

Márcia M. C. Ferreira e Maria Eugênia G. Porto
 Instituto de Química UNICAMP - 13081 - Campinas - SP

Recebido em 17/12/92; cópia revisada em 5/5/93

In the present article, the software MATHEMATICA, a friendly environment of a high level computational language, has been used to show how an abstract course like Quantum Chemistry at the undergraduate level, can be introduced in a creative and attractive manner. The examples include the uni and bi dimensional particle in the box, the harmonic oscillator and the Hydrogen atom. The Plots shown can be easily generated with a microcomputer in the classroom and created by the student even if he is not familiar with the traditional computational languages.

Keywords: Quantum Chemistry course; computational language; software MATHEMATICA.

INTRODUÇÃO

Observa-se na literatura de livros textos^{1,4} recentes em ciências, uma forte ênfase no uso do microcomputador como ferramenta de ensino e prática, tanto em cursos de graduação como de pós-graduação, uma tendência que não tem sido acompanhada com a devida agilidade pelas Universidades do Brasil em geral.

Infelizmente, a grande maioria destes textos é acompanhada de disquetes que apresentam simplesmente uma lista de exemplos reprodutíveis no computador. A simples utilização de disquetes de demonstração tem um caráter muito passivo para o aprendizado efetivo de uma disciplina considerada abstrata, como por exemplo a Química Quântica. Por outro lado, a participação criativa dos alunos, (e do professor), exigiria um bom conhecimento de linguagens computacionais científicas mais tradicionais (como Fortran, Pascal, C, etc). Todavia, nem sempre há disponibilidade de tempo (e ânimo) para ser investido na aquisição de uma habilidade razoável de programação nestas linguagens.

Nos últimos anos, tem surgido novos softwares para micro computadores mais "amigáveis", que oferecem um ambiente computacional onde se encontram disponíveis, simultaneamente, habilidades simbólicas, algébricas e gráficas. Como exemplo destes softwares, podemos citar o pacote MACSYMA criado já há algum tempo (1970's) por J. Moses e colaboradores do MIT; o software REDUCE lançado também na década de 70 na Universidade de Stanford na Califórnia e, um pouco mais recente, o software MAPLE, desenvolvido na Universidade de Waterloo no Canadá. No final da década de 80 foi lançado o software MATHEMATICA⁵ por S. Wolfram da Universidade Illinois. Tal como o MAPLE, o MATHEMATICA é um sistema geral para se fazer computação matemática, inclusive programação lógica. Este software tem sido utilizado amplamente e com grande sucesso como ambiente computacional-lógico-gráfico para o ensino de disciplinas matemáticas e físicas. Sendo o MATHEMATICA uma linguagem de alto nível, os comandos são simplificados e naturais, o que torna o seu aprendizado elementar e rápido. Mesmo um aluno não familiarizado com micro-computadores pode adquirir um bom conhecimento operacional em poucas horas. Por exemplo, para se obter a inversa de uma matriz quadrada "m", basta escrever

Inverse[m].

Para se obter a integral simbólica de uma função f(x,y) em relação a "x" basta escrever

Integrate[f,x]

e, para calcular a integral definida $\int_0^1 f(x)dx$ escrevemos

Integrate[f, {x,0,1}].

O comando D[f,{x, n}] calcula a derivada de ordem "n", da função "f" ($\partial^n/\partial x^n f$).

O gráfico de $f(x,y) = \text{Sen}(x) \text{Sen}(y)$ pode ser obtido escrevendo

Plot3D[Sen[x] Sin[y],{x,xmin,xmax},{y,ymin,ymax}].

No presente trabalho, o software MATHEMATICA foi usado com o objetivo de desenvolver a motivação dos alunos em uma disciplina de química quântica a nível de graduação. Com este pacote de alto nível, torna-se viável e simplificada a formulação, discussão sobre vários aspectos, e a visualização por vários métodos das funções de onda e energias em modelos elementares como o da partícula numa caixa unidimensional e, principalmente bidimensional, oscilador harmônico, átomo de Hidrogênio, etc.

Abordaremos a seguir, com certo detalhe, alguns exemplos que utilizamos em sala de aula com relativo sucesso.

PARTÍCULA NA CAIXA

O exemplo introdutório clássico em uma disciplina de química quântica na graduação é o da partícula numa caixa unidimensional. A equação de Schrödinger a ser resolvida neste problema, consiste de uma equação diferencial homogênea de segunda ordem cuja resolução produzirá um conjunto de funções de onda $\{\psi_n\}$ e as respectivas energias do sistema E_n . A representação gráfica destas funções, e também das densidades de probabilidade $|\psi_n|^2$, pode ser encontrada em qualquer livro texto introdutório de química quântica^{6,7}. A seguir, apresentamos as expressões para as funções de onda na notação matemática usual e na do software MATHEMATICA, dependendo do número quântico "n" e do comprimento da caixa "l",

$$\psi_n(x) = \sqrt{2/l} \text{Sen} \left(\frac{n \pi x}{l} \right)$$

psi [n, l] := Sqrt[2/l] Sin[n Pi x / l]

onde n e l são parâmetros que podem tomar qualquer valor. O símbolo $:=$ faz parte da linguagem do MATHEMATICA e representa uma "definição"; neste caso, definimos o símbolo ψ [n_,l_] como a função de duas variáveis dada pela expressão à direita.

