

CBPF-NF-004/81

PODE A RUPTURA DE UMA LIGAÇÃO
QUÍMICA SER ESTUDADA COMO UM
FENÔMENO CRÍTICO ? ⁺

por

Constantino Tsallis

⁺ Comunicação apresentada no I Simpósio de
Química Teórica do Rio de Janeiro (10 a
12 de dezembro de 1980)

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq
Av. Wenceslau Braz, 71, fundos - R.J.
22290 - Rio de Janeiro - Brasil

PODE A RUPTURA DE UMA LIGAÇÃO QUÍMICA SER
ESTUDADA COMO UM FENÔMENO CRÍTICO ? ⁺

por

Constantino TSALLIS

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq
Av. Wenceslau Braz 71, Rio de Janeiro

⁺ Comunicação apresentada no I Simpósio de Química Teórica
do Rio de Janeiro (10 a 12 de dezembro de 1980)

Introdução:

O fenômeno da ruptura térmica de uma ligação química apresenta certas semelhanças com uma transição de fase. O presente trabalho é uma tentativa de explorar estas semelhanças a fim de fazer uma proposta operacional cujos resultados poderiam consolidar (ou enfraquecer!) esta visão unificada.

Algumas noções sobre transições de fase:

Consideremos 2 spins localizados acoplados através de uma constante de intercâmbio $J > 0$. Os métodos da Mecânica Estatística nos permitem calcular a dependência térmica do calor específico C (ver Fig. 1), a qual apresenta um máximo para uma temperatura *característica* $T^* \approx J/k_B$. Este máximo prefigura a divergência que tipicamente aparece no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$, onde N é o número de spins acoplados em alguma estrutura, por exemplo tridimensional), isto é a função

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{C(N, T)}{N}$$

diverge para uma temperatura *crítica*

$$T_c \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} T^*(N)$$

Resultados como o apresentado na Fig. 1 são costumeiros em cálculos do tipo Monte Carlo⁽¹⁾. É interessante observar que desde N muito pequeno ($N = 3, 4$ por exemplo) o resultado apresenta

qualitativamente todas as características do limite termodinâmico, *excetuando as singularidades* (defeitos de analiticidade) associadas a este limite. O fenômeno pode ser qualificado de *quase-crítico*.

Comentários similares podem ser feitos para a dependência térmica do *parâmetro de ordem* ferromagnético $\eta \equiv M/N$ onde M é o momento dipolar magnético em presença de um campo magnético externo H . Observamos na Fig. 2(a) a existência de um ponto de inflexão que, para N finito e fixo, se aproxima da ordenada se H diminui. Este "recuo" do ponto de inflexão se "decelera" à medida que N aumenta, gerando uma magnetização *espontânea* no limite termodinâmico (ver Fig. 2(b)).

Semelhanças com a ruptura de uma ligação química:

A ruptura da ligação O-O que acontece na reação química $O_2 \rightleftharpoons 2 O$ é conceitualmente muito semelhante ao que acontece durante a fusão (transição de fase sólido-líquido) de uma amostra de ferro, fenômeno que em primeira aproximação na da mais é do que a reação química $Fe_N \rightleftharpoons N Fe$ ($N \approx 10^{23}$). Assim, se podemos olhar a fusão como uma "maxi-" reação química, por que não olhar a ruptura de uma ligação química como uma "mini-" transição de fase (mais exatamente como uma quase-transição de fase)? Nesta analogia a ligação química não quebrada corresponde à fase ordenada (sólido), enquanto que após ruptura ela corresponde à fase desordenada (líquido). O parâmetro $d \equiv$ ordem da ligação ("bond order") parece ser apropriado para fazer um papel similar ao parâmetro de ordem η mencionado

anteriormente. Para isto é preciso que d seja uma função monótona *decrecente* da distância entre os núcleos constituintes da ligação a ser quebrada. Este fato realmente acontece: ver na Ref. 2(a) exemplos relativos à ligação C-C em diversos hidrocarbonetos, em particular a série etano (H_3C-CH_3 , $d=1$ e distância C-C $\approx 1.53\overset{\circ}{\text{Å}}$), etileno ($H_2C=CH_2$, $d=2$ e distância $\approx 1.34\overset{\circ}{\text{Å}}$) e acetileno ($HC \equiv CH$, $d=3$ e distância $\approx 1.20\overset{\circ}{\text{Å}}$), assim como exemplos relativos à ligação O-O na série H_2O_2, O_3, O_2, O_2^+ . Em tais sistemas é razoável esperar dependências térmicas como as indicadas na Fig. 3. Sistemas que poderiam apresentar, com uma certa "pureza", tais comportamentos são H_2 e H_2^+ (3).

