Como já foi mencionado no roteiro, o programa utilizado nesta prática está baseado no método de Adams-Bashforth, sendo possível também realizar integração segundo o método de Euler.

IV.c - Resultados

Foram gerados diversos resultados no trabalho realizado por Togashi nesta prática. Vamos discutir aqui apenas alguns resultados significativos.

Na primeira parte da prática foi modelado o sistema: $Y_1 \xrightarrow{k} Y_2$. Este sistema é trivial, e sua resolução analítica é imediata[12], sendo:

$$[Y_1]_t = [Y_1]_o \exp(-kt) \quad (17)$$

$$[Y_2]_t = [Y_1]_o \, [1 - \exp(-kt)] \quad (18)$$

Contudo, esta parte do trabalho permitiu familiarizar o aluno com a utilização do programa, analisar a importância da escolha certa do passo de integração e comparar os resultados obtidos analiticamente com os resultados numéricos.

Na Tabela 4 são mostrados os resultados obtidos considerando a concentração inicial de reagente como $[Y_1] = 5$ M e a constante de velocidade como $k = 0{,}02\ s^{-1}$. O resultado exato foi obtido a partir da expressão (17), e os resultados numéricos foram obtidos usando os métodos de Euler e de Adams-Bashforth e diferentes passos de integração. Observa-se que o método de Adams-Bashforth fornece, por ser um método de maior ordem, melhores resultados. Em alguns casos (não mostrados no trabalho) o método de Euler torna-se instável, dando resultados oscilatórios. Os resultados numéricos, quando o passo de integração é $h \leq 0{,}1/k$ são uma aproximação bastante razoável à resolução analítica[10].

Na segunda parte da prática foi analisado o sistema (REVCON.SIM):

$$Y_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Y_2 \xrightarrow{k_3} Y_3$$

Este mecanismo pode ser resolvido, também analiticamente usando um método convencional, transformada de Laplace ou um método matricial, resultando:

Tabela 4 - Resultados obtidos para o mecanismo UNIMOL.SIM por integração analítica e numérica, sendo a última feita por dois métodos de um passo só.

Tempo	Exato	Euler			Adams-Bashforth		
		10*	1*	0,1*	10*	1*	0,1*
	Y_1	Y_1	Y_1	Y_1	Y_1	Y_1	Y_1
0	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
10	4,0937	4,0000	4,0854	4,0928	4,0000	4,0929	4,0936
20	3,3516	3,2000	3,3380	3,3503	3,3000	3,3511	3,3516
30	2,7441	2,5600	2,7274	2,7424	2,7100	2,7437	2,7440
40	2,2466	2,0480	2,2285	2,2448	2,2270	2,2464	2,2466
50	1,8394	1,6384	1,8208	1,8376	1,8299	1,8393	1,8394
60	1,5060	1,3107	1,4878	1,5042	1,5036	1,5059	1,5059
70	1,2330	1,0486	1,2156	1,2313	1,2355	1,2330	1,2329

* Passo de Integração.

$$[Y]_1 = [Y_1]_o \left\{ -\frac{(k_1+\lambda_3)\exp(\lambda_2 t)}{\sqrt{\Delta}} + \frac{(k_1+\lambda_2)}{\sqrt{\Delta}} \exp(\lambda_3 t) \right\} \quad (19)$$

$$[Y]_2 = [Y_1]_o \frac{k_1}{\sqrt{\Delta}} \left\{ \exp(\lambda_2 t) - \exp(\lambda_3 t) \right\} \quad (20)$$

$$[Y]_3 = [Y_1]_o \left\{ 1 + \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \left[\lambda_3 \exp(\lambda_2 t) - \lambda_2 \exp(\lambda_3 t) \right] \right\} \quad (21)$$

sendo: $\Delta = (k_1 + k_2 + k_3)^2 - 4\, k_1 k_3$

$$\lambda_2 = \frac{(k_1 + k_2 + k_3) + \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$\lambda_3 = \frac{(k_1 + k_2 + k_3) - \sqrt{\Delta}}{2}$$

Os resultados obtidos permitiram discutir uma série de questões, por exemplo: É atingido o equilíbrio? Podem aplicar-se as aproximações de estado estacionário e/ou de quase equililíbrio? De que forma a concentração de reagente afeta a distribuição de produtos?

Nas Figuras 3-5, mostram-se os perfis de concentração em função do tempo, para diferentes combinações de constantes de velocidade.

