

# Modelos Teóricos para a Compreensão da Estrutura da Matéria

Wagner B. de Almeida e Hélio F. dos Santos

A matéria é constituída de sub-partículas (prótons, elétrons e nêutrons) cujo comportamento deve ser descrito pela teoria quântica. No presente artigo apresentamos os principais aspectos relacionados ao conceito e ao formalismo da química quântica

► modelos teóricos, estrutura da matéria, química quântica ◀

6

## Observações experimentais e modelos teóricos

Informações importantes a respeito da natureza de átomos e moléculas têm sido obtidas através do estudo da interação da radiação com a matéria. Muitas evidências experimentais, desde a metade do século XIX, sugeriam que a luz deveria ser descrita como um movimento ondulatório. Esta evidência incluía o fato de que a luz exibe fenômenos de interferência e difração. Naquela época, em 1864, a teoria eletromagnética ondulatória foi desenvolvida em uma forma bastante satisfatória por J.C. Maxwell. Suas famosas equações

**A espectroscopia tem como fundamento básico revelar o efeito da interação da radiação com a matéria**

diferenciais envolvendo os campos elétricos e magnéticos descrevem a radiação luminosa ondulatória e suas propriedades, em uma forma similar na qual as equações do movimento são aplicáveis às ondas sonoras. Utilizando a teoria eletromagnética ondulatória, podemos correlacionar a inteira gama de comprimentos de onda,  $\lambda$ , desde raios X ( $\lambda \approx 10^{-10}$  m) até ondas de rádio ordinárias ( $\lambda \geq 1$  m).

Todas estas superficialmente diferentes formas de radiação viajam no vácuo a mesma velocidade,  $c = 2,998 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>. Uma onda luminosa pode ser caracterizada por sua frequência,  $\nu$ , ou comprimento de onda,  $\lambda$  ( $\nu = c/\lambda$ ) como mostrado na Figura 1.

A espectroscopia tem como fundamento básico revelar o efeito da interação da radiação com a matéria, estando esta no estado gasoso, líquido ou sólido. Desde o século XIX trabalhos experimentais na área de espectroscopia, mais especificamente espectroscopia atômica, proporcionaram um conjunto de informações relevantes que levaram cientistas a buscarem modelos e teorias mais adequadas para a descrição da interação da radiação com a matéria. No caso do átomo de hidrogênio,

várias equações empíricas foram propostas para descrever seu espectro atômico (Figura 2 e Tabela 1). O padrão de espaçamento entre as linhas do espectro pode ser reproduzido com o auxílio da equação empírica mostrada na Tabela 1, sendo  $R_H$  a constante de Rydberg e  $m$  e  $n$  núme-

ros inteiros que assumem valores característicos nas diferentes regiões do espectro eletromagnético.

Considerando as relações entre radiação, energia e matéria, pode-se observar que quando gases são expostos a uma descarga elétrica ou aquecidos a temperaturas altas, uma emissão característica de luz é observada. Esta consiste de uma série de linhas distintas, chamadas bandas de radiação, distribuídas em várias frequências, com pouca ou nenhuma radiação em frequências intermediárias (Figura 2). Um sólido aquecido, por um outro lado, produz um espectro que parece ser uma função contínua do comprimento de onda. Um espectro como este é chamado de espectro de

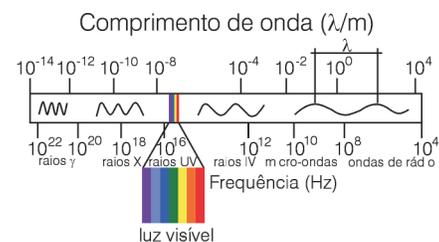


Figura 1: Espectro de radiação eletromagnética. O comprimento de onda ( $\lambda$ ) é definido como sendo a distância entre dois máximos ou dois mínimos da onda.

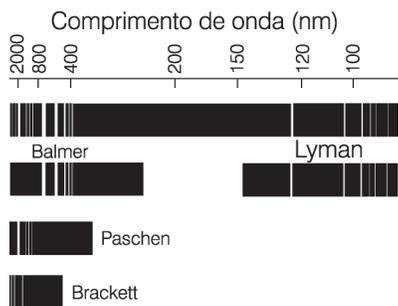


Figura 2: Espectro atômico do átomo de hidrogênio em diferentes regiões do espectro eletromagnético.

corpo negro ideal ou espectro normal. O espectro obtido para um corpo negro ideal não depende da natureza, tamanho ou forma do sólido, mas somente da temperatura (Figura 3). A radiação de corpo negro é a radiação eletromagnética em equilíbrio térmico com o corpo negro a uma temperatura específica. Através da análise da radiação do corpo negro, foi estabelecido experimentalmente que a densidade de energia total,  $\rho$ , é dada pela lei de Stefan-Boltzmann.

$$\rho = \sigma \cdot T^4 \quad (1)$$

sendo  $\sigma$  uma constante,  $7,56 \times 10^{-16} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-4}$ , e  $T$  a temperatura absoluta (em K). Se um detector de radiação e um espectroscópio são usados para determinar a energia para vários comprimentos de onda, um gráfico suave de densidade de energia ( $\rho$ ) vs. comprimento de onda (ou frequência) é obtido,

como mostrado na Figura 3. Estas curvas se constituem em uma família, com a forma de cada curva depen-