Proposta operacional:

O Hamiltoniano de uma molécula no limite não relativista é dado por (2(b))

$$\mathcal{H}(r, R) = \mathcal{H}_e + T_R$$

$$\mathcal{H}_e \equiv T_r + V(r) + V(r, R) + V(R)$$

onde r e R representam respectivamente os graus de liberdade eletrônicos e nucleares, T_r e T_R os termos cinéticos e $V(r)$, $V(r, R)$ e $V(R)$ as interações coulombianas entre as partículas. Relembremos que na aproximação de Born-Oppenheimer a função de onda $\psi(r, R)$ do sistema total pode ser fatorizada como segue:

$$\psi(r, R) = \phi(r; R) \chi(R)$$

onde

$$\mathcal{H}_e \phi(r; R) = E(R) \phi(r; R)$$

$$\left[T_R + E(R) \right] \chi(R) = \epsilon \chi(R)$$

onde é importante destacar que R joga em $\phi(r;R)$ o papel de um parâmetro e não de uma variável dinâmica; $E(R)$ e ϵ são os autovalores das energias eletrônica e nuclear (vibracional-rotacional) respectivamente (ver Fig. 4). Para um dado estado eletrônico a ordem da ligação está dada por

$$d = F [\phi(r;R)]$$

onde F é uma certa funcional.

Supondo que, a uma dada temperatura T , o estado eletrônico seja o fundamental (denominado I) teremos que os núcleos vibram de acordo com o potencial $E_I(R)$ e podemos em princípio calcular, por exemplo através do Método Variacional da Mecânica Estatística, os valores médios térmicos $R_I \equiv \langle R \rangle_I(T)$, $E_I \equiv \langle E_I(R) \rangle_I(T)$ e $d_I \equiv \langle d \rangle_I(T) = \langle F [\phi_I(r;R)] \rangle_I(T)$ (os dois últimos não deveriam apresentar um comportamento muito diferente de $E_I(R_I)$ e $F [\phi_I(r, R_I)]$ respectivamente). Se o estado eletrônico for excitado (denominado II) poderemos analogamente calcular R_{II} , E_{II} e d_{II} , e finalmente as médias

$$\langle R \rangle = R_I P_I + R_{II} P_{II}$$

$$\langle E \rangle = E_I P_I + E_{II} P_{II}$$

$$\langle d \rangle = d_I P_I + d_{II} P_{II}$$

onde P_I (P_{II}) é a probabilidade de ter o estado eletrônico fundamental (excitado); se o estado eletrônico excitado for único temos naturalmente $P_I + P_{II} = 1$; no limite clássico temos $P_i \propto e^{-E_i/k_B T}$ ($i=I, II$).

A efetivação dos cálculos para um caso concreto poderá em particular mostrar se sim ou não $\langle R \rangle$ e $\langle d \rangle$ apre-

sentam um comportamento térmico do tipo apresentado na Fig.3. É oportuno chamar a atenção sobre o fato que nada essencial é alterado neste quadro se não existirem estados eletrônicos excitados (neste caso $P_I=1$). Para o cálculo das médias térmicas no contexto do Método Variacional parece-nos conveniente o uso, para a energia potencial variacional $\bar{E}(R)$, de uma das duas alternativas seguintes:

$$\bar{E}(R) = V_0 + C(R-R_0)^2$$

(onde $V_0 < 0$, $C > 0$ e $R_0 > 0$ são os parâmetros variacionais)

$$\text{ou } \bar{E}(R) = \begin{cases} + \infty & \text{se } R < R_0 \\ V_0 & \text{se } R_0 < R < R_1 \\ 0 & \text{se } R > R_1 \end{cases}$$

(onde $V_0 < 0$, $R_0 > 0$ e $R_1 > 0$ são os parâmetros variacionais).

