

Forças de van der Waals

Henrique Fleming

15 junho 2007

1 Introdução

O físico holandês Johannes Diderik van der Waals, vencedor do prêmio Nobel de Física de 1910 “por seu trabalho sobre a equação de estado de gases e líquidos” propôs, para gases reais, a equação de estado

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad , \quad (1)$$

aplicável a 1 mol. Aqui a e b são as chamadas *constantes de van der Waals*. Naturalmente, para $a = b = 0$, recupera-se a equação de estado para gases ideais. Note-se que a equação de van der Waals (1) mantém a sua validade até mesmo nos estados em que a fase gasosa e a fase líquida estão em equilíbrio (Ver, para isto, Landau, Lifshitz, *Statistical Physics*, Part 1, pg.232).

Van der Waals interpretou a constante b como o volume ocupado pelos átomos: em gases rarefeitos este volume pode ser desprezado. A constante a estava associada, segundo ele, a uma força atrativa entre dois átomos. O próprio van der Waals sugeriu, mais tarde, um potencial de interação da forma

$$V(r) = -\frac{A}{r} \exp -Br$$

onde A e B são constantes.

Mais tarde ainda Keesom obteve o potencial

$$V(r) = -\frac{p_1^2 p_2^2}{3kTr^6}$$

para duas moléculas polares (i.é, com dipolos permanentes), com dipolos de módulos p_1 e p_2 .

Contudo, gases de moléculas não polares também apresentam valores não-nulos para a constante a , de modo que uma força mais geral do que a de Keesom seria necessária. Em 1930, Fritz London (*Zeitschrift für Physik*, **63**,245(1930)) utilizou a teoria quântica das perturbações para obter o potencial de interação

$$V(r) = -\frac{3\hbar\omega_0\alpha^2}{4r^6}$$

entre dois átomos (ou moléculas) idênticos, com frequência de transição ω_0 entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, e com polarizabilidade α . O resultado de London, que foi considerado um grande marco na aplicação da mecânica quântica, mostrou que há uma força geral de atração entre duas moléculas mesmo que nenhuma possua um momento de dipolo permanente. É suficiente que um momento de dipolo possa ser *induzido* em cada molécula, isto é, que cada molécula seja polarizável ($\alpha \neq 0$). Além disso, a força de van der Waals é independente da temperatura, propriedade compartilhada pela interação de London, mas não pela de Keesom.

A seguir mostraremos que a força de van der Waals, na forma obtida por London, pode ser atribuída à energia do ponto zero.

A leitura da conferência que apresentou ao receber o prêmio Nobel é fortemente recomendada. As URL's são

http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1910/waals-lecture.html

http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1910/waals-bio.html

Mais curiosidades sobre as forças de van der Waals:

http://news.nationalgeographic.com/news/2002/08/0828_020828_gecko.html

<http://www.bbc.co.uk/dna/h2g2/A6378230>

<http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/Chem-History/Debye-1920/Debye-1920.html>

2 Relação com a energia do ponto zero

Quando um gás se condensa, ocorre uma notável contração de volume, que revela a existência de forças de coesão entre as moléculas, ou átomos. Essas forças são as *forças de van der Waals*.

Considere duas moléculas, que podem ser até esfericamente simétricas, na presença de um campo elétrico. O campo gerará, pelo mecanismo da polarização, um momento elétrico de dipólo em cada molécula. Esses dipólos se atraem, e então, nessas circunstâncias, aparece a força de coesão. Essa coesão *clássica*, foi proposta originalmente por Debye e Keesom, em 1921. Uma vez deformadas as moléculas, não há nem mesmo mais necessidade de um campo externo, pois o campo dos próprios dipólos é suficiente para gerar a atração.

Contudo, há uma dificuldade para átomos e moléculas esfericamente simétricas no estado fundamental. Num átomo assim, a deformação o leva a um estado excitado, o que exige uma intensidade do campo capaz de excitar o átomo. Como os átomos e moléculas estão quase sempre no estado fundamental, um fenômeno como a condensação (com grande contração volumétrica) deveria ser a exceção, e não a regra. Na realidade, porém, todos os gases, mesmo os gases nobres, que são dificilmente deformáveis, condensam-se, mostrando a existência de coesão. Uma saída para essa dificuldade foi mostrada por Fritz London (1930), que provou que a deformabilidade tem um segundo efeito, característico da teoria quântica.

