

Espectros moleculares

$$E_{r+v} = \frac{\hbar^2}{2I} [r(r+1)] + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

Transições ópticas (emissão ou absorção de fótons) entre os níveis E_1 e E_2 :

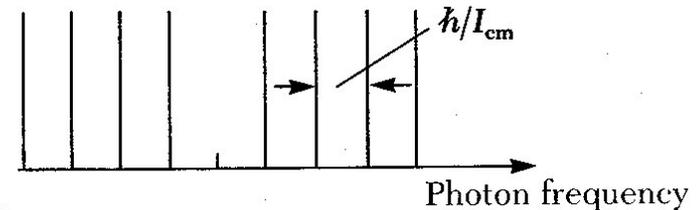
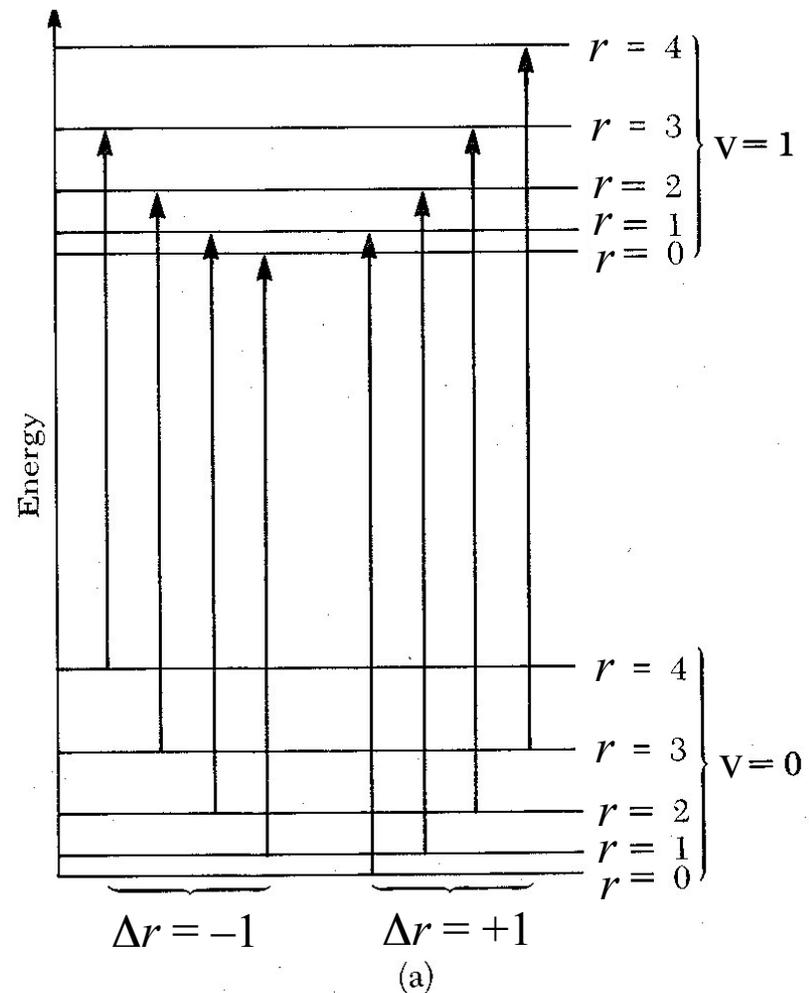
$f = |E_2 - E_1|/h$ ou $\Delta E = \pm hf$. Regras de seleção continuam valendo: $\Delta r = \pm 1$ e $\Delta v = \pm 1$. Portanto não existem transições puramente rotacionais (pois $\Delta v = 0$) nem puramente vibracionais (pois $\Delta r = 0$).