**No final de 1900 Planck apresentou a hipótese da quantização da energia:**  
 $E = n \cdot h \cdot \nu$   
**Esse foi o passo inicial para o nascimento da mecânica quântica**

dendo da temperatura. Como pode ser visto na Figura 3, a equação clássica para a densidade de energia em função da frequência da radiação proposta por Rayleigh-Jeans em 1900, discordou dramaticamente da curva experimental. O desenvolvimento de uma equação para reproduzir a forma experimental da dependência da energia da radiação com o comprimento de onda (ou frequência) da luz foi um dos problemas centrais dos físicos do século XIX. Planck apresentou no final de 1900 uma solução, na qual foi introduzida pela primeira vez a hipótese da quantização da energia ( $E = n \cdot h \cdot \nu$ , sendo  $h$  a constante de Planck,  $6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ , e  $n$  um número inteiro). A curva teórica construída utilizando a equação de Planck concorda perfeitamente com a curva experimental para a radiação do corpo negro. Uma discussão detalhada não será apresentada aqui, mas podemos dizer que este foi o passo inicial para o nascimento da mecânica quântica.

Apesar da teoria desenvolvida por Planck para explicar a radiação de corpo negro ter sido compatível com as observações experimentais, naquela época Planck se questionava quanto ao significado físico do formalismo matemático introduzido. Com esta visão, Planck buscou durante um longo período explicações físicas para o que ele considerava como um “postulado limitado proposto a partir de um ato de desespero”.

No final do século XIX Heinrich Hertz realizou experiências e descobriu que

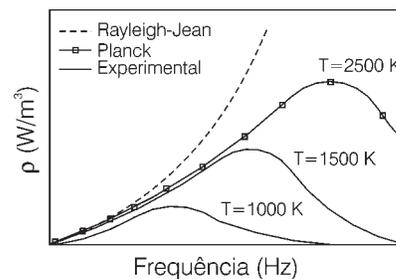


Figura 3: Espectro de radiação do corpo negro.

uma descarga elétrica entre dois eletrodos ocorre mais facilmente quando se faz incidir sobre um deles luz ultravioleta. Lenard, seguindo alguns experimentos de Hallwachs, mostrou em seguida que a luz ultravioleta facilita a descarga ao fazer com que elétrons sejam emitidos da superfície do cátodo (M, Figura 4a). A emissão de elétrons de uma superfície, devido à incidência de luz sobre essa superfície, é chamada de Efeito Fotoelétrico (Figura 4).

Os principais aspectos observados empiricamente do Efeito Fotoelétrico não podem ser explicados em termos da teoria ondulatória clássica da radiação. Em 1905 Albert Einstein ques-

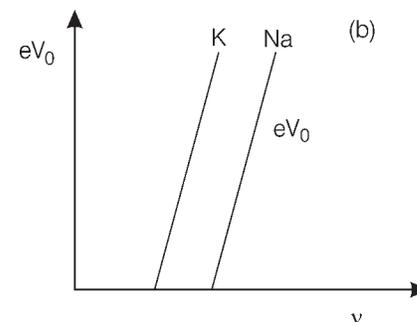
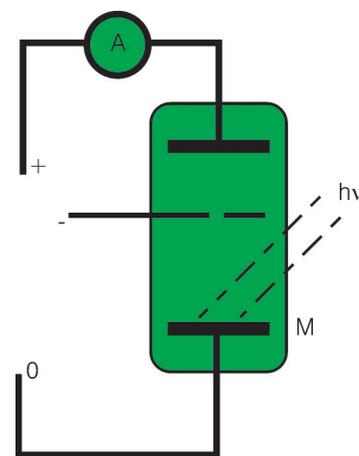


Figura 4: Ilustração do efeito fotoelétrico

Tabela 1: Diferentes séries propostas empiricamente para descrever o espectro de emissão atômico do átomo de hidrogênio (Figura 2).

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \therefore R_H = 10967757,6 \text{ m}^{-1}$$

Nome da série	Região do espectro eletromagnético	m	n
Lyman	Ultravioleta	1	2, 3, 4...
Balmer	Visível	2	3, 4, 5...
Paschen	Infravermelho	3	4, 5, 6...
Brackett	Infravermelho	4	5, 6, 7...
Pfund	Infravermelho	5	6, 7, 8...

tionou o formalismo clássico utilizado na descrição da luz. Einstein propôs que a energia radiante fosse quantizada em pacotes concentrados, que mais tarde vieram a ser chamados de fótons. Einstein supôs que a energia do pacote, ou fóton, está relacionada à sua frequência  $\nu$  pela equação  $E = h \cdot \nu$ ; também foi proposto que no efeito fotoelétrico um fóton é completamente absorvido por um elétron no fotocátodo. Quando um elétron é emitido da superfície

**Compton postulou que um feixe de raios X, incidindo sobre uma amostra de grafite, não se comporta como uma onda de frequência  $\nu$  mas como um conjunto de fótons. Isso confirmou a natureza corpuscular da radiação**

do metal, sua energia cinética é  $K = h \cdot \nu - w$ , sendo o primeiro termo da direita a energia do fóton incidente e  $w$  o trabalho necessário para remover os elétrons do metal. No caso de um elétron estar fracamente ligado e não havendo perdas internas, o fotoelétrico vai emergir com energia cinética máxima,  $K_{\max}$ . No efeito fotoelétrico os elétrons podem ser detectados sob a forma de uma corrente elétrica se forem atraídos para um coletor metálico através de uma diferença de potencial  $V$ . Invertendo o sinal do potencial e tornando-o suficientemente grande, podemos fazer a corrente fotoelétrica cair a zero. Este é o chamado potencial de corte ou limite,  $V_0$ . Einstein relacionou o potencial de corte com a energia do fóton incidente pela equação  $e \cdot V_0 = h \cdot \nu - w_0$ , onde  $w_0$  é chamada de função trabalho, a energia mínima necessária para um elétron atravessar a superfície do metal e escapar às forças atrativas que ligam-no ao metal. Utilizando as equações mencionadas anteriormente e a Figura 4, podemos observar que construindo um gráfico de  $eV_0$  em função da frequência  $\nu$  obteremos uma linha reta cuja inclinação fornece a constante de Planck,  $h$  (Figura 4b).

