

QUEBRAS DE SIMETRIA E TRANSIÇÕES DE FASE EM MOLÉCULAS*

M. A. F. Gomes

Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco
50.000 Recife - PE

(Recebido em 23/08/81)

* Trabalho financiado em parte com recursos do CNPq.

... "the truth of a proposition is something which is not, perhaps, as important as it seems. I think that truth has to be compared with interest. That is, one should not only look at the truth of a proposition but one should also look at its interest. And interest divides, of course, into two parts, practical interest and theoretical interest. Practical interest means essentially to predict and to act; theoretical interest means essentially to understand the phenomenon".

René Thom (1978).

RESUMO:

Apresentamos um esquema de parametrização simples que permite construir expressões analíticas para superfícies de potencial de moléculas neutras e íons, através do uso de

poucos dados obtidos em teoria e/ou experiência. Este método possui uma íntima analogia com a teoria de Landau de transições de fase na matéria condensada. Uma nova maneira de estudar mudanças estruturais e quebras de simetria em moléculas, é formulada, fazendo-se uso dos conceitos de parâmetro de ordem e variável externa.

Mudanças estruturais em moléculas podem ocorrer sempre que elétrons são a elas adicionados ou removidos. Isso acontece em decorrência da modificação do potencial de Born-Oppenheimer ao qual os núcleos estão sujeitos. Moléculas com três ou mais átomos frequentemente apresentam o fenômeno de quebra de simetria^{1,2} quando a população eletrônica varia de uma unidade³. Por quebra de simetria entendemos aqui, uma alteração na superfície de potencial da molécula, onde um ponto de equilíbrio estável é substituído por outro de equilíbrio instável ou vice-versa (Fig. 1).

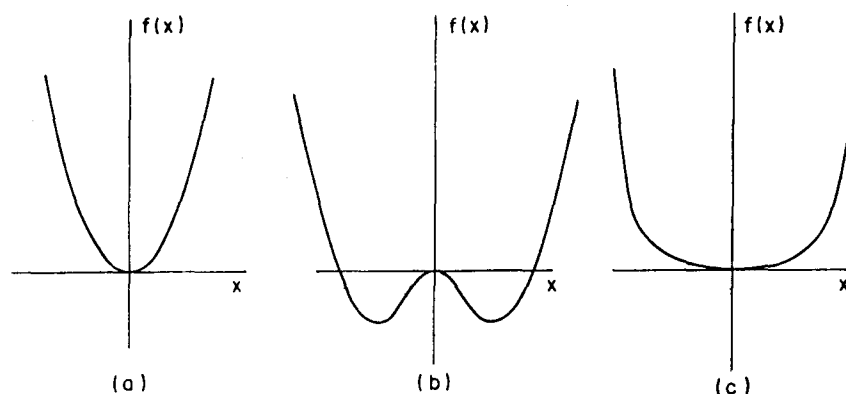


Fig. 1

A seguir mostraremos que estas quebras de simetria são equivalentes a transições de fase contínuas ou de segunda ordem.

Segundo uma analogia com a teoria de Landau de transições de fase⁴, consideramos a energia total E de uma molécula, como função de um parâmetro de ordem θ e de uma variável "externa" X ⁵. Na Física Molecular θ em geral é uma coordenada conformacional, um ângulo ou uma distância de ligação. Os parâmetros de ordem estão pois associados aos grupos pontuais das moléculas. Por variável externa, entendemos, uma quantidade cujas variações levam a modificações de θ . No caso específico em estudo, X é a carga resultante sobre a molécula, assim $X = 0$ para o CO_2 e $X = 1$ para CO_2^- .