Para descrever a interação entre dois átomos de hidrogênio de forma bem simples, consideremos cada um deles como um núcleo positivo de carga e e um elétron, de carga $-e$ que, por ação de um campo eletromagnético, está oscilando harmonicamente em torno do núcleo fixo. No primeiro semestre mostramos que, num modelo muito simples do átomo, se o elétron é deslocado de uma distância r em relação ao núcleo, aparece sobre ele uma força restitutiva da forma

$$F = -\frac{e^2}{a^3}r$$

onde a é o raio do núcleo. No caso de um modelo mais realístico, a força ainda terá essa expressão, mas a não será exatamente o raio do núcleo.

Supondo os dois átomos idênticos, cada um deles terá, então, por causa da deformação, uma energia potencial elástica, ou seja, teremos energias potenciais $\frac{e^2}{2a^6}x_1^2$ para um átomo (x_1 é o deslocamento do elétron em relação ao átomo) e $\frac{e^2}{2a^6}x_2^2$ para o outro.

Os núcleos dos átomos estão à distância R um do outro. Supondo, apenas para fixar as idéias, que o átomo à esquerda tenha o elétron deslocado para a esquerda, e que o da direita tenha o seu deslocamento para a direita, teremos

uma energia potencial elétrica dada por

$$U = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 + x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R + x_2} \quad (2)$$

Estaremos supondo que os átomos estejam distantes, ou, mais precisamente, que

$$R \gg x_i \text{ para } i = 1, 2$$

Podemos então, na Eq.(2), expandir cada termo que contenha x_1 e x_2 em série de potências de x_i/R , o que se faz sem dificuldade usando a fórmula do binômio. Por exemplo,

$$\frac{e^2}{R + x_1 + x_2} = \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{x_1 + x_2}{R} \right)^{-1} = \frac{e^2}{R} \left(1 - \frac{x_1 + x_2}{R} + \frac{(x_1 + x_2)^2}{R^2} \right)$$

Fazendo o mesmo para $e^2/(R + x_1)$ e $e^2/(R + x_2)$ e levando esses resultados em Eq.(2), obtemos, após uma série de cancelamentos,

$$U(x_1, x_2) = \frac{2e^2}{R^3} x_1 x_2$$

que é a energia de interação entre os dois dipólos.

A energia total do sistema é então dada por

$$H = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + \frac{e^2}{2a} (x_1^2 + x_2^2) + \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (3)$$

Suponhamos por um momento que o termo de interação, ou seja, o último termo da Eq.(3), seja omitido. Então cada dipólo iria vibrar com a frequência

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{e^2}{am}}$$

Na presença do termo de interação, convém proceder assim: procuro uma mudança de variáveis tal que o sistema seja reconduzido, nas novas variáveis, a dois osciladores independentes. Isto se consegue introduzindo as variáveis

$$\begin{aligned} x_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2) \\ p_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_2) \\ x_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2) \\ p_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - p_2) \end{aligned}$$

Com isto, o hamiltoniano do sistema se escreve

$$H = \frac{1}{2m} (p_s^2 + p_a^2) + \frac{e^2}{2a} (x_s^2 + x_a^2) + \frac{e^2}{R^3} (x_s^2 - x_a^2)$$

ou, de forma mais clara,

$$H = \frac{1}{2m} p_s^2 + \left(\frac{e^2}{2a} + \frac{e^2}{R^3} \right) x_s^2 + \frac{1}{2m} p_a^2 + \left(\frac{e^2}{2a} - \frac{e^2}{R^3} \right) x_a^2 \quad (4)$$

Na Eq.(4) vê-se que há dois osciladores independentes, um de coordenadas x_s e o outro de coordenadas x_a . O primeiro tem a constante elástica dada por $\left(\frac{e^2}{2a} + \frac{e^2}{R^3}\right)$, e o segundo a tem igual a $\left(\frac{e^2}{2a} - \frac{e^2}{R^3}\right)$. Escrevendo

$$\omega_s = \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{a} + \frac{2}{R^3}\right)} \quad (5)$$

$$\omega_a = \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{a} - \frac{2}{R^3}\right)} \quad (6)$$

vemos facilmente que as energias do sistema podem ser escritas

$$E_{n_a n_b} = \frac{1}{2} \hbar \omega_s \left(n_s + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \hbar \omega_a \left(n_a + \frac{1}{2}\right) \quad (7)$$