Enquanto no efeito fotoelétrico a radiação ultravioleta é absorvida pelo elétron, Compton mostrou, em 1923, que um feixe de raios X de comprimento de onda  $\lambda$  era espalhado por elétrons quando incididos sobre uma amostra de grafite. Para interpretar as observações experimentais, Compton postulou que o feixe de raios X incidente não era uma onda de frequência  $\nu$ , mas um conjunto

de fótons, cada um com energia  $E = h \cdot \nu$ , e que esses fótons colidiam com os elétrons livres do alvo da mesma forma que colidem duas bolas de bilhar. A natureza corpuscular da radiação foi então confirmada. Portanto foi constatado que a radiação eletromagnética tem um comportamento dual. A necessidade da hipótese do fóton, ou partícula localizada, para interpretar processos que envolvem a interação com a matéria é clara, mas ao mesmo tempo é necessária

uma teoria ondulatória da radiação para explicar os fenômenos de interferência e difração. É importante considerar que a radiação não possui um comportamento puramente ondulatório nem meramente se comporta como um feixe de partículas. A radiação se apresenta como uma onda em certas circunstâncias e como uma partícula em outras. A dualidade evidente na natureza onda-partícula da radiação é uma característica geral de todos os entes físicos. Veremos que elétrons, por exemplo, têm a mesma natureza dual dos fótons. A conciliação da existência de aspectos ondulatórios com a de aspectos corpusculares, para qualquer ente físico, é conseguida com o auxílio da mecânica quântica.

Em 1924, Louis De Broglie propôs a existência de ondas de matéria. A hipótese de De Broglie era de que o comportamento dual onda-partícula da radiação

**A dualidade evidente na natureza onda-partícula da radiação é uma característica geral de todos os entes físicos**

também se aplicava a matéria. Assim como um fóton tem associado a ele uma onda luminosa que governa seu movimento, também uma partícula material (por exemplo, um elétron) tem associada a ela uma onda de matéria que governa seu movimento. Foi proposto que os aspectos ondulatórios da matéria fossem relacionados com seus aspectos corpusculares exatamente da mesma forma quantitativa com que esses aspectos são relacionados para a radiação. Assim, tanto para a matéria quanto para a radiação, as seguintes relações são válidas:  $E = h \cdot \nu$  e  $p = h/\lambda$ , onde  $E$  e  $p$  são respectivamente a energia total e momento linear da partícula. O comprimento de onda de De Broglie é portanto definido como:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (2)$$

sendo  $m$  e  $v$  a massa e a velocidade da partícula respectivamente.

Apesar da relação de De Broglie ser aplicada a todas as substâncias físicas, o comprimento de onda associado a partículas macroscópicas é muito pequeno, não sendo possível observar o comportamento ondulatório (difração, interferência etc.). Alguns exemplos são apresentados na Tabela 2.

### Desenvolvimento da teoria atômica

Evidências experimentais foram acumuladas no início do século passado revelando que átomos contêm elétrons, e como normalmente átomos são neutros, eles devem conter uma carga positiva igual em módulo à carga

Tabela 2: Exemplos da aplicação da relação de De Broglie.

1. Cálculo do comprimento de onda de De Broglie ( $\lambda = h/m \cdot v$ ) para um elétron de massa  $9,1 \times 10^{-31}$  kg movendo-se a velocidade de  $1,0 \times 10^6$  m.s<sup>-1</sup>.

$$\lambda = \frac{6,6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{(9,1 \times 10^{-31} \text{ kg})(1,0 \times 10^6 \text{ m/s})} = 7,3 \times 10^{-10} \text{ m} \cong 7 \text{ \AA}$$

2. Cálculo do comprimento de onda de De Broglie ( $\lambda = h/m \cdot v$ ) para um carro de massa  $1 \times 10^3$  kg movendo-se a  $100$  km.h<sup>-1</sup> ( $27,8$  m.s<sup>-1</sup>).

$$\lambda = \frac{6,6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{(1000 \text{ kg})(1,0 \times 10^2 \text{ km/h})} = 2,4 \times 10^{-38} \text{ m} \cong 10^{-28} \text{ \AA}$$

negativa de seus elétrons. Portanto um átomo neutro contendo  $Z$  elétrons tem uma carga negativa  $-Ze$ , onde  $-e$  é a carga do elétron, e também uma carga positiva de mesmo valor em módulo. O fato de que a massa do elétron é muito pequena se comparada com a de qualquer átomo, implica que a maior parte da massa do átomo deve estar associada à carga positiva. Estas considerações levaram naturalmente ao problema de como seria a distribuição de cargas positivas e negativas dentro do átomo.