Para sistemas simples, como este, os gráficos de ψ_n e de $|\psi_n|^2$ podem ser facilmente gerados num PC dentro da sala de aula e pelo próprio aluno, usando o seguinte comando

função[n_,l_] := Plot[psi[n,l],{x,0,l}]

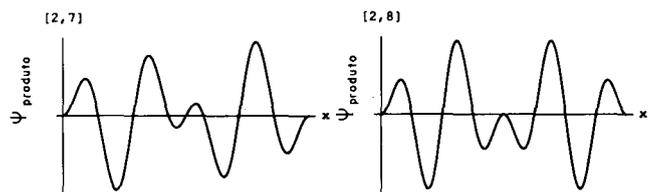


Figura 1. Gráfico das funções produto $\psi_2\psi_7$ e $\psi_2\psi_8$, mostrando a ortogonalidade das funções de onda.

Através da expressão da energia, pode-se também explorar o efeito do tamanho da caixa e da massa no espaçamento dos níveis de energia. A ortogonalidade das funções de onda $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$ pode facilmente ser verificada observando-se que a área sob a curva do gráfico da função produto $\psi_n\psi_m$ para $m \neq n$ é zero. A figura 1 mostra os gráficos para os casos $\psi_2\psi_7$ e $\psi_2\psi_8$. Isto pode ser verificado também simbolicamente utilizando o comando

ortog[n1_,n2_,l_] := Integrate[psi[n1,l] psi[n2,l],{x,0,l}] .

O sistema é então tradicionalmente estendido para três dimensões. Entretanto, devido às facilidades do software vamos nos deter no sistema de uma partícula numa caixa bidimensional, onde o problema de duas variáveis é transformado em dois problemas de uma única variável; (isto é, a função de onda do sistema é dada pelo produto de duas funções unidimensionais). Este é um exemplo simples, mas muito interessante, pois com ele se pode introduzir os conceitos de degenerescência, hibridização, representação gráfica de isoprobabilidades (linhas de contorno de probabilidade constante), etc. A seguir, apresentamos as equações da função de onda para uma caixa quadrada em função dos números quânticos "n1" e "n2" e do comprimento do lado da caixa "l".