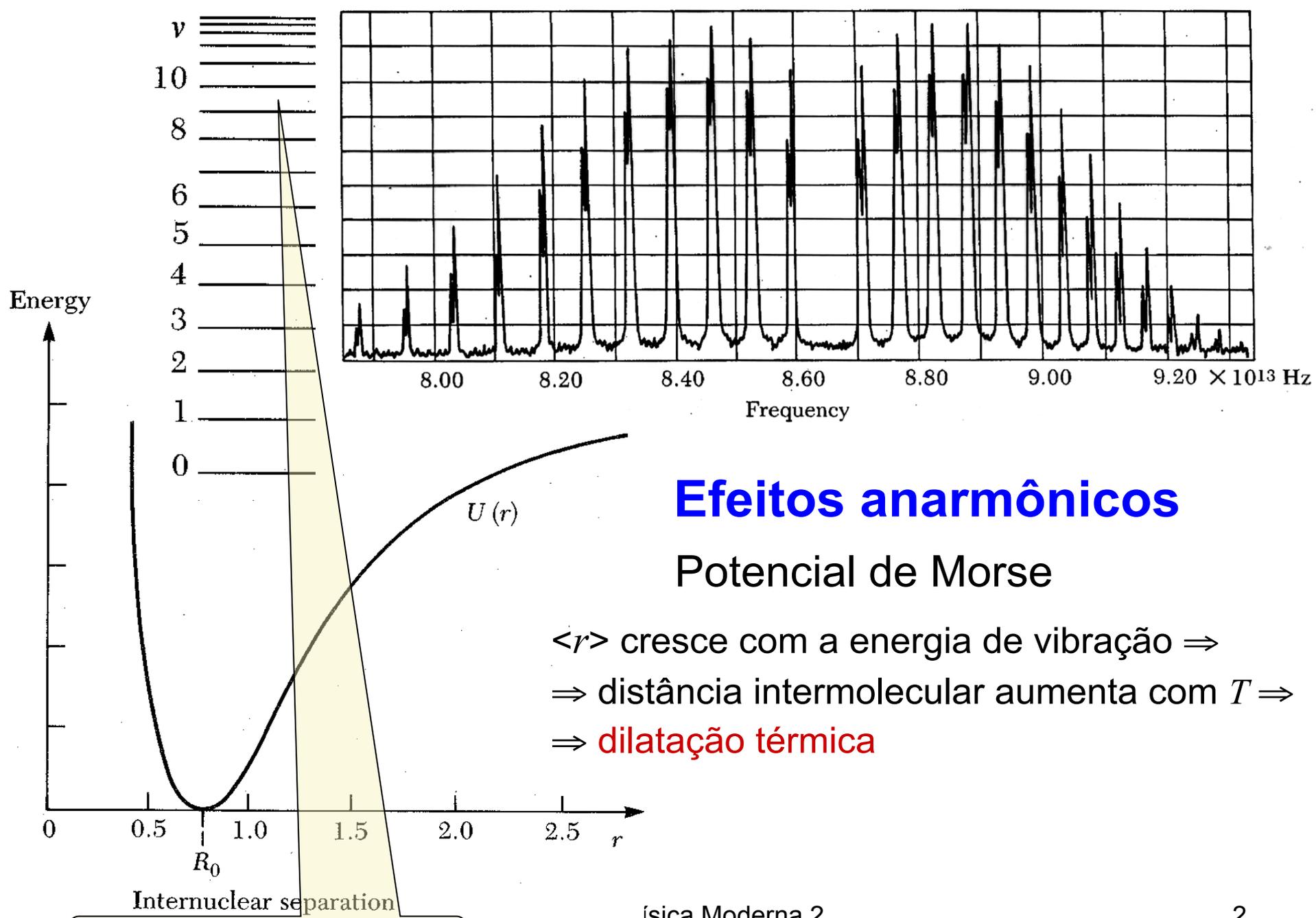
$$\Delta E = \hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2I} 2(r+1), \text{ com } r = 0, 1, 2, \dots$$

para ($\Delta r = +1$)

$$\Delta E = \hbar\omega - \frac{\hbar^2}{2I} 2r, \text{ com } r = 1, 2, 3, \dots$$

para ($\Delta r = -1$)