Um dos primeiros modelos para o átomo foi proposto por J.J. Thomson em 1910, segundo o qual os elétrons carregados negativamente estariam localizados no interior de uma distribuição esférica contínua de carga positiva, com um raio da ordem de grandeza do raio de um átomo,  $10^{-10}$  m. Este modelo é conhecido também como "podim de ameixas". O modelo de Thomson não fornecia uma concordância quantitativa com os espectros observados experimentalmente. A demonstração da inadequação do modelo de Thomson foi obtida em 1911 por Ernest Rutherford, a partir da análise de experiências sobre o espalhamento de partículas  $\alpha$  por átomos. Rutherford mostrou que em vez de estar espalhada por todo o átomo, a carga positiva estava concentrada em uma região muito pequena, ou núcleo, no centro do átomo. Este foi um dos progressos mais importantes da física atômica e foi a base da física nuclear.

A verificação experimental detalhada das previsões do modelo nuclear de Rutherford para o átomo deixou pouco espaço para dúvidas em relação à validade desse modelo. Contudo, surgiram sérias questões a respeito da estabilidade de um átomo desse tipo. Os elétrons circulando em órbitas em torno do núcleo, de acordo com a teoria eletromagnética clássica, perderiam energia e mover-se-iam em espiral até atingir o núcleo. Teríamos um átomo que rapidamente sofreria um colapso para dimensões nucleares. Além disso, o

espectro contínuo da radiação que seria emitido durante este processo não estava de acordo com o espectro atômico de natureza discreta, conforme já se conhecia na época.

Em 1913 Niels Bohr desenvolveu um modelo atômico que apresentava concordância quantitativa com os dados espectroscópicos obtidos para o átomo de hidrogênio. Um outro aspecto interessante do modelo de Bohr é que a matemática envolvida era de fácil compreensão. O modelo de Bohr explicava a estabilidade do átomo postulando que

a energia total do elétron é constante quando este encontra-se em uma das órbitas permitidas, caracterizadas por números inteiros denominados números quânticos ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). A frequência da radiação emitida durante uma transição eletrônica entre dois níveis é calculada pela equação:

$$v = \frac{E_{\text{inicial}} - E_{\text{final}}}{h} \quad (3)$$

sendo  $E_{\text{inicial}}$  e  $E_{\text{final}}$  as energias dos diferentes estados eletrônicos, definidas, de acordo com o modelo de Bohr, como:

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \quad (4)$$

$$\therefore n = 1, 2, 3, \dots$$

O raio das órbitas dos elétrons nos diferentes estados eletrônicos é expresso como:

$$r = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{mZe^2} \quad \therefore n = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

Nas Equações (4) e (5),  $m$  refere-se à massa do elétron,  $Z$  ao número atômico do átomo, e  $e$  à carga do elétron ( $e = 1,602 \times 10^{-19}$  C),  $\hbar = h/2\pi$  e  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo ( $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>).

As propriedades do espectro de absorção dos átomos de um elétron também são facilmente compreensíveis em termos do modelo de Bohr. O sucesso do modelo de Bohr, medido por sua concordância com as experiên-

cias, foi impressionante. Mas fez também acentuar a natureza misteriosa dos postulados nos quais se baseava o modelo.

Em 1916 Sommerfeld propôs um modelo no qual as órbitas permitidas para o movimento dos elétrons no átomo de hidrogênio seriam elípticas. Isso foi feito na tentativa de explicar a estrutura fina do espectro do átomo de hidrogênio, a qual corresponde a uma separação das linhas espectrais. A estrutura fina pode ser observada somente se usarmos um equipamento de alta resolução, já que a separação, em termos de número de onda ( $1/\lambda$ ), entre as componentes adjacentes de uma única linha espectral é da ordem de  $10^{-4}$  vezes a separação entre as linhas adjacentes. De acordo com o modelo de Bohr, isto deve significar que o que tínhamos pensado ser um único estado de energia do átomo de hidrogênio consiste na realidade em vários estados com energias muito próximas.

**O modelo de Bohr explicava a estabilidade do átomo postulando que a energia total do elétron é constante quando este encontra-se em uma das órbitas permitidas**

A esta teoria desenvolvida até aqui nós nos referimos como 'teoria quântica antiga'. Esta teoria só é aplicável a átomos contendo um único elétron (H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup> etc.) além de sofrer uma crítica subjetiva de que a teoria parece de alguma forma não ter coerência, sendo intelectualmente insatisfatória. A nova teoria quântica proposta por Schrödinger e independentemente por Heisenberg, denominada 'mecânica quântica', nos fornecerá um procedimento mais geral para o tratamento de partículas de qualquer sistema microscópico.