Após estes preliminares, tomaremos para E uma representação em série de potências de θ :

$$E(\theta, X) = E(0, X) + E'(0, X) \theta + E''(0, X) \frac{\theta^2}{2!} + \dots$$

$$E^n(0, X) \frac{\theta^n}{n!} + \dots \quad (1)$$

Em muitos casos a operação de inversão $\theta \rightarrow -\theta$ não altera $E(\theta, X)$ e, por conseguinte, todas as potências ímpares estão ausentes em (1). Muito frequentemente apenas três termos na expansão anterior são suficientes para descrever as superfícies de potencial de moléculas com precisão espectroscópica (1), assim escrevemos:

$$E(\theta, X) = a_0 + a_2 \theta^2 + a_4 \theta^4, \quad (2)$$

onde $a_0 \equiv E(0, X)$, $a_2 \equiv E''(0, X)/2!$, $a_4 \equiv E''''(0, X)/4!$. As constantes a_2 , a_4 sujeitam-se, em geral, a certas características:

$$a_4 > 0 \quad (3a)$$

$$a_2 = A(X - X_C); A, X_C \text{ constantes.} \quad (3b)$$

Se $a_4 > 0$, $E(\theta, X)$ fica impedido de assumir valores negativos muito grandes quando θ aumenta. A suposição (3b) diz que a_2 troca de sinal, dependendo de X ser maior ou menor que X_C . Por esta razão, X_C será tratada como uma carga crítica, característica da molécula; além do mais, consideraremos X como uma variável contínua. Adotaremos $A > 0$ sempre que a molécula neutra possuir menor simetria que o íon; caso contrário, $A < 0$. Por exemplo, NH_3 é piramidal (C_{3v}) e NH_3^+ é planar (D_{3h}). A transição $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3^+$ envolve uma quebra de simetria, e neste caso temos $A > 0$. Já a molécula neutra H_3 é linear ($D_{\infty h}$), enquanto o cátion H_3^+ tem simetria C_{2v} . A transição $\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3^+$ também envolve uma quebra de simetria, mas com $A < 0$. Para um dado A podemos distinguir entre duas regiões ou fases qualitativamente diferentes: fase $X > X_C$ e fase $X < X_C$.

Os pontos de mínimo e máximo local de (2) são dados por:

$$\theta_e = \begin{cases} 0 \\ \pm \sqrt{-\frac{a_2}{2a_4}} = \pm \sqrt{-\frac{A(X-X_C)}{2a_4}} = \pm |\theta_0| \end{cases} \quad (4a)$$

Se $A > 0$ e $X > X_C$, $a_2 > 0$ e, portanto, o mínimo de (2) está em $\theta_e = 0$. Caso $A > 0$ mas $X < X_C$, teremos $a_2 < 0$ e os mínimos são dados por (4b); neste caso $\theta = 0$ corresponde a um máximo local. Caso $A < 0$, obtemos $\theta_e = 0$ como mínimo se $X < X_C$ e se $X > X_C$, teremos dois mínimos globais dados por (4b) (Fig. 2). O comportamento de $\theta_e(X)$ está esboçado na figura 3. Exemplos destes diagramas são dados nas referências 1,2,7. Como mostraremos adiante, dados teóricos e/ou experimentais de origem diversa permitem determinar A e X_C , e daí prever as simetrias tanto das espécies neutras quanto dos íons. A mudança de

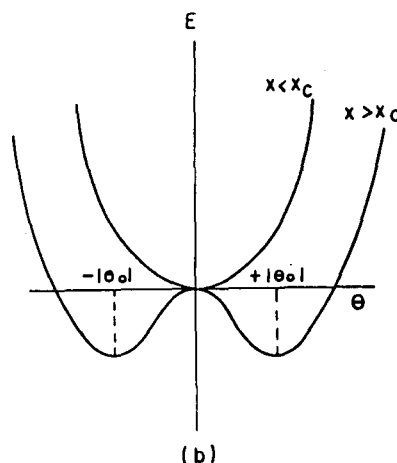


Fig. 2

$X > X_C$ para $X < X_C$ ou vice-versa corresponde a uma troca de estabilidade ou transição de fase estrutural, estando associada a uma quebra de simetria.