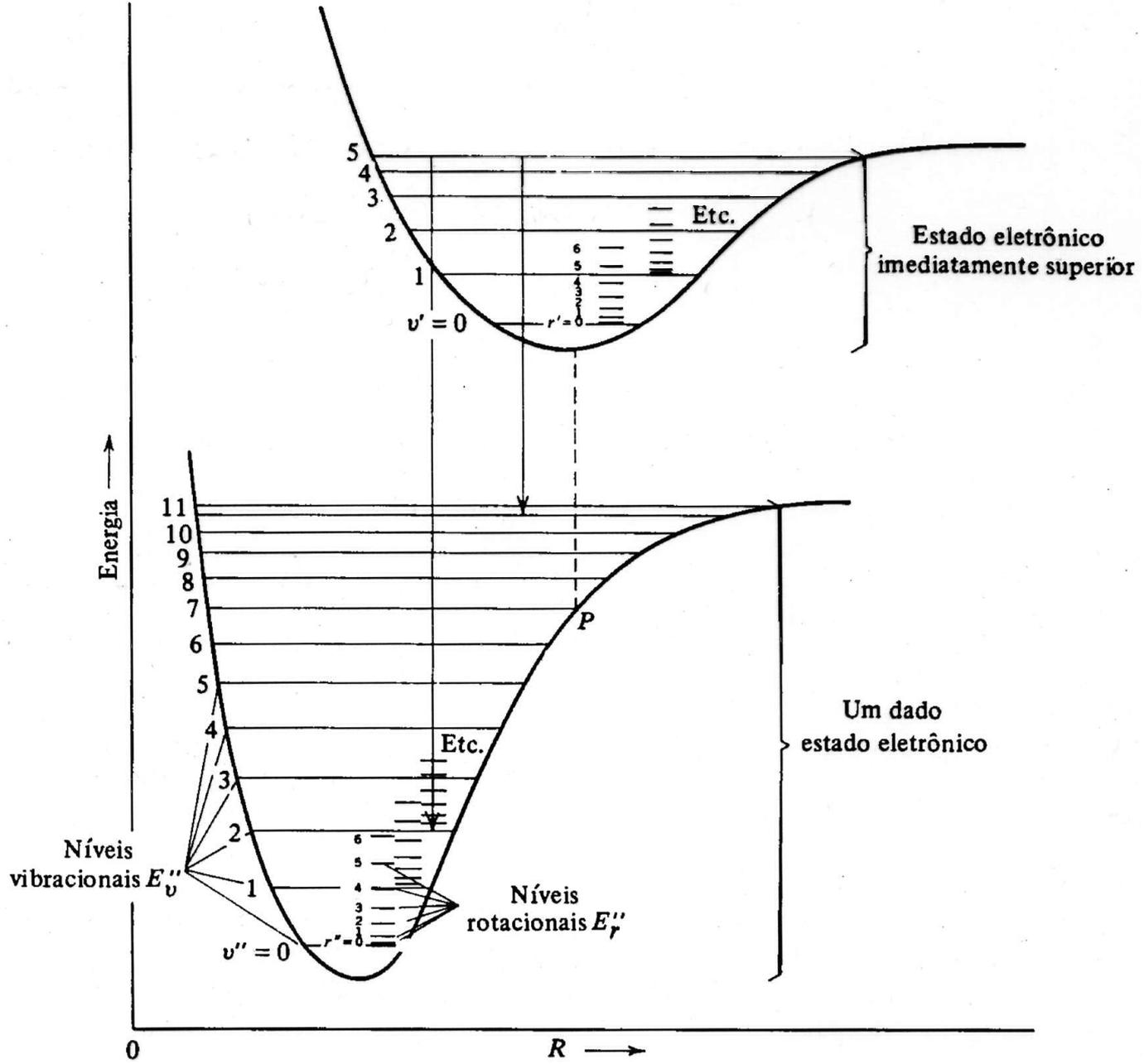


Efeitos anarmônicos

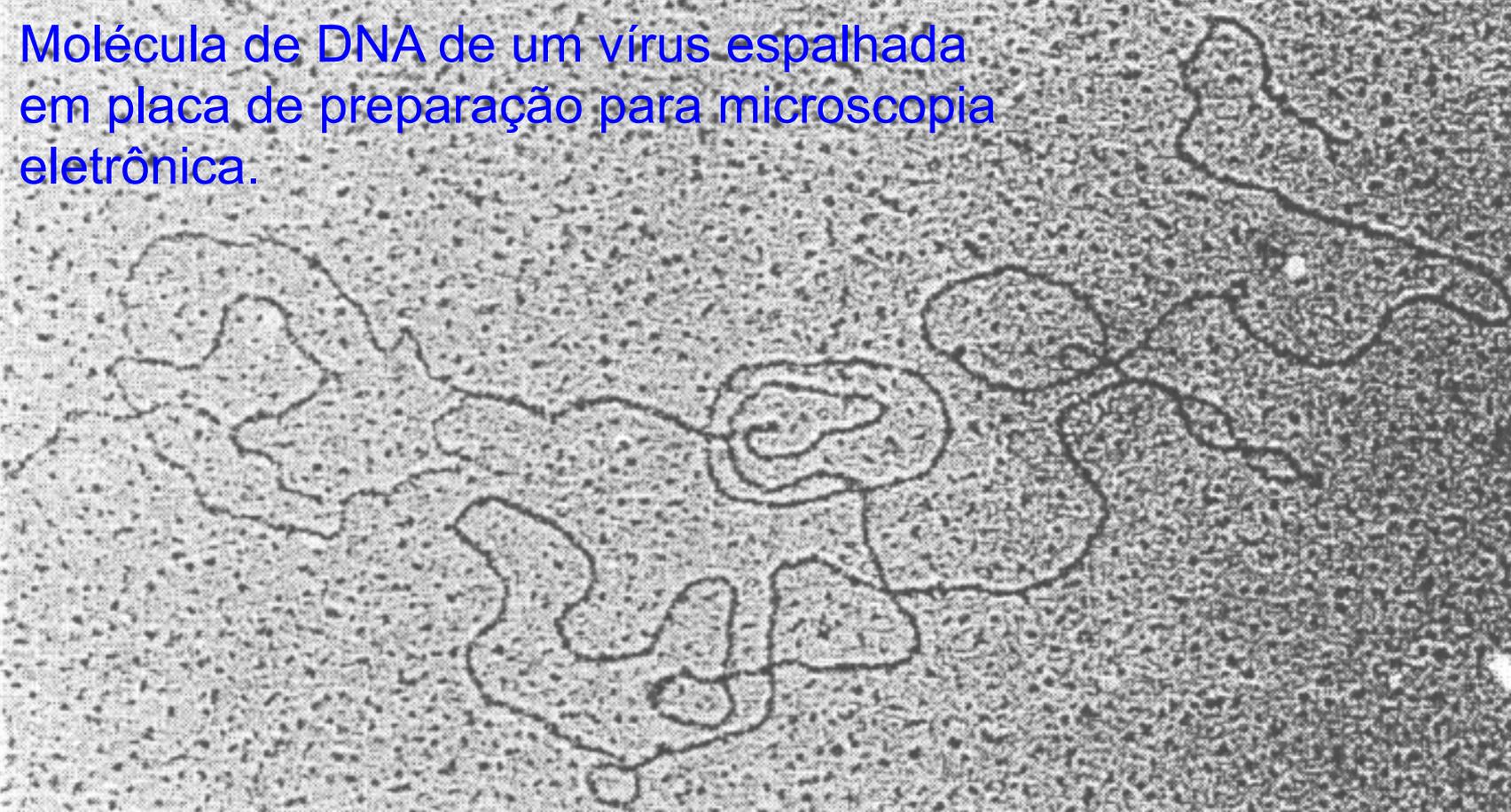
Potencial de Morse

$\langle r \rangle$ cresce com a energia de vibração \Rightarrow
 \Rightarrow distância intermolecular aumenta com $T \Rightarrow$
 \Rightarrow **dilatação térmica**

Deformação dos níveis



Molécula de DNA de um vírus espalhada em placa de preparação para microscopia eletrônica.



As moléculas de hemoglobina do sangue de qualquer um de nós são idênticas. A forma é essencial para moléculas: elas estão associadas às suas configurações de equilíbrio.

Ademais, é também uma impressão digital: o nosso sistema imunológico usa a forma para reconhecer intrusos e aniquilá-los prontamente.

Moléculas não gastam: a menos que sejam agredidas por algum agente externo (radiação ou reação química) elas mantêm sua estrutura. Um objeto macroscópico não tem essa “felicidade”.

Moléculas da vida