## Fundamentos da mecânica quântica

Como descrito nas seções anteriores, o final do séc. XIX foi marcado por uma série de experimentos envolvendo a interação da radiação eletromagnética

tica com a matéria. Dentre os mais importantes, podem ser citados os estudos da radiação emitida por um corpo negro, o efeito fotoelétrico e o espalhamento Compton. Estas investigações experimentais levaram a uma reformulação geral da teoria clássica do eletromagnetismo, introduzindo conceitos como a quantização da energia e as propriedades corpusculares da radiação. Os trabalhos de De Broglie, relacionados a dualidade partícula-onda, estabeleceram um formalismo quantitativo do comportamento ondulatório da matéria, sendo o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação associada à partícula de massa  $m$  e velocidade  $v$  dado pela Equação (2). A derivação da Equação (2) pode ser as-

**A necessidade de introduzir conceitos ondulatórios na descrição do comportamento de partículas microscópicas levou a uma reformulação da mecânica de Newton. Surge assim o conceito de onda de matéria (ou função de onda)**

sociada aos conceitos de energia e fóton introduzidos por Einstein. No efeito fotoelétrico, a radiação eletromagnética é considerada como sendo constituída de partículas movendo-se na velocidade da luz ( $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), denominadas fótons, cuja energia é  $E = h\nu$  ( $\nu \equiv$  frequência da radiação). Por outro lado, a teoria da relatividade estabelece que uma partícula nestas condições possui energia  $E = m\cdot c^2$ , sendo  $m$  a massa relativística da partícula. Logo, as duas equações mencionadas anteriormente podem ser combinadas, produzindo:

$$h\nu = mc^2 \therefore h\left(\frac{c}{\lambda}\right) = mc^2 \quad (6)$$

$$\therefore \lambda = \frac{h}{mc}$$

A Equação (6), válida para um fóton movendo-se na velocidade  $c$ , é equivalente a Equação (2) para uma partícula de massa  $m$  movendo-se com velocidade  $v$ . O postulado de De Broglie (Equação 2) foi comprovado experimentalmente através de estudos de difração de elétrons.

A necessidade de introduzir conceitos ondulatórios na descrição do comportamento de partículas microscópicas levou a uma reformulação da mecânica de Newton. Surge assim o con-

ceito de onda de matéria (ou função de onda) cuja interpretação foi dada por Max Born em 1926. A análise de Born tem como princípio os conceitos clássicos da radiação eletromagnética e suas propriedades corpusculares. A intensidade da luz é proporcional a  $A^2$  ( $A \equiv$  amplitude da onda), que por sua vez é proporcional ao número de fótons ( $n$ ) por unidade de volume. Portanto, a probabilidade de encontrar um fóton no elemento de volume  $dV$  pode

ser escrita como  $A^2 dV$ . De forma análoga, Born associou à probabilidade de encontrar uma partícula no elemento de volume  $dV$  a quantidade  $\Psi^2 dV$ , onde  $\Psi$  representa a amplitude da função de onda da matéria. A interpretação probabilística de Max Born contrapõe-se ao determi-

nismo da mecânica clássica e inicia o desenvolvimento de uma nova teoria para estudar movimentos de partículas, onde as propriedades observáveis são descritas como valores esperados. Esta teoria recebeu o nome de mecânica quântica.

#### Postulado fundamental da mecânica quântica

Para qualquer sistema material, existe uma função de onda ( $\Psi$ ) associada, a qual é função das coordenadas e tempo, que contém toda informação que pode ser obtida sobre o sistema, e satisfaz a equação abaixo:

$$\hat{O}\Psi = o\Psi \quad (7)$$

sendo o uma propriedade observável do sistema e  $\hat{O}$  o operador correspondente. O conceito de operador pode parecer novo para alguns leitores, mas com certeza todos já fizeram uso de algum tipo de operador em exercícios de cálculo. Exemplos de operadores clássicos são a raiz quadrada ( $\sqrt{\quad}$ ) e a derivada ( $d/dx$ ), ou seja, operador é “algo” que executa algum tipo de operação sobre uma função matemática. Em mecânica quântica, o uso de operadores constitui parte da teoria, como descrito pelo teorema fundamental (Equação 7). Alguns exemplos especí-

ficos serão discutidos em maiores detalhes, visando introduzir a forma dos principais operadores em mecânica quântica.

Inicialmente, considere uma partícula movendo-se livre da ação de forças externas. A função de onda desta partícula pode ser representada como

$$\Psi(x, t) = \cos(kx - \omega t) + ik \sin(kx - \omega t) \quad (8)$$

sendo

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}; \quad \omega = 2\pi\nu; \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (9)$$

$$k = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar}; \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}; \quad i = \sqrt{-1}$$

Derivando a expressão (8) em relação a  $x$ , mantendo  $t$  constante, temos:

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)_t = ik \Psi(x, t) \quad (10)$$

Reescrevendo a Equação (10), obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial x} [\Psi(x, t)] = \frac{ip}{\hbar} [\Psi(x, t)] \quad \therefore$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} [\Psi(x, t)] = p [\Psi(x, t)] \quad (11)$$

Comparando a Equação (11) com a expressão que representa o postulado fundamental da mecânica quântica (Equação 7), podemos escrever

$$\hat{p}\Psi = p\Psi \quad (12)$$

com  $p$  correspondendo ao momento linear da partícula (observável) e  $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  ao operador momento linear.

O resultado da análise anterior pode ser utilizado em conjunção com os conceitos da mecânica clássica para derivar um outro operador fundamental em mecânica quântica, o operador energia total ( $\hat{H}$ ).

