

# A estrutura eletrônica da matéria

Os elétrons e os núcleos se acoplam para formar átomos, moléculas e sólidos que constituem a matéria no mundo que conhecemos. Descobrir como a estrutura microscópica da matéria se relaciona às suas propriedades é um desafio que exige o emprego de métodos teóricos complexos e sofisticados computadores.

**Entre 1923 e 1932,** ocorreu uma revolução na física. Foi principalmente nesse período que se desenvolveu a chamada teoria quântica, que lida com os fenômenos nas dimensões do diminuto universo das moléculas, dos átomos e suas subpartículas.

A teoria quântica se iniciou em 1900, quando o físico alemão Max Planck (1858-1947) propôs que, na natureza, a energia só pode ser gerada ou absorvida em pequenos pacotes, os quanta (plural de quantum), rompendo com uma tradição de séculos na qual a energia era tida como um fluxo contínuo.

A partir daí, a teoria quântica se desenvolveu de forma surpreendente, explicando fenômenos para os quais a então teoria existente, a mecânica clássica – excelente para descrever fenômenos do mundo macroscópico e astronômico –, mostrava-se inadequada ou insuficiente. Entre os problemas enfrentados sem sucesso pela mecânica newtoniana estavam a estabilidade do núcleo dos átomos, >>>

## COMPONENTE DE OSSOS E DENTES É UM DOS ALVOS DA PESQUISA

O Grupo de Estrutura Eletrônica do CBPF tem trabalhado na aplicação de cálculos de estrutura eletrônica para sistemas complexos. Apresentamos aqui, de forma resumida, quatro exemplos de nossas linhas de pesquisa.

Moléculas de grandes dimensões que contêm vários átomos de elementos de transição podem se comportar como magnetos (ímãs) microscópicos. Esses sistemas apresentam interesse tecnológico pela possibilidade de funcionarem como dispositivos de armazenamento de dados microscópicos. Além

disso, por suas dimensões, podem apresentar efeitos magnéticos estranhos – duas dessas moléculas estão representadas nas figura 1.

Alguns materiais se estruturam pela superposição de camadas de átomos do mesmo tipo. Nosso grupo estudou o composto  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$ , sólido formado por átomos dos elementos químicos európio (Eu), cobalto (Co) e fósforo (P), como mostra a figura 2. Como os átomos de Eu são muito pesados, foi necessário usar a extensão relativística da teoria de Schrödinger (teoria de Dirac).

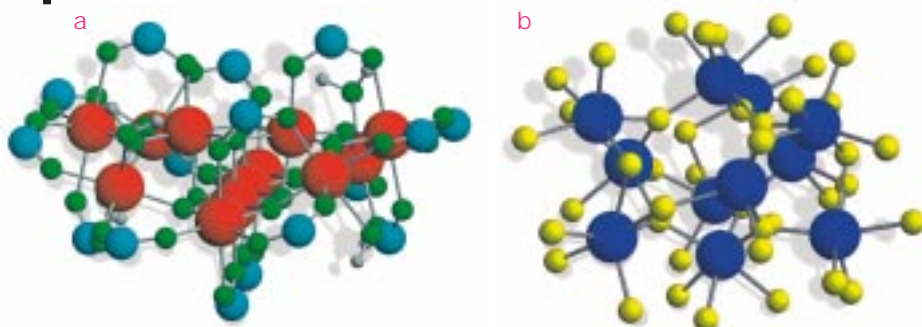


Figura 1. Em a, representação de uma molécula de grandes dimensões (nanoscópica) contendo 12 átomos de manganês (esferas vermelhas). As esferas menores são átomos de carbono (azuis) e oxigênio (verdes) – os átomos de hidrogênio não estão representados. Em b, molécula nanoscópica contendo 11 átomos de ferro (esferas azuis). As esferas menores são átomos de oxigênio – os átomos de hidrogênio não estão representados. Vislumbra-se que moléculas nanoscópicas possam funcionar como dispositivos de armazenamento de dados microscópicos, daí seu grande interesse tecnológico.



Diana Guenzburger (esq.) e Joice Terra

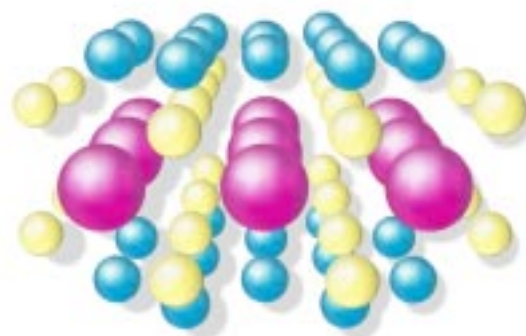


Figura 2. Aglomerado representando a molécula  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$ , evidenciando a estrutura em camadas. As esferas maiores (rosa) representam os átomos de európio. Os átomos de cobalto e fósforo estão representados respectivamente pelas esferas azuis e amarelas.