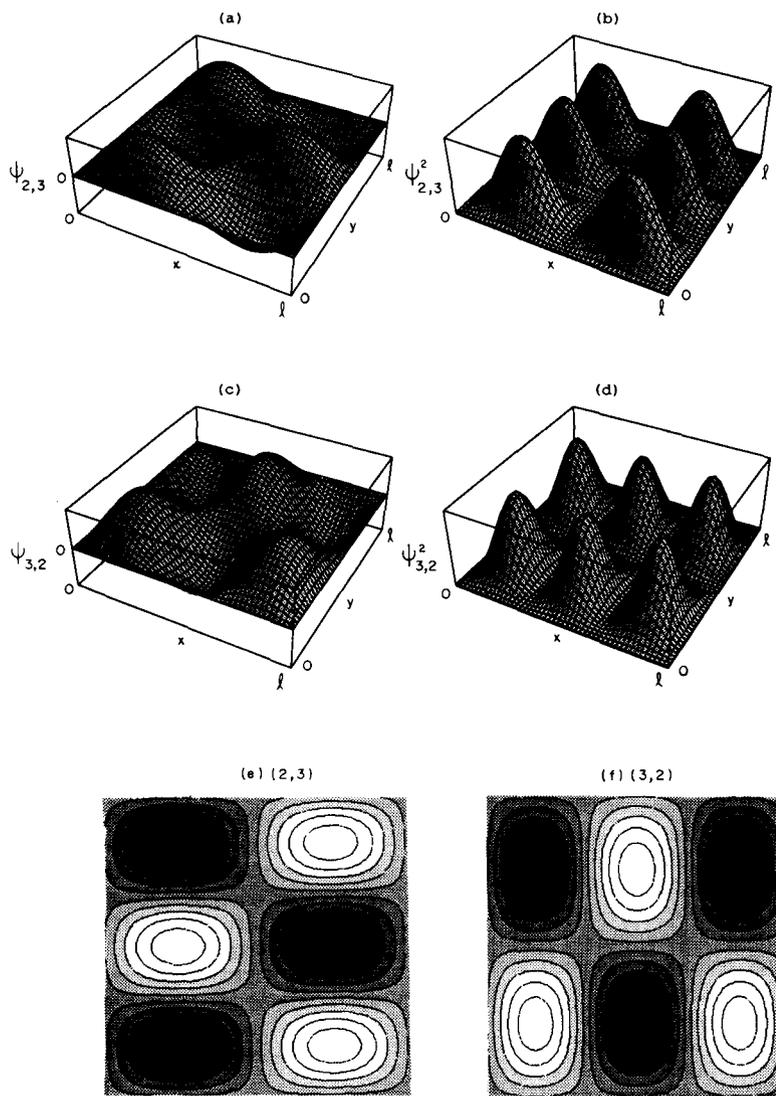


Figura 2. Superfícies dos gráficos das autofunções de uma partícula em uma caixa bidimensional. (a,b,c,d): ψ e ψ^2 para $n1 = 2$, $n2 = 3$ e vice-versa. (e,f): linhas de contorno das autofunções $\psi_{2,3}$ e $\psi_{3,2}$. O sombreamento indica o sinal e magnitude da função (a cor vai de preto ao branco para ψ crescendo).

$$\psi_{n_1, n_2, l}(x, y) = 2/l \operatorname{Sen} \left(\frac{n_1 \pi x}{l} \right) \operatorname{Sen} \left(\frac{n_2 \pi y}{l} \right)$$

$$\text{psi}[n1_n2_l] := 2/l \operatorname{Sin}[n1 \text{ Pi } x / l] \operatorname{Sin}[n2 \text{ Pi } y / l].$$

Como no caso anterior, os gráficos da função de onda ψ_{n_1, n_2} e densidade de probabilidade $|\psi_{n_1, n_2}|^2$ para quaisquer números quânticos e tamanho da caixa são facilmente criados. Por exemplo, o comando para o "display" gráfico da função de densidade de probabilidade é

$$\text{densidade}[n1_n2_l] := \text{Plot3D}[\text{psi}[n1, n2, l]^2, \{x, 0, l\}, \{y, 0, l\}].$$

A expressão geral da energia do sistema representada em função dos números quânticos e comprimento da caixa, nos possibilita analisar o comportamento da mesma para caixas grandes e pequenas e também introduzir a degenerescência, mostrando por exemplo, que a energia do estado $\psi_{2,3}$, onde $n_1 = 2$ e $n_2 = 3$, a mesma que a do estado $\psi_{3,2}$. Na figura 2 estão os gráficos destas funções de onda e as respectivas funções de densidade de probabilidade. Observe que as figuras 2: a, b, c e d são formadas por redes de linhas obtidas pelas interseções das superfícies dos gráficos com planos paralelos aos planos $xz(y = \text{constante})$ e $yz(x = \text{constante})$, tor-

nando bem visível a manutenção das características de um sistema unidimensional no problema bidimensional.

O conjunto de pontos x e y para os quais $|\psi_{2,3}|^2$ é igual a uma constante "c" (i. e., aqueles pontos da superfície que tem altura "c"), é obtido pela intersecção de um plano paralelo ao plano xy de altura "C" com a superfície. A projeção da linha de intersecção no plano xy terá o mesmo formato, gerando uma curva de nível para $|\psi_{2,3}|^2 = c$. Várias curvas podem ser geradas para diferentes valores de "c". A probabilidade de se encontrar a partícula numa vizinhança $dxdy$ ao redor do ponto (x_0, y_0) é aproximadamente $|\psi_{(x_0, y_0)}|^2 dxdy$. Portanto, a probabilidade de se encontrar a partícula dentro da área delimitada pela linha de contorno será dada por $\int_{\text{área}} |\psi|^2 dxdy$, que é o

volume sob a superfície, cuja projeção no plano xy é a linha de contorno. Esta idéia, introduzida aqui com facilidade será importante para o estudo de densidades eletrônicas em átomos e moléculas. As linhas de contorno de probabilidade constante para as autofunções $\psi_{2,3}$ e $\psi_{3,2}$ também são mostradas na figura 2.

Sabemos que $\psi_{1,2}$ e $\psi_{2,1}$ são funções de onda para um estado degenerado de energia. Então, qualquer combinação linear $a\psi_{1,2} + b\psi_{2,1}$ também é uma função de onda do sistema com o mesmo valor de energia (de acordo com o Princípio da Superposição). Portanto, podemos combinar estas duas funções e obter duas novas