O estado fundamental desse sistema, que é a energia mais baixa que este sistema de dipólos pode ter, é obtido pondo $n_s = n_a = 0$ (é a energia do ponto zero do sistema). Mesmo que não haja nenhum campo externo atuando sobre o sistema, ele terá esta energia, pelo menos. Ela é

$$E_{00} = \frac{1}{2} \hbar (\omega_s + \omega_a) \quad (8)$$

Usando as Eqs.(5) para explicitar os valores de ω_s e ω_a , temos

$$E_{00} = \hbar \omega_0 \left(1 - \frac{a^2}{2R^6} + \dots\right) \quad (9)$$

O primeiro termo é uma constante, irrelevante. O segundo termo é da forma

$$U(R) = -\hbar \omega_0 \frac{a^2}{2R^6}$$

e é sempre negativo. Ele gera a força

$$\mathbf{F}_{\mathbf{vw}} = -\nabla U(R)$$

ou seja,

$$\mathbf{F}_{\mathbf{vw}} = -\hbar \omega_0 \frac{3a^2}{R^7} \hat{\mathbf{R}}$$

ou

$$\mathbf{F}_{\mathbf{vw}} = -\hbar \sqrt{\frac{e^2}{am}} \frac{3a^2}{R^7} \hat{\mathbf{R}} \quad (10)$$

que é uma força atrativa ($\hat{\mathbf{R}}$ é o vetor unitário na direção radial). Esta é a força de van der Waals. Apesar de ser responsável por um fato corriqueiro, macroscópico, como a contração volumétrica por ocasião da condensação, ela é de caráter quântico, o que se manifesta claramente tanto pelo fato de ser proporcional a \hbar , quanto pelo fato de ser uma consequência direta da energia do ponto zero dos osciladores harmônicos.

3 Tratamento perturbativo das forças de van der Waals

Para obter uma expressão para as forças de van der Waals via teoria das perturbações, precisaremos do seguinte resultado, demonstrado no Apêndice: a correção de segunda ordem à energia não perturbada, que denotaremos por W_2 , é dada por

$$W_2 = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle m | \hat{V} | n \rangle|^2}{E_m - E_n} \quad (11)$$

onde $|m\rangle$ é o estado não perturbado e os E_i são as energias dos níveis não perturbados.

Suponhamos que os núcleos de dois átomos de hidrogênio, um localizado na origem, o outro no ponto com vetor de posição \mathbf{R} , estejam no eixo z . O elétron do primeiro átomo está em \mathbf{r}_1 , e o do outro em $\mathbf{R} + \mathbf{r}_2$. O hamiltoniano para este sistema será escrito

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (12)$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \quad (13)$$

$$\hat{V} = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2|} \quad (14)$$

Os átomos não perturbados estão em seus estados fundamentais, de sorte que o autoestado de \hat{H}_0 é dado por

$$u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_{100}(\mathbf{r}_1)u_{100}(\mathbf{r}_2) \quad (15)$$

Para que o potencial \hat{V} possa ser tratado perturbativamente, suporemos o caso em que $R \gg a_0$, onde a_0 é o raio de Bohr, o que acarreta que $\frac{r_1}{R}$ e $\frac{r_2}{R}$ são ambos muito menores do que 1.

Neste caso, expandindo \hat{V} em potências de $1/R$ (com o uso da fórmula do binômio de Newton) teremos, após vários cancelamentos, e desprezando termos da ordem de $(r/R)^4$ e menores,

$$V = \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2) \quad (16)$$

Note inicialmente que $\langle m | \hat{V} | m \rangle = 0$, pois a função de onda $u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é uma função par de \mathbf{r}_1 e de \mathbf{r}_2 , enquanto que \hat{V} (como mostra a Eq.(16)) é ímpar em \mathbf{r}_1 e em \mathbf{r}_2 . Assim, o termo que iremos calcular, a correção de segunda ordem à energia, é o termo dominante na abordagem perturbativa. Como ele dependerá de \hat{V}^2 , teremos uma interação do tipo $1/R^6$.

Olhando, na eq.(11), a expressão para W_2 , que denotaremos por $W(R)$, temos

$$W_2 = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle m | \hat{V} | n \rangle|^2}{E_0 - E_n}, \quad (17)$$

onde vemos que $W(R)$ é negativa, pois o numerador é positivo e o denominador é negativo, já que $E_0 < E_n$, para todo $n \neq 0$. Logo, trata-se de uma interação

atrativa e proporcional a $1/R^6$, para grande R . Estas conclusões permanecem válidas para qualquer par de átomos cujos estados fundamentais sejam não-degenerados e esfericamente simétricos.