A energia total clássica pode ser escrita como a soma da energia cinética ( $K$ ) e potencial ( $V$ ).

$$E = K + V \quad (13)$$

A Equação (13) pode ser escrita em função do momento  $p$  como

$$K = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \therefore (p=mv)$$

$$\therefore E = \frac{p^2}{2m} + V \quad (14)$$

A soma  $K + V$  representa a energia total da partícula de massa  $m$  se movendo com velocidade  $v$  sob a ação de forças definidas pelo potencial  $V$  ( $F = -dV/dx$ ). Associando o formalismo clássico (Equação 14) com o conceito de operadores da mecânica quântica (Equações 7 e 12) temos:

$$p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (15)$$

Utilizando (15), a Equação (14) pode ser escrita como:

$$\hat{E} = \frac{1}{2m} \left[ -i\hbar \frac{d}{dx} \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) \right] + \hat{V} \quad (16)$$

Utilizamos o símbolo  $\hat{H}$  para representar o operador energia total do sistema (ao invés de  $\hat{E}$ ); este é chamado o operador Hamiltoniano (ou operador energia total) do sistema. Assim,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V} \quad (17)$$

Na Equação (17),

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \text{ operador energia cinética} \quad (18)$$

$$\hat{V} \equiv \text{operador energia potencial} \quad (19)$$

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} \quad (20)$$

Utilizando o postulado fundamental da mecânica quântica (Equação 7) e a Equação (17) podemos escrever:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (21)$$

A Equação (21) corresponde à Equação de Schrödinger independente do tempo. Esta é uma equação fundamental em mecânica quântica.

A equação de Schrödinger, escrita na forma (21), corresponde a um problema de 'autovalor' e 'autovetor', sendo a energia total ( $E$ ) o autovalor e a função de onda ( $\Psi$ ) o autovetor. De acordo com o postulado fundamental da mecânica quântica (Equação 7), a função de onda associada à partícula contém todas as informações necessárias para a determinação de suas propriedades observáveis. O valor de  $E$  e a forma de  $\Psi$  dependem do operador Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ), o qual possui contribuições da energia cinética ( $\hat{K}$ ) e

potencial ( $\hat{V}$ ) da partícula. O operador  $\hat{K}$  possui sempre a mesma forma descrita na Equação (18), sendo  $m$  a massa da partícula. Portanto, o que diferencia a aplicação da equação de Schrödinger para diferentes sistemas e processos em física e química é a função potencial ( $\hat{V}$ ). Em analogia com a mecânica clássica, pode ser dito que o comportamento de uma partícula é determinado pelo campo de forças no qual ela se move.

As formas do operador  $\hat{H}$  para alguns processos simples são apresentadas na Tabela 3 para partículas movendo-se em uma dimensão. Em 3a, é apresentado o exemplo mais simples da aplicação da equação de Schrödinger para uma partícula movendo-se livre da ação de forças externas. Nesta situação,  $\hat{V} = 0$  em qualquer posição  $x$ , sendo a energia total ( $E$ ) puramente cinética. No exemplo (b), a partícula move-se livremente; entretanto, a função potencial possui valores distintos em diferentes regiões de  $x$ . Nas regiões  $x < 0$  e  $x > a$ ,  $\hat{V} = 0$  e o potencial possui um valor constante igual a  $V_0$  na região  $0 < x < a$ . Nesta situação a equação de Schrödinger deve ser resolvida nas duas regiões distintas, com a solução geral determinada em cada região definida por

**O estudo do oscilador harmônico é fundamental em física e química e constitui o princípio básico da descrição teórica de vibração de moléculas**

condições de contorno, as quais a função de onda deve satisfazer ( $\Psi$  deve ser contínua, finita e unívoca em qualquer ponto  $x$ ). No exemplo (3c) o operador Hamiltoniano para descrever o movimento harmônico é apresentado. Note que a função potencial não é constante nesta situação, sendo função da coordenada  $x$ . O estudo do oscilador harmônico é fundamental em física e química e constitui o princípio básico da descrição teórica de vibração de moléculas. Funções potenciais como aquela representada em (3c) formam também a base da construção de campos de força utilizados em estudos de mecânica molecular.

A Tabela 4 apresenta a forma do operador Hamiltoniano para átomos e moléculas. Os sistemas considerados nesta tabela envolvem um maior número de partículas movendo-se em um espaço de três dimensões, e portanto são mais complexos do que aqueles representados na Tabela 3. Antes de entrarmos em aspectos específicos sobre as soluções da equação de Schrödinger para os sistemas apresentados na Tabela 4, é importante comentar sobre a construção do operador Hamiltoniano. A energia total do sistema é o somatório de contribuições devido às energias cinética e potencial; logo, o operador Hamiltoniano deve ser constituído de operadores associados

Tabela 3: Exemplos do operador Hamiltoniano para o movimento de uma partícula de massa  $m$  em diferentes campos de força definidos pela função (operador) potencial  $V$ .

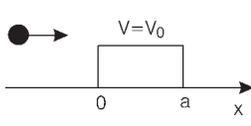
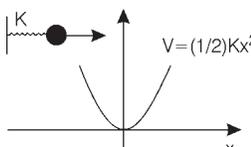
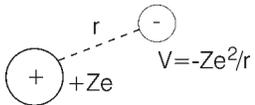
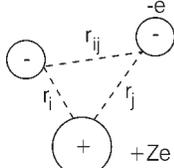
	Operador $\hat{H}$
(a) Partícula livre	 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$
(b) Barreira de potencial	 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (x < 0; x > 0)$ $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \quad (0 < x < a)$
(c) Oscilador harmônico	 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} Kx^2$

Tabela 4: Exemplos do operador Hamiltoniano para átomos e moléculas. Na Equação (a) a massa do elétron,  $m$ , foi utilizada em substituição à massa reduzida.