A vida na Terra é baseada no átomo de C: ele permite a formação de longas cadeias de átomos, em particular combinando-se com O e N, que permite variedade e oportunidade para ligações com outras cadeias laterais. Outros átomos têm também valência 4 (o silício, por exemplo); desses entretanto, o C é o formado com maior abundância nas fornalhas estelares (o Si é dez vezes mais raro, os outros todos, somados, mil vezes mais raros).

A vida exige a propriedade de auto-replicação. No entanto, um ser vivo complexo não pode carregar internamente uma miniatura de si mesmo para reprodução.

Problema de tamanho! Um modelo de um avião, em escala de 1:1000, não funciona como avião.

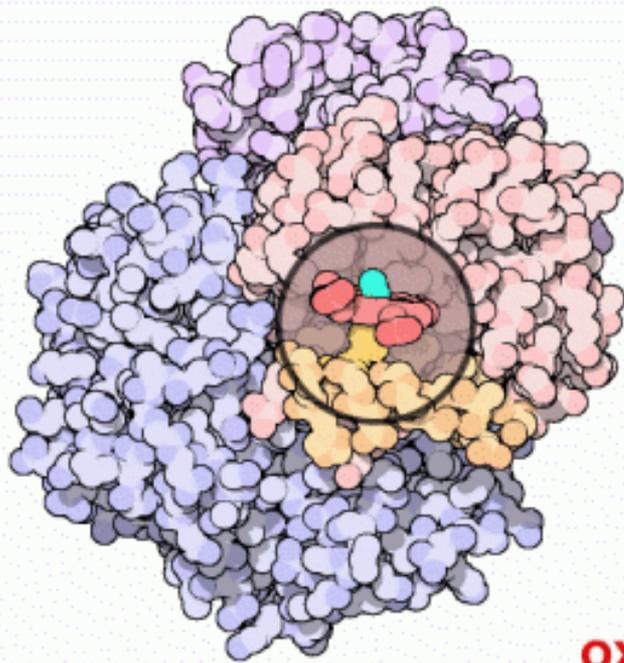
A eventual descendência deve ser armazenada de forma simbólica nos seres vivos.

Tamanho: moléculas podem ser idênticas. Objetos macroscópicos não. Discussão sobre o gato pernetá (peça de Ionesco).

