

# **Química Quântica para Moléculas e Sólidos**

**Notas de aula e aplicações computacionais**

Prof. Elvis do A. Soares

# Table of contents

<b>Apresentação</b>	<b>3</b>
<b>Prefácio</b>	<b>4</b>
<b>I Fundamentos da Mecânica Quântica</b>	<b>5</b>
<b>1 Bases experimentais e teóricas da Química Quântica</b>	<b>6</b>
1.1 Radiação de Corpo Negro e Max Planck . . . . .	6
1.2 Efeito Fotoelétrico e Albert Einstein . . . . .	7
1.3 Descoberta do Núcleo Atômico e Rutheford . . . . .	7
1.4 Espectro Atômico e Niels Bohr . . . . .	7
1.5 Dualidade Onda-Partícula e Louis de Broglie . . . . .	8
1.6 Princípio da Incerteza e Werner Heinsenberg . . . . .	8
1.7 Função de onda e Erwin Schroedinger . . . . .	8
<b>II Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas</b>	<b>10</b>

# **Apresentação**

Este livro reúne notas de aula, exemplos computacionais e materiais de apoio para o curso de COQ875 - Química Quântica de Moléculas e Sólidos do PEQ/COPPE/UFRJ.

O objetivo é apresentar os fundamentos da mecânica quântica aplicada a átomos, moléculas e sólidos, combinando teoria, exercícios e exemplos computacionais em Python.

# Prefácio

Estas notas estão em desenvolvimento contínuo.

O material será expandido gradualmente com capítulos teóricos, notebooks computacionais, exercícios e aplicações em estrutura eletrônica.

## **Part I**

# **Fundamentos da Mecânica Quântica**

# 1 Bases experimentais e teóricas da Química Quântica

“The more important fundamental laws and facts of physical science have all been discovered, and these are so firmly established that the possibility of their ever being supplanted in consequence of new discoveries is exceedingly remote.”

— Albert A. Michelson, 1896<sup>1</sup>

Uma série de experimentos realizados entre o final do século XIX e o início do século XX modificou profundamente os conceitos fundamentais da física. Esses experimentos revelaram limitações da física clássica na descrição da interação entre radiação e matéria em escalas microscópicas, abrindo caminho para o desenvolvimento da mecânica quântica.

## 1.1 Radiação de Corpo Negro e Max Planck

A ideia é que em um corpo negro toda a radiação incidente é absorvida e a radiação emitida por esse corpo deve ser uma função apenas da temperatura do corpo, tal que,

$$\frac{d\epsilon}{d\nu} = \frac{d\epsilon}{d\nu}(\nu, T)$$

é a densidade de energia numa dada faixa de frequência ao redor de  $\nu$  para um corpo a uma dada temperatura.

O trabalho de Lord Rayleigh and J.H. Jeans introduziu a partir da teoria eletromagnética clássica a lei dada por

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T. \quad (1.1)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz e  $k_B$  a constante de Boltzmann. A Equation 1.1 reproduz os dados experimentais em baixas frequências, mas diverge no limite de altas frequências. A lei de Rayleigh-Jeans prevê que a densidade de energia irradiada diverge com  $\nu^2$ , um fenômeno conhecido como **catástrofe do ultra-violeta**.

---

<sup>1</sup>Falsamento atribuída a Lord Kelvin.

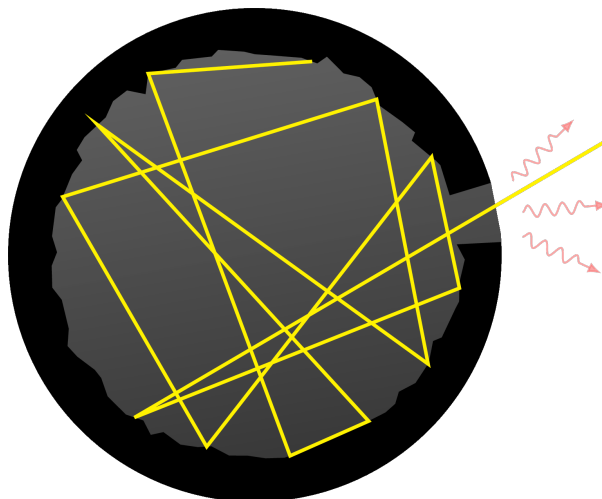


Figure 1.1: Representação conceitual de um corpo negro.

Não há nenhum erro na derivação da lei de Rayleigh-Jeans de acordo com a física da época, faltavam novos ingredientes físicos no problema!

A lei do deslocamento de Wien (Wien 1894), proposta empiricamente em 1894, estabelecia que o comprimento de onda  $\lambda_{\max}$  na qual a emissividade era máxima é dado por

$$\lambda_{\max} T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m.K}$$

Baseado nessa ideia, Planck em 1901 (Planck 1901) introduziu a lei de estados dada por

$$\frac{d\epsilon}{d\nu}(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1},$$

onde  $h$  é a constante de Planck.