Na Figura 3 mostram-se os resultados obtidos sendo $k_1=k_2=k_3$. Observa-se a excelente concordância entre os resultados numéricos e os analíticos obtidos usando as expressões exatas (19)-(21). Apresentam-se também as curvas obtidas analiticamente considerando estado estacionário para o intermediário Y_2. Essa metodologia é muito utilizada nos tratamentos cinéticos convencionais e baseia-se na proposta de que a concentração dos intermediários permanece constante. Matematicamente, pode expressar-se como: $d[Y_2]/dt = 0$. Assim, a resolução analítica torna-se mais simples, resultando:

$$[Y_1] = [Y_1]_o \exp\left(-\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} t \right) \quad (22)$$

$$[Y_2] = \frac{k_1 [Y]_o}{k_2 + k_3} \exp\left(-\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} t \right) \quad (23)$$

$$[Y_3] = [Y_1]_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_1 k_3}{k_1 + k_3} t \right) \right\} \quad (24)$$

Observa-se que, neste caso, o tratamento de estado estacionário, resulta completamente inadequado, já que a condição básica $d[Y_2]/dt = 0$ não é verificada.

Na Figura 4 apresentam-se os resultados obtidos usando $k_1 = 10\ s^{-1}$, $k_2 = 1\ s^{-1}$ e $k_3 = 100\ s^{-1}$. Para este conjunto de constantes de velocidade, a partir do tempo 0,1 s, a concentração da espécie Y_2 é pequena assim como a sua derivada com o tempo. Desta forma, o tratamento de estado estacionário é válido, o que se verifica pelo bom acordo entre os resultados numéricos e os obtidos usando as expressões (22)-(24).

Dependendo da magnitude relativa das constantes de velocidade, o passo reversível ou a etapa consecutiva, serão as determinantes da velocidade, assim como diferentes situações com respeito às condições de estado estacionário e equilíbrio, poderão ser analisadas. Como exemplo, mostra-se aqui a Figura 5 onde $k_1 = 100\ s^{-1}$, $k_2 = 100\ s^{-1}$ e $k_3 = 1 s^{-1}$. Observa-se que o intermediário Y_2 alcança uma condição de pré-equilíbrio

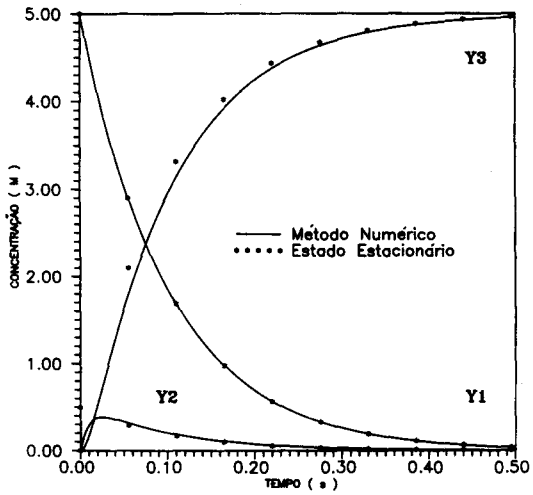

Figura 3. Resultados para o sistema REVCON.SIM calculados com as condições iniciais: $[Y_1]_o$=5M, $[Y_2]_o$=0M, $[Y_3]_o$=0M e as constantes de velocidade $k_1 = k_2 = k_3 = 1\ s^{-1}$.

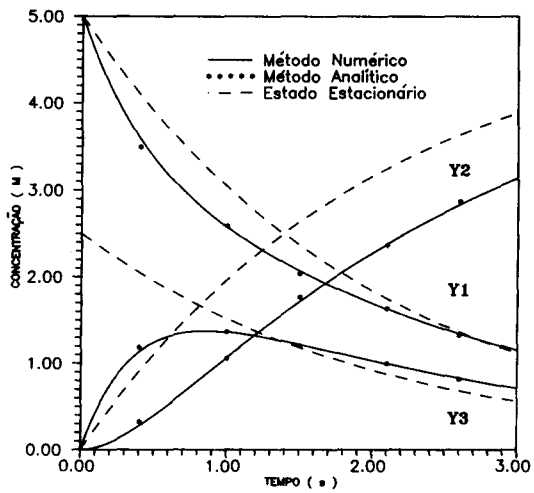

Figura 4. Resultados para o sistema REVCON.SIM calculados com as condições iniciais: $[Y_1]_o$=5M, $[Y_2]_o$=0M, $[Y_3]_o$=0M e as constantes (em s^{-1}) k_1=10, k_2=1, k_3=100.