	Operador $\hat{H}$
(a) Átomos de um elétron	 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$
(b) Átomos de muitos elétrons	 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$
(c) Moléculas	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^n \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}$

a todas as formas de energias cinética e potencial do sistema. Para átomos de um elétron, a função potencial é representada somente pelo potencial de interação elétron-núcleo ( $V_{en}$ ). Em átomos de muitos elétrons, a função potencial contém termos devido à atração elétron-núcleo ( $V_{en}$ ) e repulsão elétron-elétron ( $V_{ee}$ ). Em moléculas, considerando os núcleos fixos nas posições de equilíbrio, o operador que representa a energia potencial é composto de termos que descrevem a atração elétron-núcleo ( $V_{en}$ ), repulsão elétron-elétron ( $V_{ee}$ ) e repulsão núcleo-núcleo ( $V_{nn}$ ). O operador energia cinética descrito pela Equação (18) em uma dimensão é substituído pelo operador correspondente em três dimensões ( $\nabla^2$ ) denominado operador Laplaciano.

$$\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (22)$$

Em todos os termos do operador  $\hat{H}$  aparecem somatórios ( $\Sigma$ ) indicando a contribuição de cada partícula individual.

Para sistemas que não estão sob ação de forças externas que sofram alterações em função do tempo, a energia potencial ( $V$ ) dependerá apenas das coordenadas das partículas. Neste caso estaremos considerando a equação de Schrödinger independente do tempo, Equação (21). Uma grande parte dos problemas de interesse para a química podem ser formulados em termos de

potenciais independentes do tempo. Portanto estamos interessados nas autofunções ( $\Psi$ ) e autovalores ( $E$ ) do operador Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , independente do tempo. Chamaremos daqui por diante a Equação (21) simplesmente de equação de Schrödinger.

A Equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente apenas para átomos contendo um elétron, como por exemplo o átomo de hidrogênio. Neste caso a função energia potencial possui uma forma simples dependendo apenas da distância entre o próton e o elétron ( $V(r) = -e^2/r$ ). Para o caso de átomos multieletrônicos e moléculas temos de utilizar métodos matemáticos aproximados para a resolução da equação de Schrödinger, pois a complexidade da função energia potencial para a interação de repulsão entre os elétrons impede a separação das variáveis na equação de Schrödinger. Neste caso utilizamos métodos numéricos com o auxílio de computadores. Para o caso do átomo de hidrogênio, obtemos expressões analíticas (fórmulas matemáticas) para a função de onda e energia, cujos detalhes serão omitidos aqui. Os números quânticos principal ( $n$ ), secundário ( $l$ ) e magnético ( $m$ ) surgem naturalmente durante o processo algébrico de solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. A energia total pode ser escrita como  $E = -13.6/n^2$  eV ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), isto é, a energia é quantizada variando com o número quântico principal  $n$ . Temos então os

níveis energéticos permitidos para o elétron no interior do átomo. A quantização da energia não é um postulado na teoria de Schrödinger. Esta surge naturalmente de requisitos matemáticos para que a equação tenha soluções aceitáveis (funções de onda 'bem comportadas'). Quando um elétron ocupa um desses níveis sua energia total é constante, e ele não emite e nem absorve energia. Estes são chamados estados estacionários. A função de onda para o átomo de hidrogênio depende de três números quânticos ( $n, l$  e  $m$ ). Por simplicidade inserimos estes rótulos na função de onda,  $\Psi_{n,l,m}$ . Podemos então escrever a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio na forma abaixo

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m}(x, y, z) = E_n \Psi_{n,l,m}(z, y, z) \quad (23)$$

As funções de onda  $\Psi_{n,l,m}$  são também chamadas orbitais atômicos, e os designamos por símbolos em função do valor do número quântico secundário  $l$ :  $l = 0$ , orbital  $s$ ;  $l = 1$ , orbital  $p$ ;  $l = 2$ , orbital  $d$  etc. Os orbitais atômicos são na realidade as funções de onda que são soluções da equação de Schrödinger,  $\Psi_{1s}, \Psi_{2s}, \Psi_{2p}, \Psi_{3s}, \dots$  etc. Podemos ver que cada nível energético  $n$  pode ter várias funções de onda associadas, dependendo dos valores dos números quânticos  $l$  e  $m_l$ . A este fenômeno chamamos 'degenerescência'. Quando a degenerescência é removida, temos energias distintas para os vários subníveis atômicos. Concluindo: quando resolvemos a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, obtemos as energias para os níveis energéticos ( $E_n$ ) e os orbitais atômicos ( $\Psi_{n,l,m}$ ). Temos então um diagrama de níveis energéticos no interior do átomo, isto é, dizemos que um átomo se constitui de um sistema energético quantizado (somente alguns valores de energia são possíveis), como mostrado na Figura 5. À medida que  $n$  aumenta os níveis se aproximam, tendendo para um contínuo de energia. Pelo diagrama energético representado na Figura 5, obtido da resolução da equação de Schrödinger, temos uma compreensão clara das transições eletrônicas que originam o espectro atômico de linhas do átomo de hidrogênio (Figura 2).

Para o caso de átomos multiele-

trônicos e moléculas, a resolução da equação de Schrödinger utilizando métodos aproximados nos leva à obtenção de níveis de energia atômicos e moleculares e à determinação de configurações eletrônicas. Para moléculas, a função de onda obtida como solução da equação de Schrödinger representa os orbitais moleculares, os quais permitem uma descrição de ligações químicas em termos de combinações de orbitais atômicos.