Conclusão:

O tipo de tratamento teórico sugerido no parágrafo anterior supõe implicitamente o seguinte quadro: à temperatura nula o sistema encontra-se no estado eletrônico e vibracional fundamental (a estrutura fina rotacional pode ser ignorada numa primeira aproximação), ao aumentar um pouco a temperatura, começam a ser excitados os estados vibracionais associados ao estado eletrônico *fundamental*, transições para o estado eletrônico *excitado* sendo frequentes só para temperaturas ainda maiores; quando tais transições acontecem, elas são, pelo princípio de Franck e Condon, "verticais" (ver Fig. 4).

A presente proposta de cálculo exige que, após uma tal transição, o sistema se termalize rapidamente adquirindo uma distância internuclear que seja aquela associada ao equilíbrio térmico. Esta restrição deveria ser levada em conta na hora de escolher uma molécula concreta para efetivar os cálculos.

Podemos concluir mencionando que a presente proposta não parece esconder aspectos operacionais de uma grande complexidade (pelo menos na aproximação grosseira aqui apresentada), e se ela contribuir, através de uma certa unificação, aproximar mais um pouco a Química Teórica da Teoria dos Fenômenos Críticos, teremos atingido plenamente o nosso objetivo.

É com prazer que agradeço aos Professores Ricardo Ferreira e Diana Guenzburger por diversos esclarecimentos e por me terem estimulado a tornar públicas as idéias aqui expostas, apesar de sua elaboração insuficiente.

Referências

- 1) D.P.Landau, Phys. Rev. B 22, 2450 (1980).
- 2) F.L.Pilar, "Elementary Quantum Chemistry" (Mc Graw-Hill, 1968); (a) páginas 637-40; (b) Capítulo 15.
- 3) H.Brandi, sugestão durante o I Simpósio de Química Teórica do RIO de Janeiro.

Legendas

- Fig. 1 - Dependência térmica típica do calor específico por spin para um sistema magnético composto de N spins.
- Fig. 2 - Dependência térmica típica do parâmetro de ordem para um sistema ferromagnético composto de N spins em presença de um campo magnético externo H : (a) N finito, (b) $N \rightarrow \infty$.
- Fig. 3 - Dependências térmicas (esperadas) dos valores médios da distância inter-nuclear (a) e da ordem da ligação (b) para uma ligação com $d=1$ à temperatura nula ($T^* \approx D/k_B$ onde D é a energia de dissociação química).
- Fig. 4 - Dependência típica das energias eletrônicas fundamental (I) e excitada (II), com a distância inter-nuclear. O tipo de "ciclo" (incluindo duas transições "verticais") que é esperado para $T \neq 0$ está ilustrado.