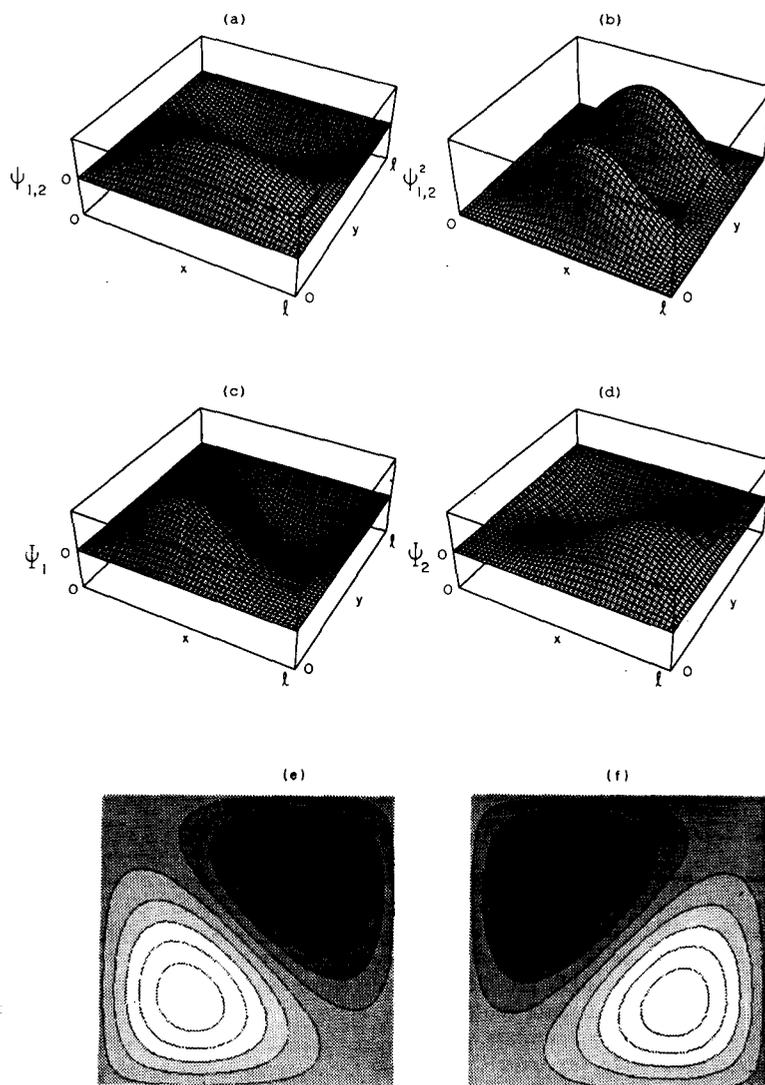


Figura 3. (a,b): Superfícies dos gráficos de $\psi_{1,2}$ e $\psi_{1,2}^2$. (c,d): Superfícies de $\Psi_1 = 1/\sqrt{2} (\psi_{1,2} + \psi_{2,1})$ e $\Psi_2 = 1/\sqrt{2} (\psi_{1,2} - \psi_{2,1})$. (e,f): Linhas de contorno de (c,d).

$$\Psi_1 = 1/\sqrt{2} (\psi_{1,2} + \psi_{2,1}) \text{ e } \Psi_2 = 1/\sqrt{2} (\psi_{1,2} - \psi_{2,1})$$

Este exemplo também serve para motivar no futuro, o uso do Princípio da Superposição para a obtenção de orbitais atômicos reais em átomos do tipo Hidrogenóide, cujas autofunções são complexas. Por exemplo, os orbitais complexos $2P_{+1}$ e $2P_{-1}$ que produzem os orbitais reais $2P_x$ e $2P_y$. Na figura 3 temos gráficos das funções originais e das novas funções bem como as respectivas linhas de contorno. Podemos, também, combinar estados que tenham diferentes energias formando orbitais híbridos, como por exemplo,

$$\Psi = a\psi_{1,1} + b\psi_{2,1}$$

onde a e b não são necessariamente iguais.

OSCILADOR HARMÔNICO

O oscilador harmônico é um outro sistema estudado do ponto de vista quântico a nível de graduação, que é importante pela sua utilização posterior no estudo de vibrações moleculares (espectroscopia vibracional).

Neste caso, as soluções da equação de Schrödinger para um oscilador unidimensional, correspondem a um conjunto de energias igualmente espaçadas e às suas respectivas autofunções, as quais se expressam através dos polinômios de Hermite. Estes polinômios já estão internamente definidos no MATHEMATICA, de maneira que não é necessário escrever detalhadamente a função de onda como no caso da partícula na caixa. A seguir, estão os comandos necessários para a definição e representação gráfica da função de onda e da densidade de probabilidade para qualquer número quântico "v".

$$\text{psi [v_]} := \text{HermiteH[v,x] Exp[-x^2/2]}$$

$$\text{função [v_]} := \text{Plot[psi[v],{x,xmin,xmax}]}$$

Na figura 4 estão os gráficos da função (psi) e da densidade de probabilidade (função), para $v = 15$. Ambas as curvas também podem ser mostradas em um único gráfico usando o comando "Show", e/ou em cores diferentes usando o comando "RGBColor".

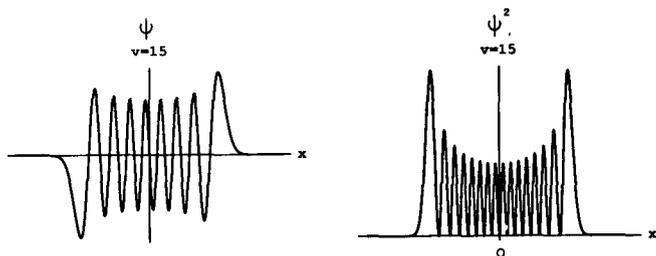


Figura 4. Gráficos da autofunção e densidade de probabilidade de um oscilador harmônico para $v = 15$.

ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

As funções de onda para o átomo de Hidrogênio (orbitais) são o produto de uma função radial $R_{n,l}(r)$ por uma função angular que é uma harmônica esférica $Y_{l,m}(\theta, \phi)$.

Como o orbital é função de três variáveis independentes, não é possível a representação das funções de onda por meio de gráficos cartesianos. A maneira mais utilizada para contornar este problema, é representar graficamente as autofunções radiais e angulares separadamente. Isto pode ser feito com facilidade na sala de aula, pois, tal como no caso do Oscilador Harmônico, as autofunções radiais (relacionadas aos polinômios associados de Laguerre) e as autofunções angulares (re-

lacionadas aos polinômios associados de Legendre), já estão dentre as funções previamente definidas no MATHEMATICA. A biblioteca interna do MATHEMATICA contém praticamente todas as funções especiais da física matemática.

Para a parte radial⁸, vamos indicar somente como a autofunção

$$R_{n,l}(r) = \frac{2}{n^2} \left(\frac{2r}{n}\right)^l e^{-r/n} L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/n),$$

(onde L_{n-l-1}^{2l+1} são os Polinômios Generalizados de Laguerre, já normalizados, de grau $n-l-1$ e ordem $2l+1$) é definida na linguagem do MATHEMATICA

$$\text{radial}[n_l_] := 2/n^2 (2 r/n)^l (n-l-1)!/Sqrt[(n-l-1)! (n+l)!]$$

$$\text{LaguerreL}[n-l-1, 2 l+1, 2 r/n]$$

Para a parte angular da função de onda, as harmônicas esféricas são

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Psi(\phi) = \left(\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}\right)^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

onde, $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ são as funções Associadas de Legendre. É mais comum representá-las graficamente em termos das coordenadas polares θ e ϕ , o que pode ser feito com apenas uma linha de comando pois as harmônicas esféricas já estão definidas no MATHEMATICA.

$$\text{harmonic}[l_m_] := \text{SphericalPlot3D}[Abs[SphericalHarmonicY[l,m,theta,phi]],{theta,0,Pi,Pi/30},{phi,0,2Pi,Pi/15}]$$

As superfícies para $l=1, 2, \text{ e } 3, m=0 \text{ e } \pm 1$ estão na figura 5. (É prudente esclarecer aos alunos neste ponto, que estas superfícies são apenas gráficos da parte angular dos orbitais e não a forma dos mesmos).

Há uma outra maneira de se representar as harmônicas esféricas que é utilizando o sistema de coordenadas cartesianas onde θ, ϕ e o valor da função estariam representados em eixos ortogonais. Neste sistema de coordenadas, as características ondulatórias e periódicas das harmônicas esféricas se tornam mais visíveis tornando o aprendizado mais intuitivo.

No MATHEMATICA, basta substituir o comando "SphericalPlot3D" por "Plot3D" para obtermos as respectivas harmônicas esféricas em coordenadas cartesianas. Os resultados estão também na figura 5.

Para a harmônica esférica $l = 0$ e $m = 0$, a superfície em coordenadas polares é uma esfera, i. e., $Y_{0,0}(q, f) = \text{cte}$, enquanto que em coordenadas cartesianas, seu gráfico é um plano paralelo ao plano $\theta \phi$, mostrando claramente que para qualquer valor de θ e ϕ , a densidade de probabilidade é a mesma (i.e., todas as orientações são igualmente prováveis). É importante lembrar aos alunos que, para $l = 0$ o momentum angular orbital e velocidade angular são nulos. Portanto, a incerteza na "posição" (orientação espacial) devido ao fato de que a probabilidade se distribui uniformemente para todos os θ e ϕ , está em pleno acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg⁹. Este fato se torna mais evidente quando o número quântico é diferente de zero. Neste caso, à medida que l cresce, o momentum angular também cresce, os nodos se tornam menos espaçados e a superfície apresenta dobras com curvaturas mais acentuadas.

⁸O princípio da incerteza deve ser usado com cautela quando os observáveis são periódicos. Veja por exemplo P.W. Atkins, "Molecular Quantum Mechanics" Oxford University Press, 1983, página 62.