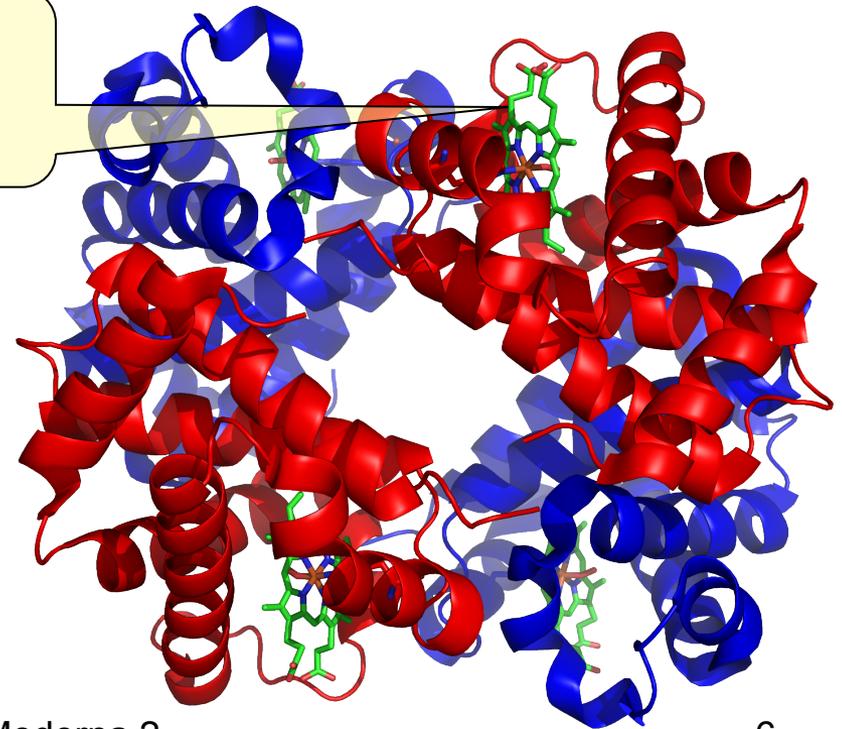
Um gato sem uma perna (ou até mais), continua sendo um gato, podendo até se reproduzir.

Mas basta você tirar 1 átomo de Fe de uma molécula de hemoglobina, por exemplo, e ela deixa de funcionar adequadamente como receptora e transportadora de oxigênio para as células.

O peso molecular da hemoglobina é ~ 68.000.



Grupo hemo,
que contém 1
átomo de Fe



Há uma discussão muito séria sobre pesquisa com células tronco (e também sobre o aborto) que passa pela definição de quando começa a vida, ou quando um indivíduo pode, ou deve, ser reconhecido como tal. Essa é uma discussão que se desenvolve no campo da filosofia e da ética.

No entanto, voltando ao caso anterior, tendo-se o DNA do gato, pode-se, em princípio, fazer um exemplar idêntico ao original (como os clones de mamíferos que já foram feitos). Por outro lado, se você modificar a molécula de DNA, vai começar a produzir animais (ou não) cada vez mais diferentes do gato inicial.

Carbono se liga em moléculas que formam cadeias longas. A ligação covalente, sendo de curto alcance e com alta energia de ligação, é ideal para assegurar ligações químicas muito específicas e duradouras. Essas são qualidades essenciais para um organismo vivo, para que ele não degenerere rapidamente em bagunça molecular.

A vida deve se basear em estruturas de tamanho intermediário: nem tão pequenas quanto os átomos (pois eles são sempre iguais), nem tão grande quanto bolinhas de gude, pois estas não têm forma definida e gastam.

É importante a base em um elemento químico que seja capaz de formar cadeias longas, pois este é um caminho que as moléculas têm para conseguir a diversidade necessária ao mundo macroscópico, preservando a pequenez necessária ao mundo microscópico.

Como vimos, as proteínas são formadas como longas cadeias atômicas, que depois se enrolam e dobram até atingir a forma em que elas são úteis. Porque não fazer as moléculas grandes nas 3 direções desde o começo?

Não sei, mas provavelmente ela não seria tão estável quanto uma grande em apenas uma das direções. Além disso, uma molécula formada ao acaso, pela ligação de muitos átomos, tem pouca chance de ter a forma linear necessária para a transmissão de informação codificada, sendo mais provável formar um aglomerado de átomos disforme.

No nível molecular, a codificação necessária para uma imagem simbólica de um organismo complexo é possível, pois as condições quânticas permitem apenas alguns arranjos específicos dos átomos em uma molécula. Portanto moléculas são bons portadores de dados.