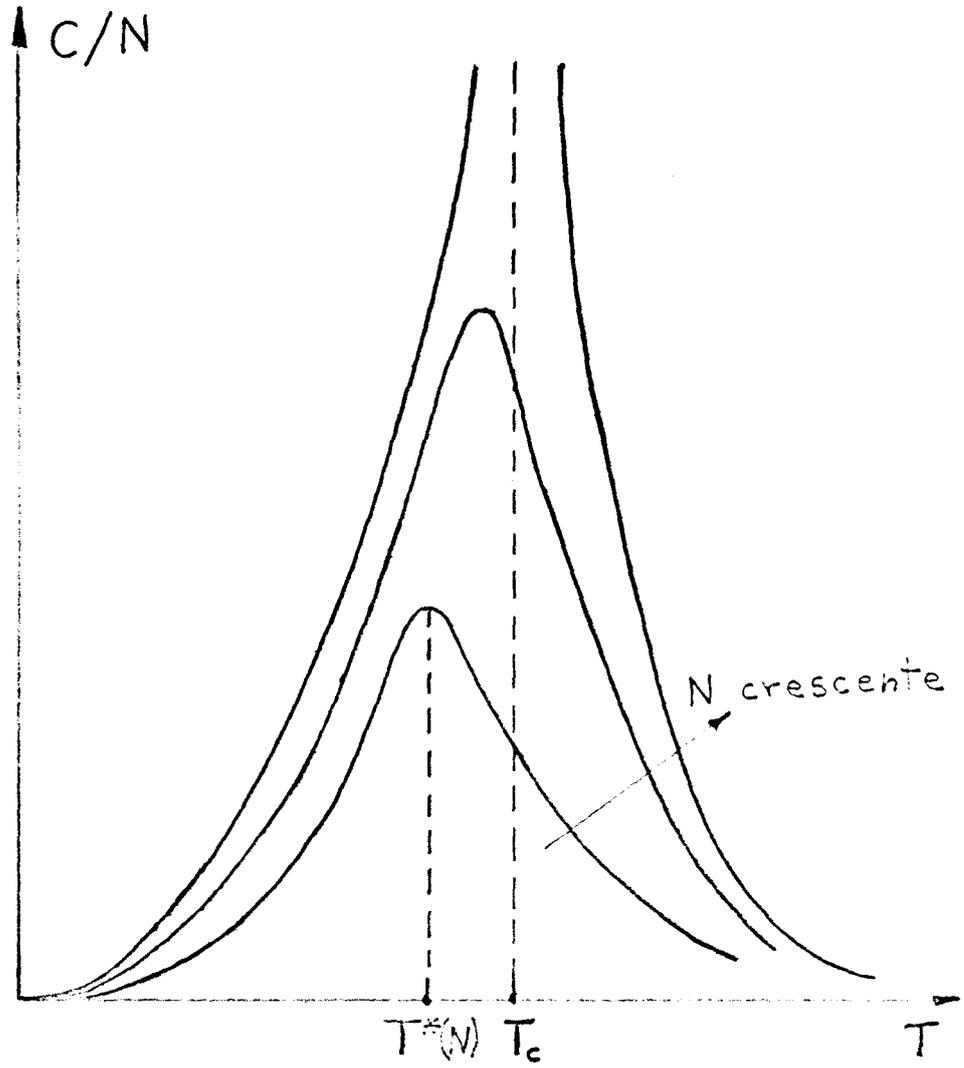


FIG. 1

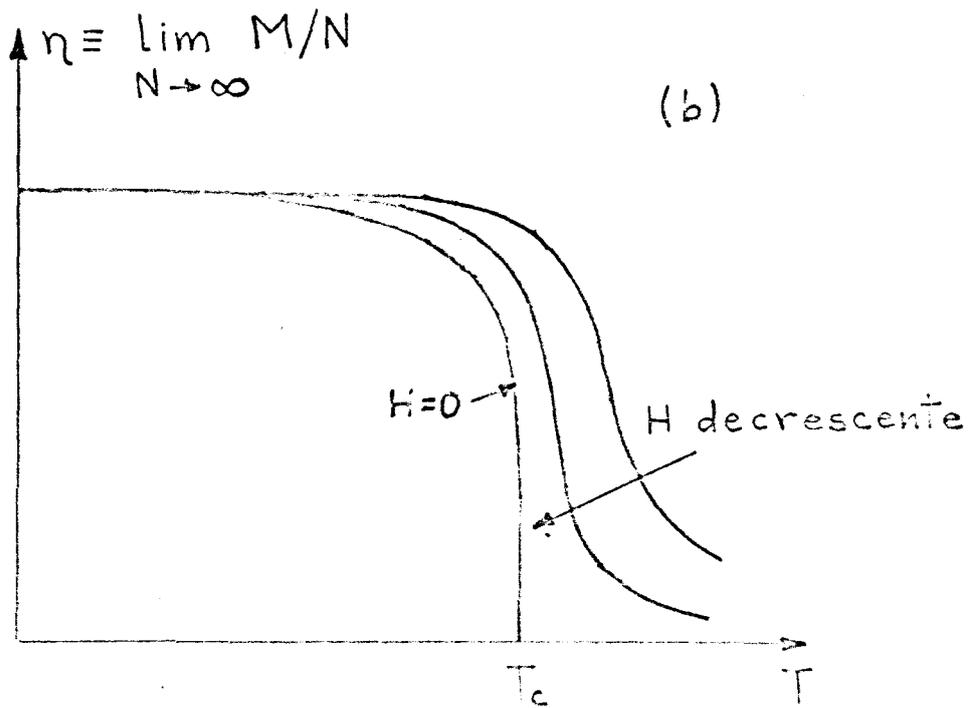
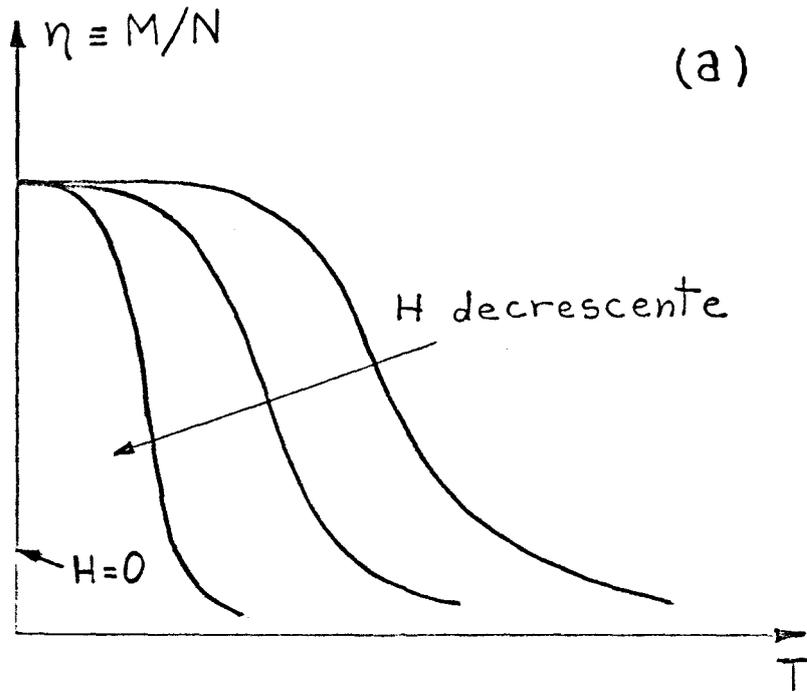