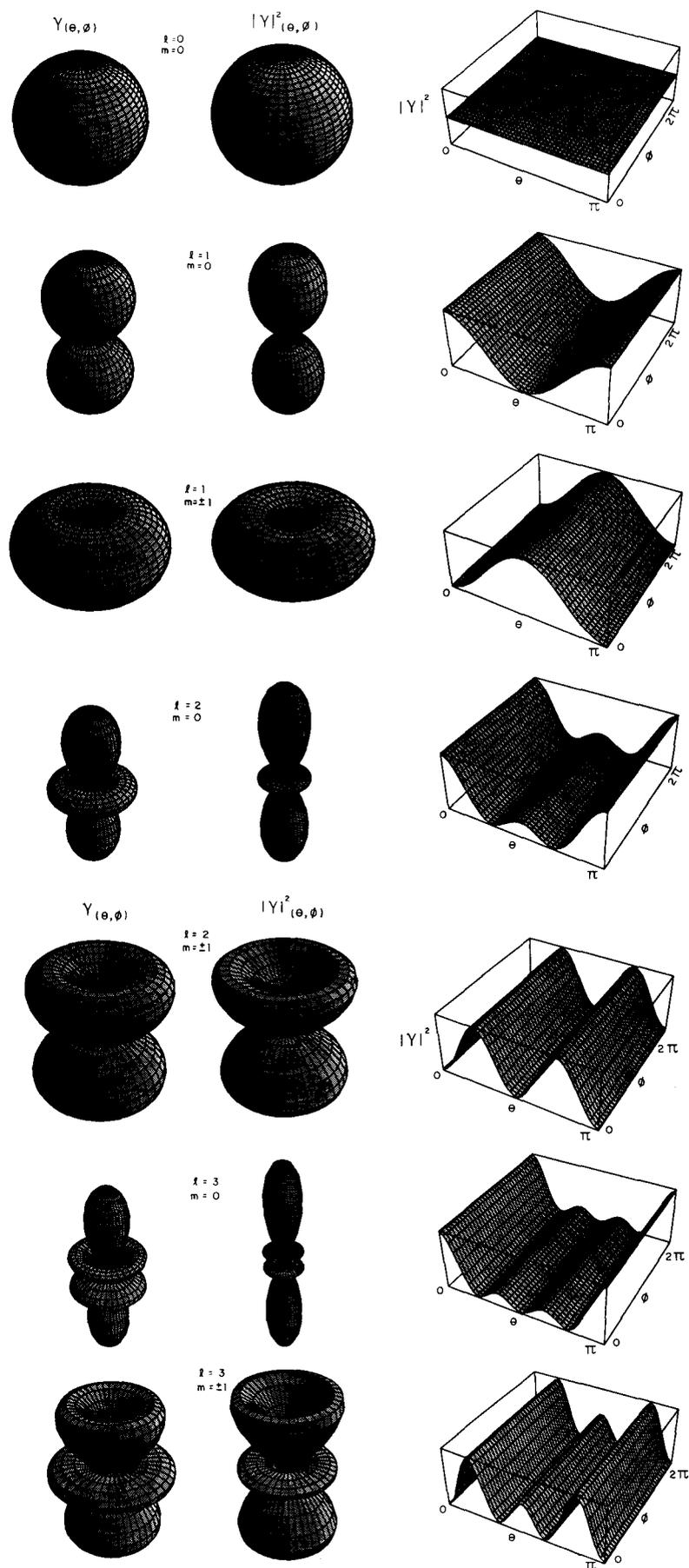


Figura 5. Superfícies harmônicas esféricas $Y(\theta, \phi)$, $Y^2(\theta, \phi)$ e superfícies harmônicas esféricas em coordenadas cartesianas.

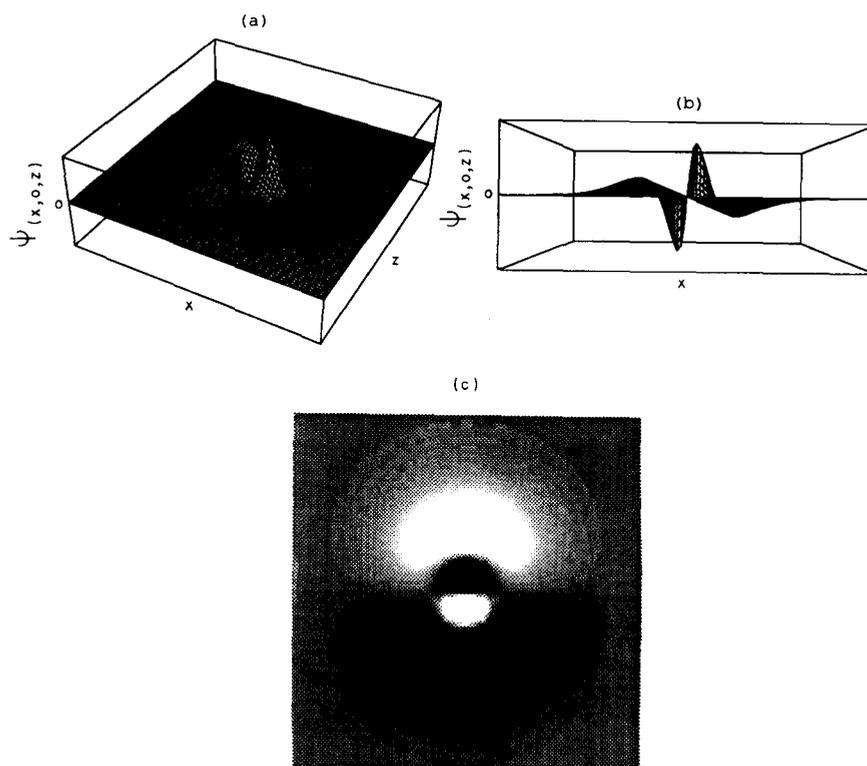


Figura 6. (a,b): Superfície do gráfico da autofunção do orbital $3P_z$, com $y=0$ ($\Psi(x,0,z)$), sob dois pontos de vista diferentes. (c): Gráfico da densidade para o orbital $3p_z$.