É possível (A. Unsold, **43**,563(1927)) obter um limite superior para a quantidade positiva $-W(R)$, substituindo, em (17), todos os E_n (com $n \neq 0$) pela energia do estado excitado mais baixo para o qual $\langle 0|\hat{V}|n^*\rangle$ é diferente de zero. Vamos denotá-la por E_{n^*} . De fato, neste caso teremos

$$\sum_{n \neq 0} |\langle 0|\hat{V}|n\rangle|^2 = \sum_n \langle 0|\hat{V}|n\rangle \langle n|\hat{V}|0\rangle - \left(\langle 0|\hat{V}|0\rangle\right)^2 = \langle 0|\hat{V}^2|0\rangle - \left(\langle 0|\hat{V}|0\rangle\right)^2 \quad (18)$$

e, levando em conta que $\langle 0|\hat{V}|0\rangle = 0$,

$$-W(R) \leq \frac{\langle 0|\hat{V}^2|0\rangle}{E_{n^*} - E_0} \quad (19)$$

O estado n^* é aquele em que ambos os átomos estão em estados com número quântico principal $n = 2$, de modo que

$$E_0 = -2 \frac{e^2}{2a_0}$$

e

$$E_{n^*} = -2 \frac{e^2}{8a_0}$$

ou ainda

$$E_{n^*} - E_0 = \frac{3e^2}{4a_0} \quad (20)$$

Do resultado obtido acima chega-se a

$$\hat{V}^2 = \frac{e^4}{R^6} (x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4z_1^2 z_2^2 + 2x_1 x_2 y_1 y_2 - 4x_1 x_2 z_1 z_2 - 4y_1 y_2 z_1 z_2) \quad (21)$$

Todos os termos do tipo $\langle 0|x_1 x_2 y_1 y_2|0\rangle$ são nulos, pois são funções ímpares de cada coordenada. Por exemplo,

$$\langle 0|x_1 y_1 x_2 y_2|0\rangle = \langle 0|x_1 y_1|0\rangle \langle 0|x_2 y_2|0\rangle \quad (22)$$

e

$$\begin{aligned} \langle 0|x_1 y_1|0\rangle &= K \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 x_1 y_1 \exp -\frac{2\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}}{a_0} \\ &= K \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 y_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 x_1 \exp -\frac{2\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}}{a_0} \end{aligned}$$

e a integral em x_1 dá zero, pois o intervalo de integração é simétrico e o integrando é ímpar. Já os termos quadráticos, como $x_1^2 x_2^2$, dão

$$\langle 0|x_1^2 x_2^2|0\rangle = \langle 0|x_1^2|0\rangle \langle 0|x_2^2|0\rangle \quad (23)$$

e

$$\langle 0|x_1^2|0\rangle = \frac{1}{3} \int d^3 \mathbf{r} r^2 |u_{100}(\mathbf{r})|^2 = \frac{4}{3a_0^3} \int_0^{\infty} dr r^4 \exp -\frac{2r}{a_0} = a_0^2 \quad (24)$$

onde usamos

$$u_{100}(\mathbf{r}) = \frac{2}{a_0^{3/2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) Y_{00}(\theta, \phi)$$

Então

$$\langle 0 | x_1^2 x_2^2 | 0 \rangle = a_0^4 \quad (25)$$

obtendo-se o mesmo valor para $\langle 0 | y_1^2 y_2^2 | 0 \rangle$ e $\langle 0 | z_1^2 z_2^2 | 0 \rangle$. Em conseqüência,

$$\langle 0 | \hat{V}^2 | 0 \rangle = 6a_0^4 \frac{e^4}{R^6} \quad (26)$$

e

$$W(E) \geq -\frac{8e^2 a_0^5}{R^6} \quad (27)$$

Usando o método variacional é possível determinar um limite superior para $W(R)$ (Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd. edition, pg.262). Obtém-se

$$W(R) \leq -\frac{6e^2 a_0^5}{R^6} \quad (28)$$

e, portanto,

$$-\frac{8e^2 a_0^5}{R^6} \leq W(R) \leq -\frac{6e^2 a_0^5}{R^6} \quad (29)$$

Cálculos variacionais mais detalhados mostram que o coeficiente numérico em $W(R)$ é muito aproximadamente 6,50.

4 Apêndice

Teoria das perturbações

Suponhamos que saibamos tudo sobre o sistema cujo hamiltoniano \hat{H}_0 , o hamiltoniano não perturbado. Nosso interesse é utilizar este conhecimento para obter soluções aproximadas para o sistema cujo hamiltoniano é

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (30)$$

onde \hat{V} , dito a *perturbação*, é pequeno. Podemos, para tornar mais simples as deduções, escrever a perturbação como $\lambda \hat{V}$, com λ pequeno. No final dos cálculos tomaremos $\lambda = 1$.