FIG. 2

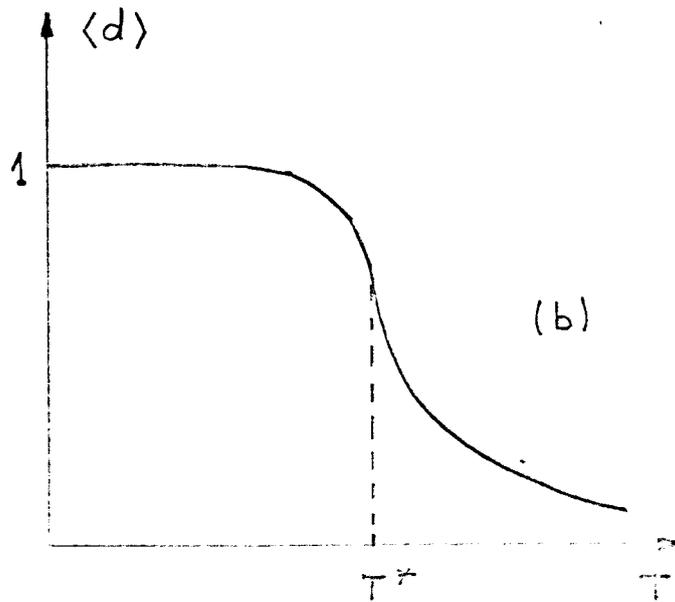
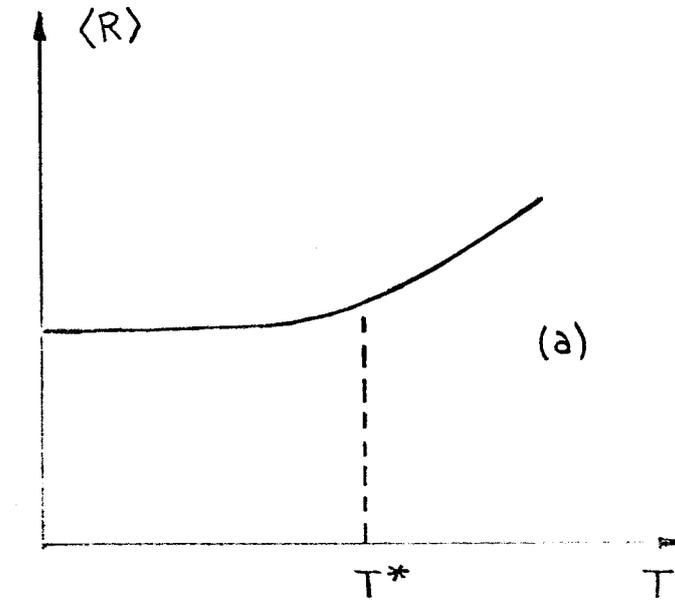