Como a função de onda total, Ψ , é dada pelo produto da função radial com harmônica esférica, podemos extrair mais informações a respeito de Ψ e $|\Psi|^2$ usando as diversas habilidades do pacote. Como exemplo, escolheremos o orbital $3P_z$, que tem o seguinte conjunto de números quânticos $n = 3$, $l = 1$ e $m = 0$. Neste caso,

$$R(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(r - \frac{r^2}{6} \right) e^{-r/3} \quad \text{e} \quad y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

no sistema atômico de unidades. No sistema cartesiano, $\cos\theta = z/r$, então,

$$\Psi(x,y,z) = \frac{4}{27\sqrt{2\pi}} \left(r - \frac{r^2}{6} \right) e^{-r/3} \cos\theta \quad \text{onde} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Fazendo $y = 0$, podemos analisar os valores de Ψ apenas no plano xz do espaço $\Psi(x,0,z)$, i. e., para valores de Ψ os quais $y = 0$. O resultado é uma superfície como a da figura 6 (mostrada sob dois diferentes pontos de vista), onde se pode ver claramente os sinais da função de onda. Podemos também, tal como no caso da partícula na caixa, verificar para quais x e z , $\Psi(x,0,z)$ é igual a uma constante "c", dando origem às curvas de nível para diferentes valores de "c". Ao invés das linhas de contorno, podemos gerar gráficos de densidade, onde a cor dos pontos representa o valor da função. Em geral, estes gráficos vão do preto ao branco à medida que o valor da função cresce. Com um único comando "Show" podemos fazer a conversão entre os tipos de gráficos que acabamos de falar (superfície, contorno e densidade). Na figura 6, pode-se ver também o gráfico de densidade para o orbital $3P_z$. A seguir, estão os comandos na linguagem do MATHEMATICA para a obtenção destas curvas. Para isto definimos

inicialmente uma função de duas variáveis (x,z) na forma

```
psi3pz[x_,z_] := Sqrt[3/(4 Pi)] radial3p[distan[x,z]] harmpz[x,z]
```

```
radial3p[r_] := 8/(27 Sqrt[6]) (r - r^2/6) Exp[-r/3]
```

```
distan[x_,z_] := Sqrt[x^2 + z^2]
```

```
harmpz[x_,z_] := z/Sqrt[x^2 + z^2]
```

Para a construção dos gráficos temos

```
superf[psi_] := Plot3D[psi3pz[x,z], {x,xmin,xmax}, {z,zmin,zmax}]
```

```
densid[psi_] := DensityPlot[psi3pz[x,z], {x,xmin,xmax}, {z,zmin,zmax}]
```

```
contor[psi_] := ContourPlot[psi3pz[x,z], {x,xmin,xmax}, {z,zmin,zmax}]
```

Todos estes gráficos são gerados em poucos minutos e podem ser feitos durante a própria aula, com diferentes cores, pontos de vista, iluminação etc, e automaticamente. Na figura 7 temos mais alguns exemplos daquilo a que acabamos de nos referir.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho, e aqueles que estão sendo desenvolvidos em um projeto mais amplo, têm como meta tornar a disciplina de química quântica a nível de graduação mais concreta e atrativa, oferecendo uma motivação mais atual para os alunos que a estudam.

Ao contrário da utilização de receitas que já vêm prontas em disquetes de demonstrações de livros textos, e que apresentam ao aluno apenas uma mera reprodução de exemplos, o MATHEMATICA oferece um ambiente computacional de fá-