## 1.2 Efeito Fotoelétrico e Albert Einstein

1905

## 1.3 Descoberta do Núcleo Atômico e Rutheford

## 1.4 Espectro Atômico e Niels Bohr

Em 1915, Niels Bohr propôs um modelo atômico em que os elétrons orbitam o núcleo atômico sem emitir radiação pois existem estados estacionários em que a energia do átomo é constante.

Bohr explicou que os elétrons podem ser deslocados para níveis mais altos de energia com a absorção de *quantum* de energia na forma de um fóton. Quando um elétron retorna a um nível mais baixo de energia, o átomo emite um fóton com novo *quantum* de energia.

1913

## 1.5 Dualidade Onda-Partícula e Louis de Broglie

As ideias de Planck e Einstein trouxeram uma visão dual da luz, ora como onda, ora como partícula. Entre 1923 e 1924, Louis de Broglie (Broglie 1923, 1924) formulou uma hipótese que a matéria poderia ter uma dualidade onda-partícula também, ou seja, um elétron poderia se comportar como onda também.

de Broglie deduziu a partir da relação de Planck,  $E = h\nu$ , e da relatividade de Einstein que o momentum de uma partícula está relacionado ao seu comprimento de onda pela relação

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

onde  $h$  é a constante de Planck.

Em 1927, experimentos (Thomson and Reid 1927; Davisson and Germer 1927) envolvendo difração de elétrons em sólidos comprovaram que a matéria pode ter um comportamento ondulatório assim como o raio-X e outros fenômenos eletromagnéticos. A Figure 1.2 mostra a comparação entre padrões de difração de elétrons e de raios-X em níquel sólido.

Em 1929, de Broglie é agraciado com o prêmio Nobel após a descoberta experimental do comportamento ondulatório da matéria.

## 1.6 Princípio da Incerteza e Werner Heisenberg

1925

## 1.7 Função de onda e Erwin Schroedinger

1926

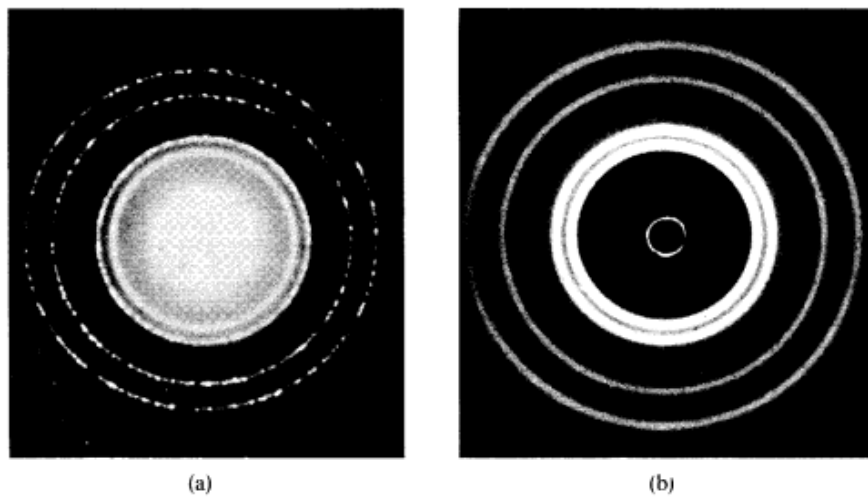


Figure 1.2: Padrões de difração produzidos por Ni sólido. (a) Difração de elétrons, com  $\lambda = 0.0037$  nm; (b) difração de raios-X, com  $\lambda = 0.154$  nm.

## **Part II**

# **Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas**

Broglie, Louis de. 1923. “Waves and Quanta.” *Nature* 112 (2815): 540–40. <https://doi.org/10.1038/112540a0>.

Broglie, Louis de. 1924. “Recherches Sur La Théorie Des Quanta.” Doctoral dissertation, University of Paris.

Davisson, Clinton Joseph, and Lester Halbert Germer. 1927. “Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel.” *Physical Review* 30 (6): 705–40. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.30.705>.

Planck, Max. 1901. “Ueber Das Gesetz Der Energieverteilung Im Normalspectrum.” *Annalen Der Physik* 309 (3): 553–63. <https://doi.org/10.1002/andp.19013090310>.

Thomson, George Paget, and Alexander Reid. 1927. “Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film.” *Nature* 119 (3007): 890–90. <https://doi.org/10.1038/119890a0>.

Wien, Wilhelm. 1894. “Temperatur Und Entropie Der Strahlung.” *Annalen Der Physik* 288 (5): 132–65. <https://doi.org/10.1002/andp.18942880511>.