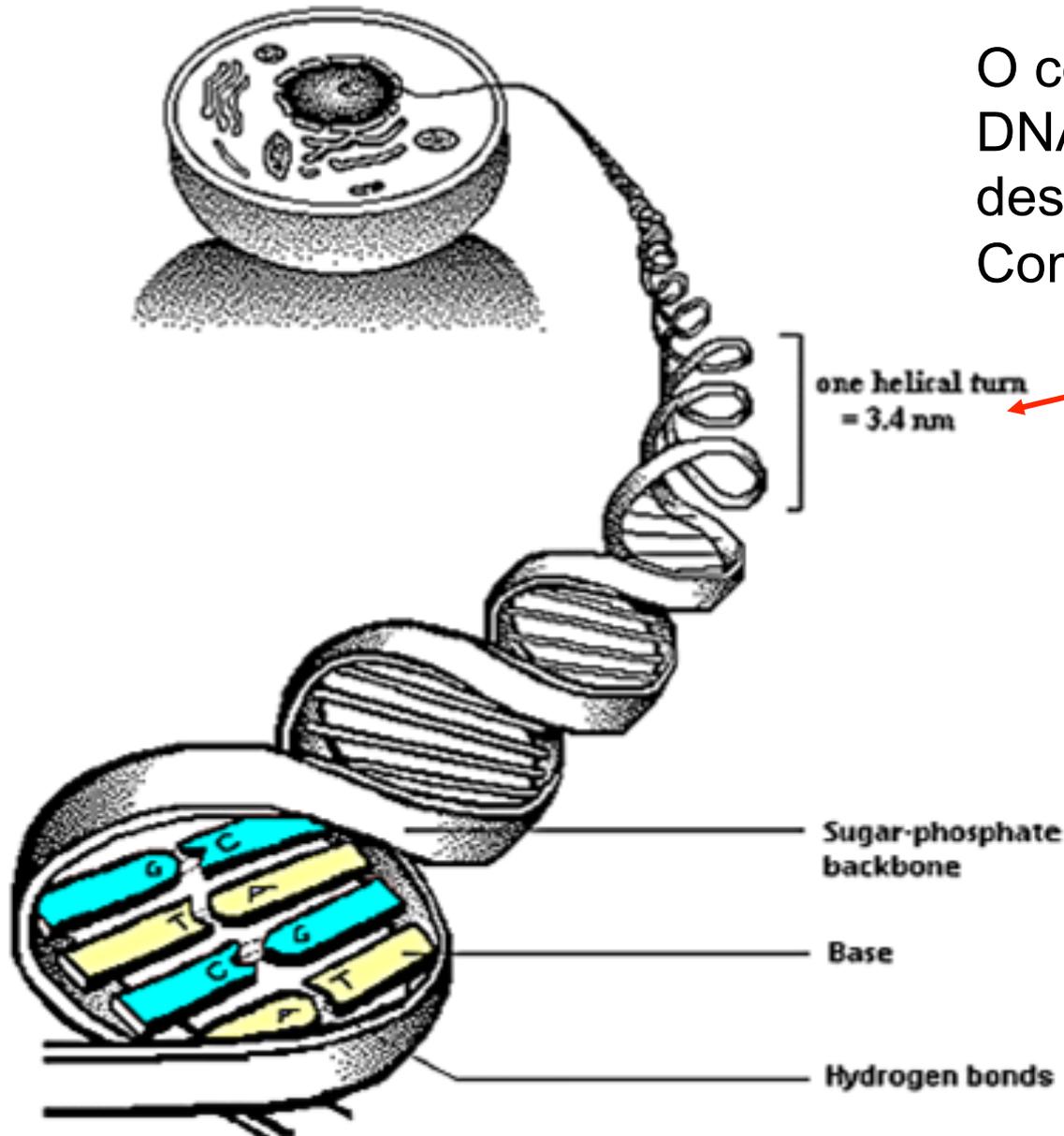
Que forma deve ter uma molécula codificadora? Por um lado, ela deve ser bem grande, para poder armazenar todas as informações necessárias para a construção de um ser complexo. Por outro, deve ser pequena por conta das restrições quânticas que discutimos. Esses requisitos conflitantes podem ser satisfeitos simultaneamente se a molécula for muito maior em uma direção que nas outras. Portanto ela não deve ser como uma bola, deve ser como uma folha ou uma fita.

Uma molécula grande tem seus perigos, mesmo que ela seja grande em apenas uma dimensão. Ela pode ser quebrada, ou se enroscar e enrolar, ou quebrar e voltar a se juntar na ordem errada, ... Ou seja, uma fita codificadora está sujeita a sofrer alterações no seu conteúdo por causa de seu tamanho, assim que sua dimensão linear se tornar grande do ponto de vista quântico.

Por outro lado, isso não é necessariamente ruim, uma vez que essas mutações podem ser o impulso inicial para a evolução dos seres vivos. Lembrem-se que o ambiente não influencia diretamente os descendentes (a não ser através das mutações).

Estou, obviamente, falando das moléculas de DNA e RNA.