Observe que a derivada primeira de $E(\theta_e, X)$ é contínua em $X = X_C$:

$$\frac{\partial E(\theta_e, X)}{\partial X} \Big|_{X > X_C} - \frac{\partial E(\theta_e, X)}{\partial X} \Big|_{X < X_C} = \begin{cases} + \frac{A^2(X-X_C)}{2a_4} & , A > 0 \\ - \frac{A^2(X-X_C)}{2a_4} & , A < 0 \end{cases}$$

O mesmo, no entanto, não ocorre com a derivada segunda de $E(\theta_e, X)$, que é descontínua em $X = X_C$. Por esta razão a mudança de fase $X \gtrless X_C$ para $X \lesseqgtr X_C$ chama-se transição de fase de 2ª ordem.

Com o auxílio de até quatro dados experimentais e/ou teóricos, utilizando a equação (2), dependente dos parâmetros a_0 , A , X_C e a_4 , obtemos expressões analíticas de curvas de potencial tanto dos íons quanto das espécies neutras. Como exemplo, damos na Tabela I as expressões para os ângulos de equilíbrio (θ_0), barreiras de inversão (Δ), potenciais de ionização e elétron-afinidades verticais e adiabáticas em função de a_0 , A , X_C e a_4 . A utilização deste método às mudanças estruturais verificadas em sistemas simples como H_3/H_3^+ , $\text{NH}_3/\text{NH}_3^+$, $\text{CO}_2/\text{CO}_2^-$ e $\text{BeF}_2/\text{BeF}_2^-$ foi recentemente por nós estudada¹. Em todos esses casos existe uma quebra de simetria (ou transição de fase de 2ª ordem), quando passamos da molécula neutra (H_3 , NH_3 , CO_2 , BeF_2 ; $X = 0$) ao íon, seja ele cátion ou ânion (H_3^+ , NH_3^+ , CO_2^- , BeF_2^- ; $X = 1$). Uma maneira ligeiramente diferente de abordar o mesmo fenômeno no caso do sistema $\text{BeF}_2/\text{BeF}_2^-$ é dada na referência⁷. A teoria aqui exposta é

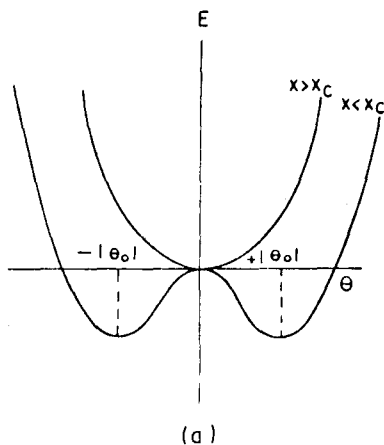


Fig. 2

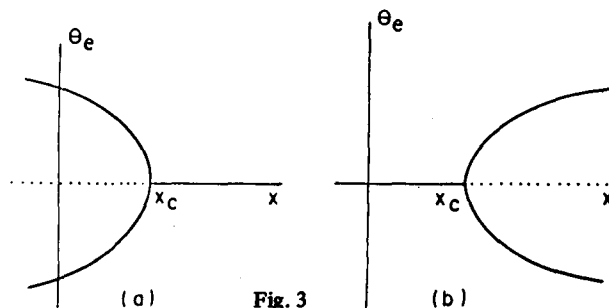


Fig. 3

TABELA I

	θ_0	Δ	I_a	I_v	ϵ_a	ϵ_v
$A > 0$	$\pm \sqrt{\frac{AX_c}{2a_4}}$	$\frac{A^2 X_c^2}{4a_4}$	$a_0(X=1)$	$I_a - \Delta + \frac{A^2 X_c}{2a_4}$	$-a_0(X=1)$	$-[a_0(1) - \Delta]$
$A < 0$	$\pm \sqrt{\frac{-A(1-X_c)}{2a_4}}$	$\frac{A^2(1-X_c)^2}{4a_4}$	$I_v - \Delta$	$a_0(1)$	$-[a_0(1) - \Delta]$	$-[a_0(1) - \frac{A^2(1-X_c)}{2a_4}]$

Tabela I - Algumas quantidades de interesse experimental e teórico em termos dos parâmetros a_0 , A , X_c e a_4 são definidos neste trabalho. I_v , I_a são potenciais de ionização vertical e adiabático respectivamente; neste caso $X=1$ refere-se ao cátion. ϵ_v , ϵ_a são as eletronegatividades vertical e adiabática respectivamente; neste caso $X=1$ refere-se ao ânion.