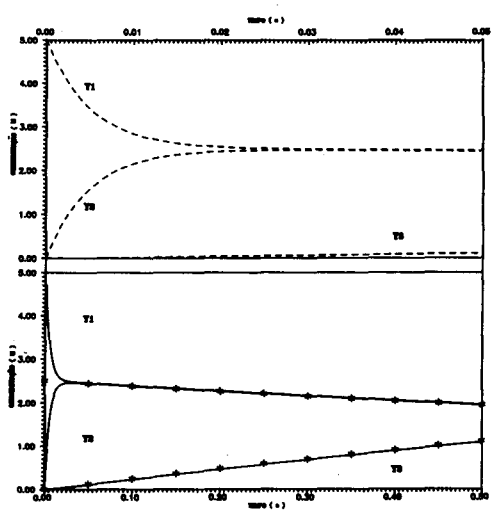

Figura 5. Resultados para o sistema REVCON.SIM calculados com as condições iniciais: $[Y_1]_o$=5M, $[Y_2]_o$=0M, $[Y_3]_o$=0M e as constantes (em s^{-1}) k_1=100, k_2=100, k_3=1.

com o reagente. Sendo $k_3 << k_1$, k_2 pode obter-se uma resolução aproximada:

$$[Y_1] = \frac{[Y_1]_o}{k(1 + k^{-1})} \exp\left(-\frac{k_3\ t}{1 + k^{-1}}\right) \tag{25}$$

$$[Y_2] = \frac{[Y_1]_o}{1 + k^{-1}} \exp\left(-\frac{k_3\ t}{1 + k^{-1}}\right) \tag{26}$$

$$[Y_3] = [Y_1]_o \left\{1 - \exp\left(+\frac{k_3\ t}{1 + k^{-1}}\right)\right\} \tag{27}$$

sendo: $k^{-1} = \frac{k_2}{k_1}$

Na Figura são comparados os resultados numéricos com os obtidos pelas expressões (25)-(27) para um tempo total de 0,5 s, verificando-se a pertinência desta aproximação para este conjunto de constantes de velocidade. Quando representados os resultados numéricos para um tempo total dez vezes menor, fica evidente a condição de pré-equilíbrio entre Y_1 e Y_2.

Por último, deve ser mencionado que se podem escrever facilmente outros modelos usando, como guia, a apostila explicativa que acompanha o programa.

Certamente os assuntos abordados nesta prática podem ser resolvidos sem usar cálculo numérico, seja através de um raciocínio qualitativo, seja provendo as provas analíticas exatas. A grande vantagem do procedimento numérico é que permite verificar e entender rapidamente uma grande variedade de situações, consolidar os conhecimentos com respeito à cinética obtidos pelos alunos nos cursos convencionais de Físico-Química e dando as bases para o estudo futuro de problemas reais muito mais complexos, como as reações de combustão e pirólise de hidrocarbonetos, reações atmosféricas e que descrevem os processos de poluição, reatores em fluxo para processos industriais, etc.

V. CONCLUSÕES

Criamos no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ, um curso que introduz os alunos em diversas técnicas de cálculo em Química.

Neste início implantamos um total de 32 práticas em diversos assuntos. Pretendemos no futuro não apenas aprimorar as práticas propostas como aumentar este conjunto, introduzindo novas práticas.

Este curso foi ministrado pela primeira vez no segundo semestre de 1992, tendo sido ministrado também no primeiro semestre de 1993. Os alunos avaliaram muito positivamente o curso.

Estamos à disposição dos colegas que tenham interesse neste material. Também consideramos de grande utilidade a contribuição dos colegas com sugestões e códigos computacionais que permitam o desenvolvimento de novas práticas nas mais diversas áreas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao projeto PARG-1 da Universidade Federal do Rio de Janeiro os recursos concedidos ao Laboratório de Técnicas Computacionais em Química, e aos diversos colegas pela colaboração na realização deste projeto. Agradecemos também à nossa colega Maria Celeste Pereira pela revisão dos manuscritos.

REFERÊNCIAS

1. Graybeal, J. D.; "Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill, Singapura (1988).
2. Pauling, L.; Bright, E. W.; "Introduction to Quantum Mechanics", McGraw-Hill, Tóquio (1935).
3. Levine, I. N.; "Quantum Chemistry Volume II: "Molecular Spectroscopy"; Allyn and Bacon, Boston (1970).
4. Rank, D. H.; Eastman, D. P.; Rao, B. S.; Wiggins, T. A.; *J. Opt. Soc. Am.* (1961), **51**, 929.
5. Phyler, E. K.; Blaine, L. R.; Conner, W. S.; Ibid., (1955), **45**, 102.
6. Szabo, A.; Oswthund, N. S.; "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory", McGraw-Hill (1989).
7. Krupenie, P. H.; "The Band Spectrum of Carbon Monoxide"; NSRDS-NBS 5 (1966).
8. Chackerian, J. C.; Tipping, R. H.; *J. Mol. Spectr.* (1983), **99**, 431.
9. Gorry, P. A.; "Basic Molecular Spectroscopy", Butterworths (1985).
10. Hirst, D. M.; "A Computacional Approach to Chemistry", Blackwell Scientific Publications, Oxford (1989).
11. Steisfield, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L.; "Chemical Kinetics and Dynamics", Prentice Hall, New Jersey (1989).
12. Berry, R. S.; Rice, S. Q.; Rossi, J.; "Physical Chemistry", J. Willey & Sons (1980).