Annite é um silicato do grupo da mica, conhecida por ser usada, por exemplo, no interior de ferros de passar roupa, como isolantes elétricos. Devido ao tipo peculiar da estrutura cristalina da mica, materiais pertencentes a este grupo têm sido usados na descontaminação do meio ambiente do lixo nuclear – principalmente do elemento radioativo cério. A figura 3 mostra a mica annite estudada por nosso grupo.

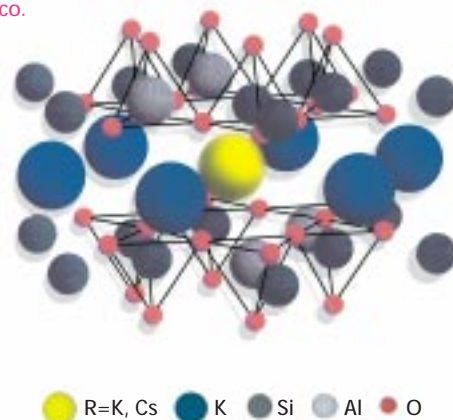


Figura 3. Aglomerado representando a estrutura da annite. São vistos os átomos de potássio (esferas azuis), silício (pretas), alumínio (cinzas) e oxigênio (vermelhas). A esfera central (amarela), geralmente ocupada por um átomo de potássio, pode dar lugar a um do elemento radioativo cério, o que faz a annite ter aplicações na descontaminação de lixo nuclear do meio ambiente.

A hidroxiapatita, mais conhecida pela sigla HAP, é o principal componente mineral dos ossos e esmalte dentário (figura 4). Essa substância, formada por átomos de cálcio, fósforo, oxigênio e hidrogênio, como mostra a fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , tem sido intensivamente estudada e usada no reparo, na construção e na troca de partes doentes ou danificadas do corpo humano.

As propriedades físicas da HAP são fortemente influenciadas pela presença de impurezas, como átomos de flúor, cloro, ferro, cobalto, cobre, zinco, chumbo, bem como íons carbonatados. Há uma enormidade de estudos, usando várias técnicas, para entender o papel dessas impurezas na solubilidade e no processo de desmineralização da hidroxiapatita. A investigação da estrutura eletrônica é fundamental para entender a relação entre os aspectos estruturais e as propriedades da HAP contaminada.

## EQUAÇÃO É FUNDAMENTAL NO UNIVERSO QUÂNTICO

A equação de Schrödinger é uma equação fundamental da teoria quântica, mais especificamente da chamada mecânica quântica, um desdobramento que nasceu na década de 1920.

Para o universo de dimensões atômicas e moleculares, a equação de Schrödinger é um equivalente das leis de movimento da mecânica clássica, introduzidas pelo físico inglês Isaac Newton (1642-1727), e das equações do eletromagnetismo (equações de Maxwell), propostas pelo físico escocês James Maxwell (1831-1879).

De modo simplificado, pode-se dizer que a equação de Schrödinger fornece a energia de um sistema, este podendo ser um átomo ou uma molécula. Resolvida essa equação, todas as propriedades do sistema estudado podem ser obtidas. Quando esse sistema é muito complexo – por exemplo, formado por vários núcleos e elétrons –, os físicos têm que utilizar outras ferramentas matemáticas para aproximar ou simplificar o problema.

as propriedades corpusculares e ondulatórias da matéria e o espectro de luz emitido pelos átomos quando excitados por radiação.

**TRATANDO O PROBLEMA.** Principalmente na década de 1920, a teoria quântica obteve enorme sucesso teórico e experimental. Sendo assim, logo nos primeiros anos da década seguinte, alguns cientistas mais apressados acreditavam que todos os problemas da química, da metalurgia, da cristalografia, bem como os relacionados à biofísica, à bioquímica e ao estudo da vida, estavam essencialmente resolvidos.

Visto de hoje, esse otimismo é compreensível, pois o instrumental matemático e conceitual da teoria quântica se mostrava poderoso. Particularmente, havia a chamada equação de Schrödinger, publicada em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961), prêmio Nobel de física de 1933. Sua equação possibilita calcular várias propriedades dos átomos (ver 'Equação é fundamental no universo quântico').