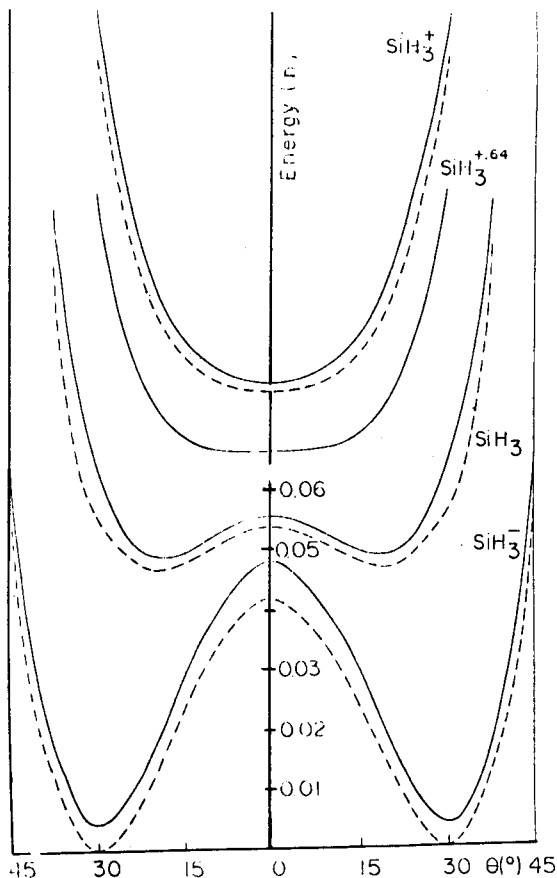


Fig. 4

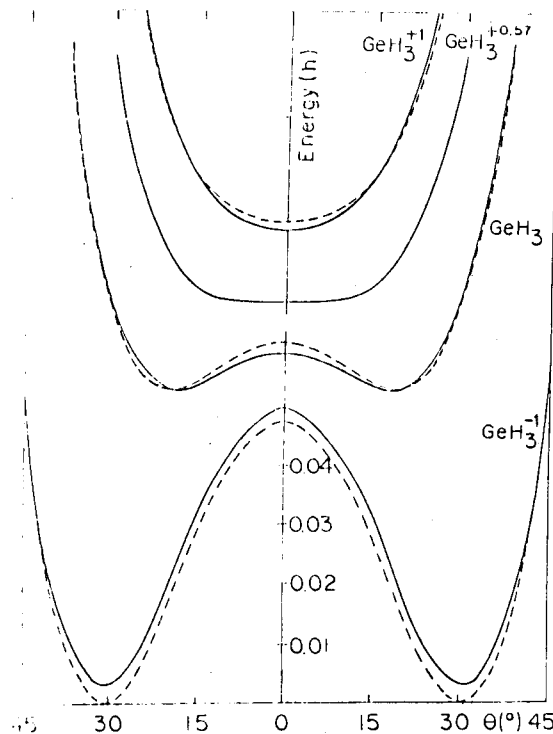


Fig. 5

ilustrada nas figuras 4 e 5 para as moléculas $\text{SiH}_3^+/\text{SiH}_3^-/\text{SiH}_3$ e $\text{GeH}_3^+/\text{GeH}_3/\text{GeH}_3^-$. SiH_3 e GeH_3 têm estruturas piramidais (C_{3v}) com ângulos de equilíbrio de 18.8° e 18.6° respectivamente (Fig. 6). SiH_3^+ e GeH_3^+ são ainda piramidais, mas com ângulos de equilíbrio de aproximadamente 30° . No entanto SiH_3^- e GeH_3^- são planares (D_{3h}). As expressões analíticas para as curvas de energia potencial mostradas nas figuras 4 e 5, foram construídas utilizando-se apenas cinco parâmetros⁸, obtidos no trabalho de Eades e Dixon⁹. As cargas críticas do SiH_3 e do GeH_3 são, respectivamente, $X_c = +0.64$ e $X_c = +0.57$, portanto $\text{SiH}_3^{+0.64}$ e $\text{GeH}_3^{+0.57}$, se existissem já seriam planares. Para ilustrar o comportamento da energia total entre as fases C_{3v} e D_{3h} , isto é, em $X = X_c$, acrescentamos nas figuras 4 e 5 as seções transversais às superfícies de potencial do $\text{SiH}_3^{+0.64}$ e $\text{GeH}_3^{+0.57}$.

Sempre que a expressão (1) não for invariante sob a operação de inversão $\theta \rightarrow -\theta$, poderemos estar às voltas com um tipo de transição de fase qualitativamente diferente, chamada transição de fase descontínua ou de primeira