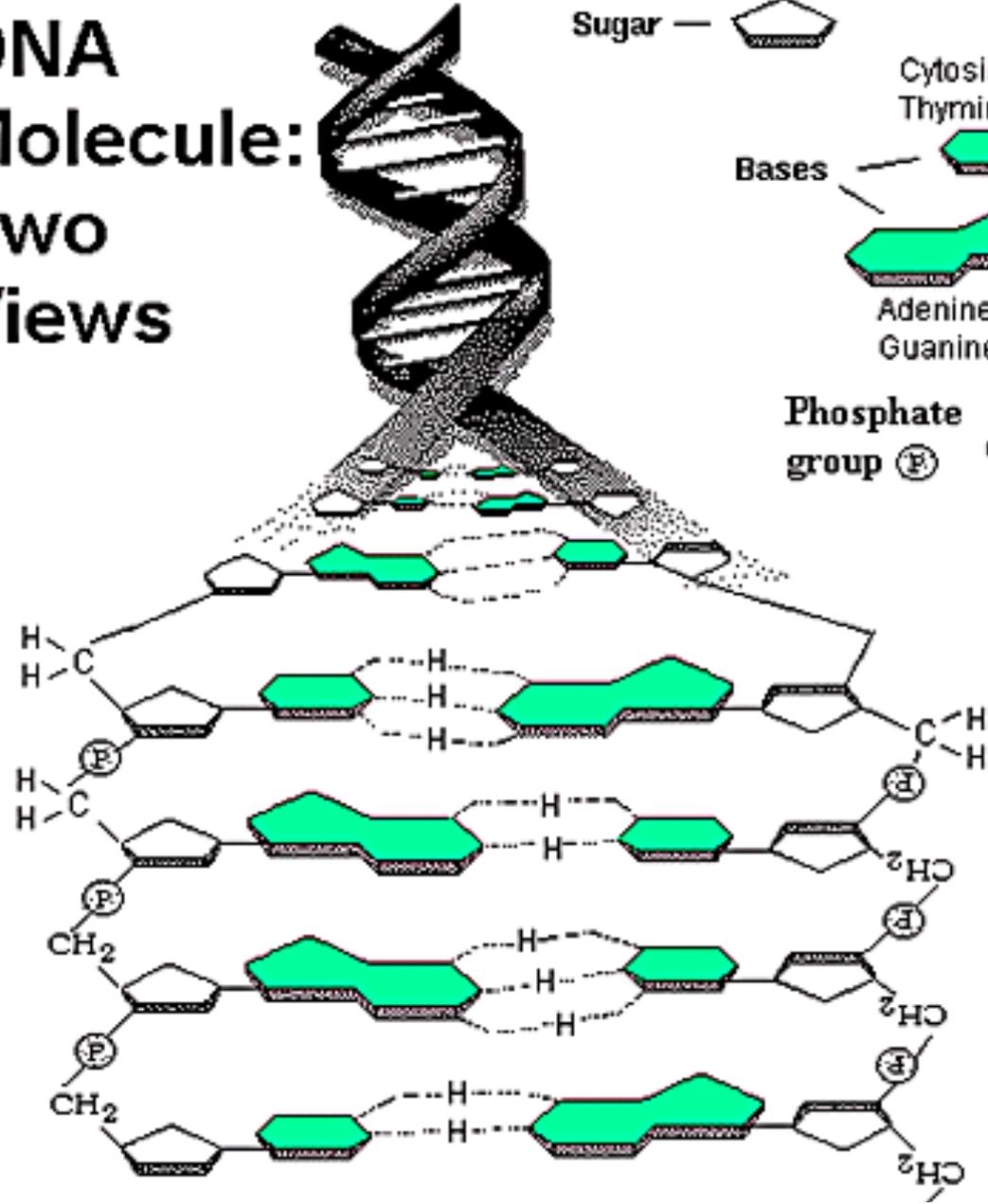
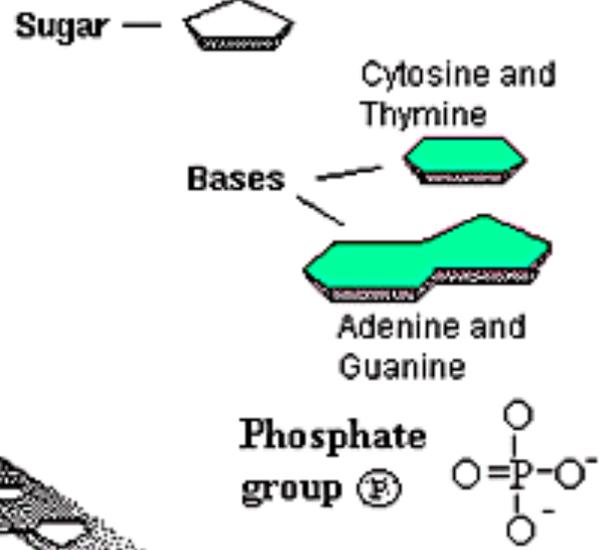
THE STRUCTURE OF DNA