É importante mencionar que na Equação (23) a função de onda depende também das coordenadas de spin, sendo o estado eletrônico do sistema caracterizado pelos números quânticos espaciais ( $n$ ,  $l$  e  $m_l$ ) e pelo número quântico de spin ( $m_s$ ). A função de onda deve, portanto, ser representada com o símbolo  $\Psi_{n,l,m_l,m_s}$ .

Esforços têm sido continuamente empreendidos na busca de soluções aproximadas da equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons (átomos e moléculas) com acuracidade satisfatória. O procedimento utilizado para a resolução da Equação (23) para um sistema contendo muitos elétrons consiste em escrever a função de onda total do sistema para um dado nível energético, digamos o nível fundamental (de mais baixa energia), como um produto de funções dependendo das coordenadas de somente um elétron, além de representar a energia potencial de interação como uma soma de termos.

Neste procedimento supomos que os elétrons estão sob a ação de um

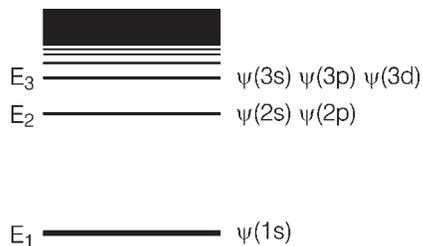


Figura 5: Diagrama de energia para o átomo de hidrogênio.

campo potencial efetivo devido aos núcleos e aos outros elétrons ( $V = V_{\text{efetivo}}$ ). Na resolução da equação de Schrödinger utilizamos um procedimento iterativo, onde uma função de onda inicial dita 'tentativa' é fornecida, com a qual obtemos o potencial de

**A mecânica quântica é atualmente a teoria aceita e válida para descrever fenômenos relacionados à estrutura da matéria. Entretanto, devido à complexidade do formalismo matemático, torna-se necessária a utilização de aproximações teóricas**

interação para os elétrons, o qual é utilizado na resolução da equação de Schrödinger, obtendo assim novas funções de onda e energias orbitais. O procedimento é repetido até que a autoconsistência seja atingida (não haja mais variações nas funções de onda). Este método

é conhecido como método de Hartree-Fock do campo autoconsistente (HF-SCF). Várias sofisticações podem ser incorporadas no método de Hartree-Fock para melhorar a qualidade das funções de onda e energias. Estes métodos são denominados Pós-Hartree-Fock. Conhecida a função de onda total  $\Psi$ , várias propriedades podem ser calculadas e posteriormente comparadas com valores obtidos experimentalmente.

Existe uma variedade de métodos teóricos para a resolução da Equação de Schrödinger tendo como base fundamental o procedimento de Hartree-Fock para encontrar funções de ondas aproximadas. O método de Hartree-Fock é variacional, o que implica que a energia total obtida é sempre um limite superior para a energia do sistema, isto é, está sempre acima (ou no máximo igual) a energia exata ou experimental. Os métodos podem ser classificados em duas classes: *ab initio* e semiempíricos. Nos métodos *ab initio* nenhum parâmetro experimental é utilizado, e que todas as integrais presentes são avaliadas. Já nos métodos semiempíricos vários parâmetros experimentais ajustáveis são utilizados, e o método tem um custo computacional muito mais baixo do que os métodos *ab initio*. O leitor pode consultar a literatura disponível para maiores detalhes sobre métodos quânticos.

Para o caso de moléculas, resolve-se a equação de Schrödinger para os

elétrons separada dos núcleos, e a energia molecular total é uma soma das contribuições eletrônicas e nucleares. Este procedimento baseia-se na aproximação de Born-Oppenheimer, a qual consiste em descorrelacionar os movimentos de núcleos e elétrons. Nesta situação, a equação de Schrödinger pode ser separada em duas equações que descrevem os movimentos de núcleos e elétrons. A matemática utilizada na resolução da equação de Schrödinger é complexa, envolvendo conhecimentos das áreas de cálculo diferencial e integral e álgebra matricial. Estes aspectos não foram considerados no presente artigo, podendo o leitor interessado recorrer à literatura específica fornecida.

Finalizando, é importante reforçar que a mecânica quântica é atualmente a teoria aceita e válida para descrever fenômenos relacionados à estrutura da matéria. Entretanto, devido à complexidade do formalismo matemático, torna-se necessária a utilização de aproximações teóricas. Neste contexto, a busca de novos métodos matemáticos para resolução da equação de Schrödinger tem sido um grande desafio para os cientistas, objetivando aplicar a teoria quântica para sistemas de interesse em física e química com a exatidão desejada.

**Wagner B. de Almeida** (wagner@netuno.qui.ufmg.br), doutor em química pela Universidade de Manchester, é professor adjunto no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. **Hélio F. dos Santos** (helius@quimica.ufjf.br), doutor em química, é professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

### Para saber mais

ATKINS, P.W. *Físico-química*, 6 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, v. 2, 1999.

BORN, M. *Física atômica*, 4 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

EISBERG, R. e RESNICK, R. *Física quântica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas* 6 ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1988.

FOCK, V.A. *Princípios de mecânica quântica*. Moscou: Editora MIR, 1986.

LOPES, J.L. *A Estrutura quântica da matéria, do átomo pré-Socrático às partículas elementares*, 2 ed. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 1993.

TEIXEIRA DIAS, J.J.C. *Química quântica, fundamentos e métodos*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.