ordem¹⁰. Moléculas simples, como as citadas até o momento, podem em geral, exibir apenas transições contínuas ou de segunda ordem. Moléculas complicadas, como proteínas, são candidatas em potencial para as transições estruturais descontínuas devido a assimetria macromolecular¹¹. É curioso observar que uma condição necessária para a obtenção dessas transições descontínuas, refere-se ao fato de que as moléculas precisam ter no mínimo cinco átomos, mesmo número exigido para que moléculas apresentem o fenômeno da atividade ótica. Transições de fase de primeira ordem, podem ser vistas como catástrofes elementares na acepção de Thom¹² e estão intimamente ligadas com o fenômeno da atividade ótica.

As quebras de simetria que aparecem no estudo do efeito Renner¹³, certamente podem ser estudadas dentro desta visão. Em tal caso, o parâmetro de ordem é ainda conformacional, mas a variável externa é mais sutil. Em analogia com a física da matéria condensada, situações devem ocorrer onde o parâmetro de ordem não é tão evidente como nos casos considerados aqui¹⁴.

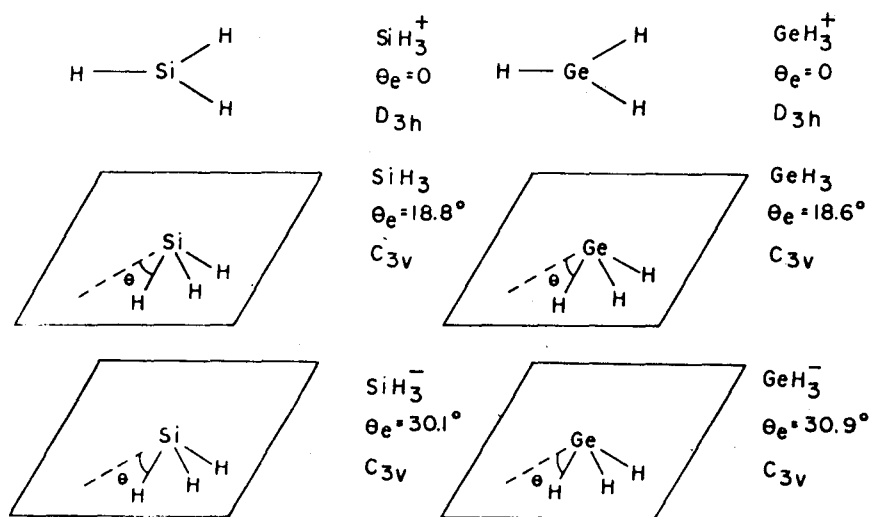


Fig. 6 - Ilustrando os ângulos de equilíbrio para $\text{SiH}_3^+/\text{SiH}_3/\text{SiH}_3^-$ e $\text{GeH}_3^+/\text{GeH}_3/\text{GeH}_3^-$. θ , o parâmetro de ordem, é o ângulo medido do plano à ligação Si-H ou Ge-H.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. S. Canuto pelas valiosas discussões, ao Dr. O. A. Bonfin e ao Dr. R. C. Ferreira pelo interesse e estímulo.