As autofunções da energia de \hat{H}_0 , denotadas por $u_k(\mathbf{r})$, satisfarão

$$\hat{H}_0 u_k = E_k u_k \quad (31)$$

o que identifica os E_k como sendo os níveis de energia não perturbados.

As funções de onda e níveis de energia perturbados serão escritos

$$\hat{H} \psi = W \psi \quad (32)$$

e, expandidos em séries de potências de λ , dão

$$\psi = \psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \lambda^3 \psi_3 \dots \quad (33)$$

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots \quad (34)$$

e, colocados na Eq.(30), levam a

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right)(\psi_0 + \lambda\psi_1 + \dots)(W_0 + \lambda W_1 + \dots)(\psi_0 + \lambda\psi_1 + \dots) \quad (35)$$

Igualando os coeficientes das mesmas potências de λ , obtemos

$$\left(\hat{H}_0 - W_0\right)\psi_0 = 0 \quad (36)$$

$$\left(\hat{H}_0 - W_0\right)\psi_1 = (W_1 - \hat{V})\psi_0 \quad (37)$$

$$\left(\hat{H}_0 - W_0\right)\psi_2 = (W_1 - \hat{V})\psi_1 + W_2\psi_0 \quad (38)$$

$$\left(\hat{H}_0 - W_0\right)\psi_3 = (W_1 - \hat{V})\psi_2 + W_2\psi_1 + W_3\psi_0 \quad \text{etc} \quad (39)$$

A primeira equação nos diz que ψ_0 é uma das autofunções não perturbadas, e W_0 é o seu autovalor. Tomemos $\psi_0 = u_m$, e $W_0 = E_m$. Suponhamos que u_m não seja degenerado.

Nas segunda das equações acima, podemos substituir

$$\psi_1 \rightarrow \psi'_1 = \psi_1 + K_1\psi_0$$

sem violar a equação. Escolhamos K_1 de modo tal que

$$(\psi'_1, \psi_0) = 0$$

e passemos a chamar ψ'_1 de ψ_1 . Na terceira equação podemos substituir

$$\psi_2 \rightarrow \psi'_2 = \psi_2 + K_2\psi_0 \quad ,$$

escolher K_2 de forma que

$$(\psi'_2, \psi_0) = 0$$

e passar a chamar ψ'_2 de ψ_2 , e assim por diante. Desta forma, teremos funções ψ_s ($s \neq 0$) que satisfazem as equações acima e são, todas, ortogonais a ψ_0 .

Nas equações (36) e seguintes, tomemos o produto escalar, termo a termo, por ψ_0 . Tomemos como exemplo a terceira delas. Teremos

$$\left(\psi_0, (\hat{H}_0 - W_0)\psi_2\right) = \left(\psi_0, (W_1 - \hat{V})\psi_1\right) + (\psi_0, W_3\psi_0) \quad (40)$$

que tem como resultado

$$0 = -\left(\psi_0, \hat{V}\psi_1\right) + W_2 \quad (41)$$

ou

$$W_2 = \left(\psi_0, \hat{V}\psi_1\right) \quad (42)$$

e, de maneira geral,

$$W_s = \left(\psi_0, \hat{V}\psi_{s-1}\right) \quad (43)$$

Por outro lado, ψ_1 pode ser expandida nas autofunções não perturbadas,

$$\psi_1 = \sum_n a_n^{(1)}u_n \quad (44)$$

Levando (44) à segunda das equações (36), temos

$$\sum_n a_n^{(1)} (\hat{H}_0 - E_m) u_m = (W_1 - \hat{V}) u_m \quad (45)$$

Mas $a_m^{(1)} = 0$, como consequência de

$$(\psi_0, \psi_s) = 0$$

De (45) segue então, sem dificuldade, tomando o produto escalar com u_k , que

$$a_k^{(1)} = \frac{\langle k | \hat{V} | m \rangle}{E_m - E_k} \quad (46)$$

Levando este resultado à (42), e lembrando que $\psi_0 = u_m$,

$$W_2 = \langle m | \hat{V} | \sum_{k \neq m} \frac{\langle k | \hat{V} | m \rangle}{E_m - E_k} | k \rangle \quad (47)$$

ou

$$W_2 = \sum_{k \neq m} \frac{\langle m | \hat{V} | k \rangle \langle k | \hat{V} | m \rangle}{E_m - E_k} \quad (48)$$

ou ainda,

$$W_2 = \sum_{k \neq m} \frac{|\langle k | \hat{V} | m \rangle|^2}{E_m - E_k} \quad (49)$$

que é o resultado que foi usado no texto.