FIG. 3

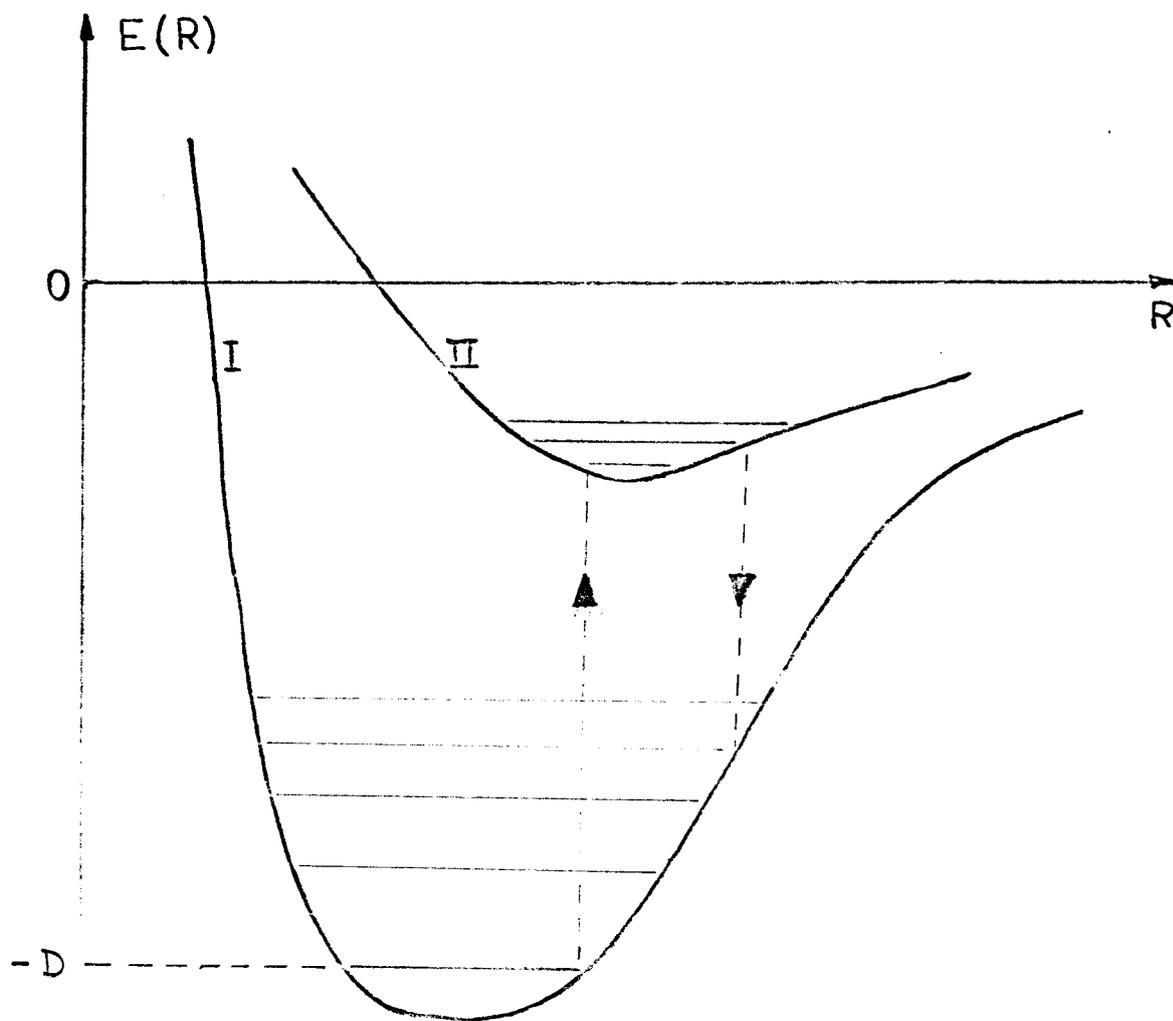


FIG. 4