NOTAS E REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹M. A. F. Gomes e S. Canuto, "Structural Phase Transitions in Molecules" (1981) submetido ao J. Phys. B: Atom. and Molec. Phys.

²H. Haken "Synergetics An Introduction Nonequilibrium Phase Transitions and Self-Organization in Physics, Chemistry and Biology" (1978) Springer-Verlag, Berlin, pp. 109-110, 179-182. De nosso conhecimento, a referência ¹ é a primeira a estudar modificações estruturais em moléculas simples como transições de fase. O conteúdo deste trabalho pode ser enquadrado na disciplina "Sinérgica", cujo desenvolvimento inicial deve-se sobretudo a H. Haken.

³Embora o fenômeno de quebra de simetria discutido a seguir possa estar associado com a variação da população eletrônica em mais de uma unidade, aqui nos restringiremos aos casos em que essa variação é de apenas uma carga elementar.

⁴L. D. Landau e E. M. Lifshitz, "Statistical Physics" (1969) Pergamon, pp. 424-454. Uma exposição concisa e clara desta teoria é dada na referência 2 pp. 179-183.

⁵A variável "externa" X corresponde, em termodinâmica, à temperatura. A energia E corresponde à energia livre.

⁶ H_3/H_3^+ , $\text{NH}_3/\text{NH}_3^+$ bem como $\text{CO}_2/\text{CO}_2^-$ e $\text{BeF}_2/\text{BeF}_2^-$ são tratados na referência 1.

⁷M. A. F. Gomes, "Continuous Phase Transitions in Molecules: BeF_2 case" (1981) submetido ao Phys. Lett. A.

⁸Os parâmetros utilizados foram o ângulo de equilíbrio θ_0 , a barreira de inversão Δ e a energia do ponto-zero do anion bem como as afinidades vertical e adiabática (veja Tabela I).

⁹R. A. Eades and D. A. Dixon (1980) J. Chem. Phys. 72 3309.

¹⁰Veja referência 2 pp. 181-183, 258-260.

¹¹Um modelo para atividade enzimática, envolvendo uma transição de fase descontínua na estrutura molecular e na densidade dos orbitais de valência dessas proteínas, foi recentemente proposto por M. A. F. Gomes e R. C. Ferreira em Phys. Lett. A84 36 (1981).

¹²R. Thom "Structural Stability and Morphogenesis", Benjamin 1975.

W. Guttinger e H. Eikemeier (editores) "Structural Stability in Physics", Springer-Verlag 1979.

¹³E. Renner (1934) Z. Phys. 92 172; J. A. Pople and H. C. Longuet-Higgins (1958) Mol. Phys. 1 372.

¹⁴Para uma discussão simples e geral do conceito de parâmetro de ordem veja a referência 1, Cap. 1 e H. Haken em "Cooperative Phenomena", editado por H. Haken e M. Wagner, Springer-Verlag 1973.

NOVIDADE CIENTÍFICA

EFEITOS DE CÂTIOS "FORMADORES DA ESTRUTURA DA ÁGUA LÍQUIDA" SOBRE A HIDRÓLISE ÁCIDA DE TRIS (1,10-FENANTROLINA) FERRO (II).

Matthieu Tubino e Eduardo J. S. Vichi

Instituto de Química
 Universidade Estadual de Campinas
 Cx. Postal 1170, 13100 - Campinas, SP.

(Recebido em 12/11/1980)

A dissociação e racemização, assistidas por água, dos cátions complexos tris (1,10-fenantrolina)ferro(II), Fephen_3^{2+} , tris (2,2'-bipiridina)ferro(II), Febipy_3^{2+} , e correlatos, têm sido estudadas extensivamente nos últimos 30 anos¹⁻⁸. A in-

fluência de íons adicionados à solução sobre a velocidade de hidrólise destes complexos tem sido notada desde os primeiros trabalhos⁹⁻¹¹. Recentemente, os efeitos de alguns cátions adicionados à solução sobre a cinética de dissociação