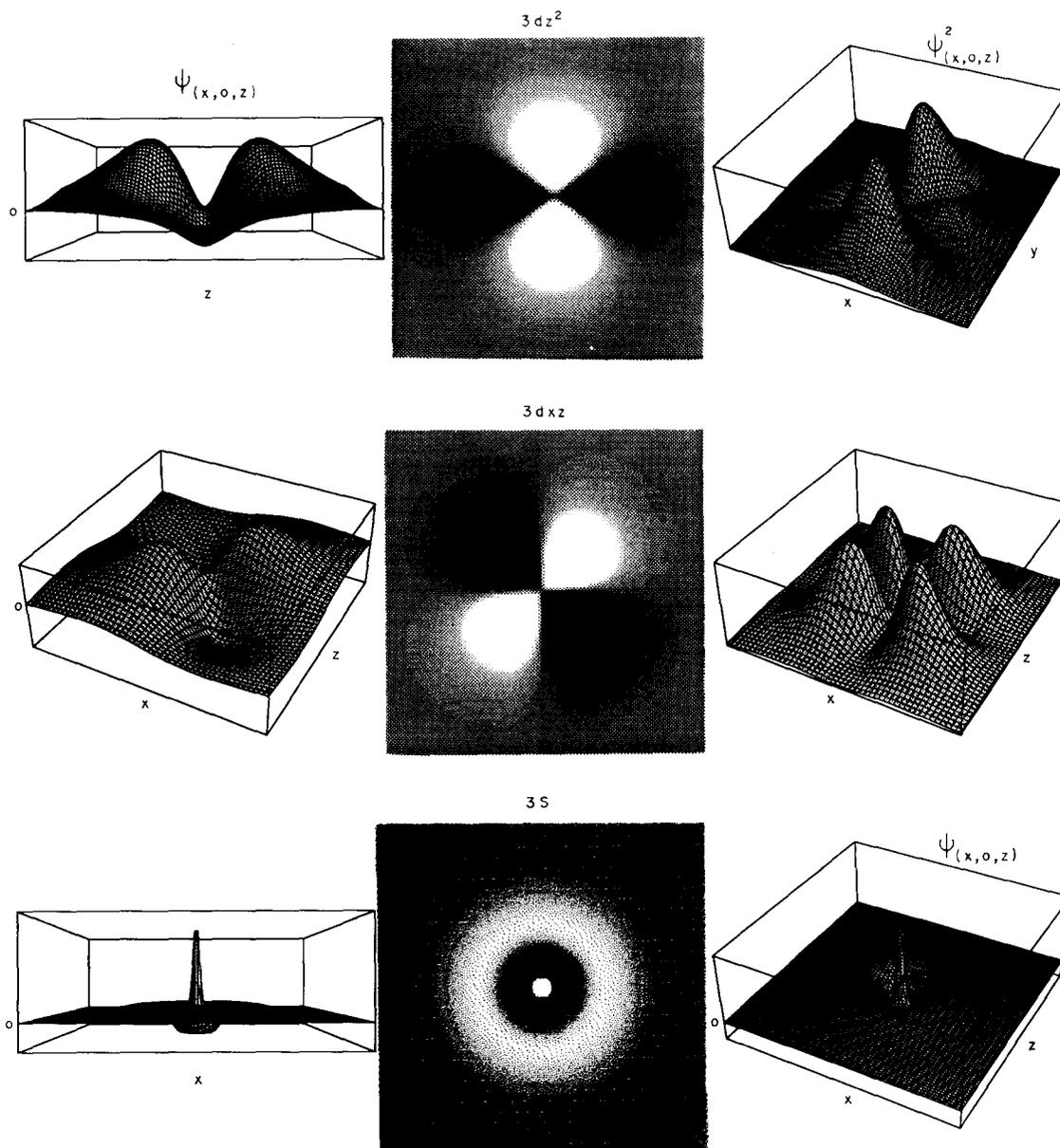


Figura 7. Superfícies dos gráficos de Ψ , e/ou Ψ^2 , e das densidades para os orbitais $\Psi_{3s}(x,0,z)$, $\Psi_{3dz^2}(x,0,z)$ e $\Psi_{3dxz}(x,0,z)$.

cil uso e amplos recursos, possibilitando assim uma interação do aluno com a matéria que incentiva de muitas formas a sua criatividade e participação.

Embora o presente artigo se refira especificamente à química quântica, uma atitude análoga pode ser tomada com respeito ao ensino de qualquer outra área da Química, com vantagens facilmente previsíveis.

AGRADECIMENTOS

Ambas as autoras agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de uma Bolsa de Pesquisa (MMCF) e uma de Iniciação Científica (MEGP). Este projeto só pôde ser finalizado devido à gentileza do Prof. Vincent Buonomano, do IMECC / UNICAMP, a quem expressamos nossos agradecimentos.

REFERÊNCIAS

1. "Computational Chemistry using the P. C." Rogers, Donald D. VCH (1990).
2. "Quantum Mechanics on the Personal Computer" Brandt, S. and Dahmen, H.D.; Springer Verlag (1989).
3. "The Picture Book of Quantum Mechanics" Brandt, S. and Dahmen, H. D.; John Wiley & Sons (1985).
4. "Mathematica for the Sciences" Crandall, R. E.; Addison - Wesley (1991).
5. "Mathematica" Wolfram Research Inc. Champaign, IL. USA.
6. "Introdução à Química Quântica" Bunge, Annik V.; Editora Edgard Blucher Ltda (1977).
7. "Físico Química Vol. 2" Moore, Walter J.; Editora Edgard Blucher Ltda. (1976).
8. "Fundamentals of Quantum Mechanics" Fock, V. A.; MIR Publishers Moscow (1932).

Publicação financiada pela FAPESP