No entanto, na prática, a solução da equação de Schrödinger para um sistema de vários núcleos e elétrons – como é o caso de átomos, moléculas e materiais – é extremamente complicada. Isso só foi possível para sistemas mais complexos com o desenvolvimento de métodos que envolviam aproximações, as quais tornavam o problema tratável.

**MOLÉCULAS E SÓLIDOS.** Esses métodos de aproximação envolvem cálculos numéricos também extremamente complexos e só puderam ser formulados e aplicados com o uso de máquinas de calcular a partir da década de 1930 e com o aparecimento dos primeiros computadores na década de 1950.

&gt;&gt;&gt;



Figura 4. Visão superior de um conjunto de 1.800 átomos da hidroxiapatita, principal componente mineral do osso e esmalte dentário. As esferas verdes e cinzas são átomos de cálcio. As esferas laranjas são os átomos de fósforo. Todas as outras esferas representam os átomos de oxigênio e hidrogênio.



Antes do advento dos computadores, só sistemas muito simples, como pequenas moléculas – por exemplo, hidrogênio ( $H_2$ ), gás carbônico (CO), óxido de nitrogênio (NO) –, podiam ser estudados pela teoria quântica. E mesmo estes precisavam de uma simplificação.

Depois da década de 1950, graças ao aparecimento de uma nova teoria – conhecida por funcional da densidade (ou densidade local) – conferiu-se maior rapidez aos cálculos, permitindo assim a investigação de moléculas grandes e sólidos mais complexos.

**SINERGISMO TOTAL.** Em um sólido, as distâncias típicas entre os átomos são de cerca  $2 \times 10^{-8}$  cm. Some-se a isso o fato de alguns gramas de qualquer sólido conterem cerca de  $10^{23}$  átomos, ou seja, o número 1 seguido de 23 zeros! Sendo assim, seria impossível resolver a equação de Schrödinger para um sistema tão grande, caso não tivéssemos a ajuda do teorema de Bloch. Este teorema demonstrou que a simetria de translação do sólido se reflete na função de onda  $\psi$  do cristal. Os métodos baseados neste teorema são conhecidos como ‘cálculos de bandas’.

O campo de pesquisa científica que envolve a aplicação de todos os métodos de resolução aproximada da equação de Schrödinger para átomos, moléculas e sólidos é conhecido como estrutura eletrônica. Há um sinergismo total entre a evolução dessa área da ciência e o desenvolvimento dos computadores, já que estes são a ferramenta fundamental para os cálculos.

**IMPUREZAS E AGLOMERADOS.** Nos sólidos cristalinos, os átomos estão arranjados de forma periódica, de tal modo que há uma simetria de translação. Em outras palavras, podemos determinar a posição de cada átomo nesse tipo de sólido simplesmente deslocando, em todas as direções, um pequeno número deles – a chamada célula unitária.

Em muitos casos, a simetria translacional do cristal é quebrada localmente devido à existência de impurezas, vacâncias (‘vazios’) ou distorções na posição dos átomos. Outros sólidos não têm essa periodicidade e são chamados ‘amorfo’ – um exemplo de sólido amorfo é o vidro.

Pode-se estudar também apenas as propriedades localizadas em um determinado átomo. Nesses casos, resolve-se a equação de Schrödinger para um conjunto de átomos, chamado ‘aglomerado’ (*cluster*, em inglês), escolhidos para representar o sistema, sendo que a simulação da parte externa ao aglomerado no sólido é feita de forma aproximada.

Ao longo de seu desenvolvimento, a área de estrutura eletrônica, através do uso de técnicas experimentais e ferramentas teóricas, vem contribuindo para o descobrimento de novos materiais cujas aplicações vão da medicina e eletrônica à indústria aeroespacial e informática. ■

MARCUS ALMEIDA/ICONE



**Tanto o entendimento da radioatividade quanto o sucesso na síntese de novos elementos químicos contaram com a ajuda de poderosa ferramenta teórica de um dos mecanismos mais intrigantes da mecânica quântica: o efeito túnel.**

A geração de energia elétrica em usinas nucleares, como as de Angra I e Angra II (acima), no sul do estado do Rio de Janeiro, é uma das alternativas vantajosas de suprimento de energia para um país como o Brasil, que detém reservas de urânio (o combustível dessas usinas) superiores a 300 mil toneladas. A radioatividade do urânio e dos radioelementos que o sucedem em uma espécie de cadeia radioativa natural é, por excelência, a propriedade nuclear de que se utiliza o técnico de campo na identificação e caracterização de ocorrências de urânio que possam se mostrar técnica e economicamente viáveis.