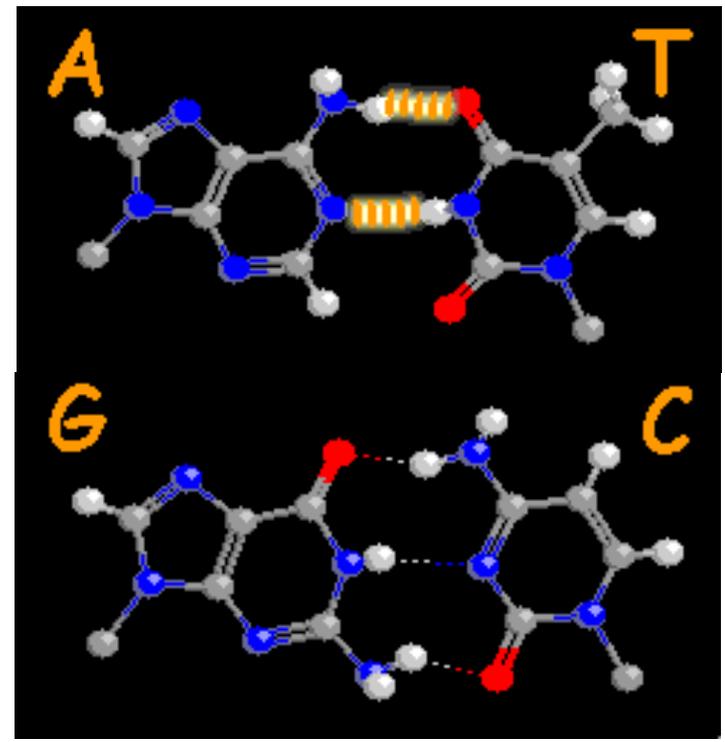
O comprimento de uma fita de DNA humano, caso fosse desenrolada, seria de ~ 2 m. Compare

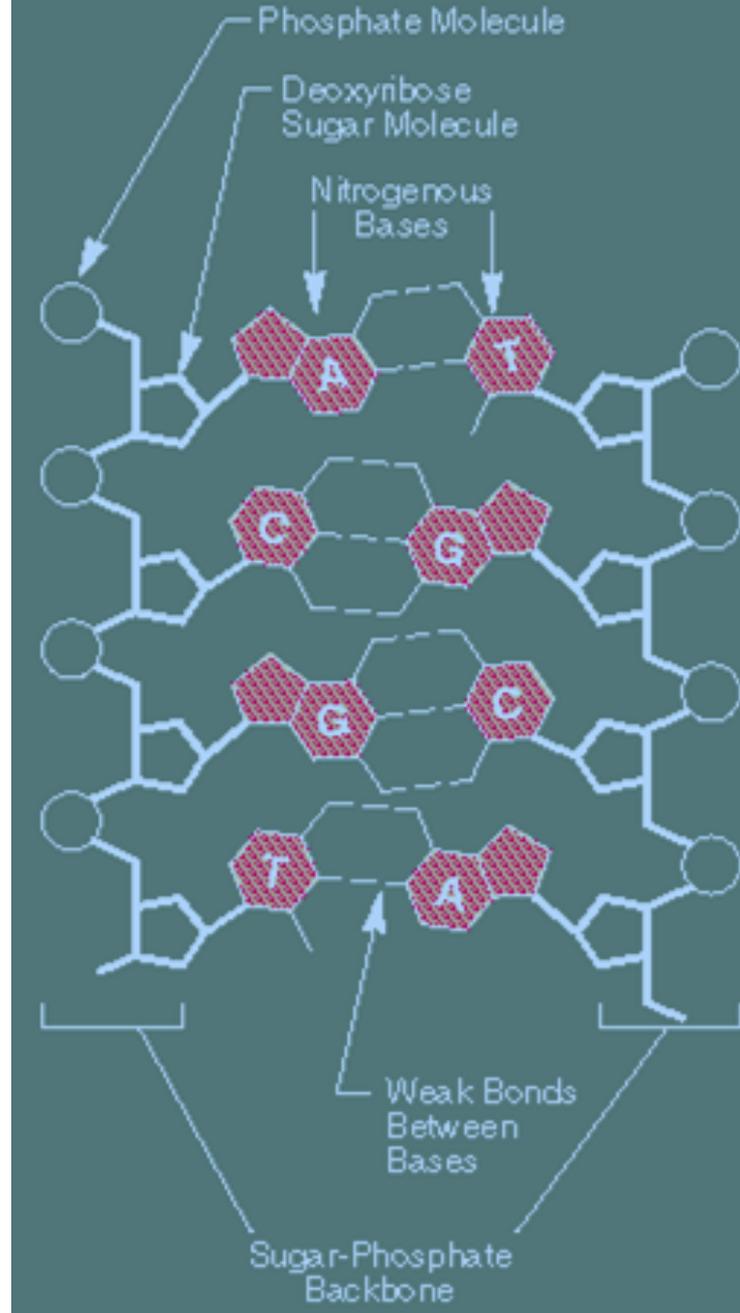
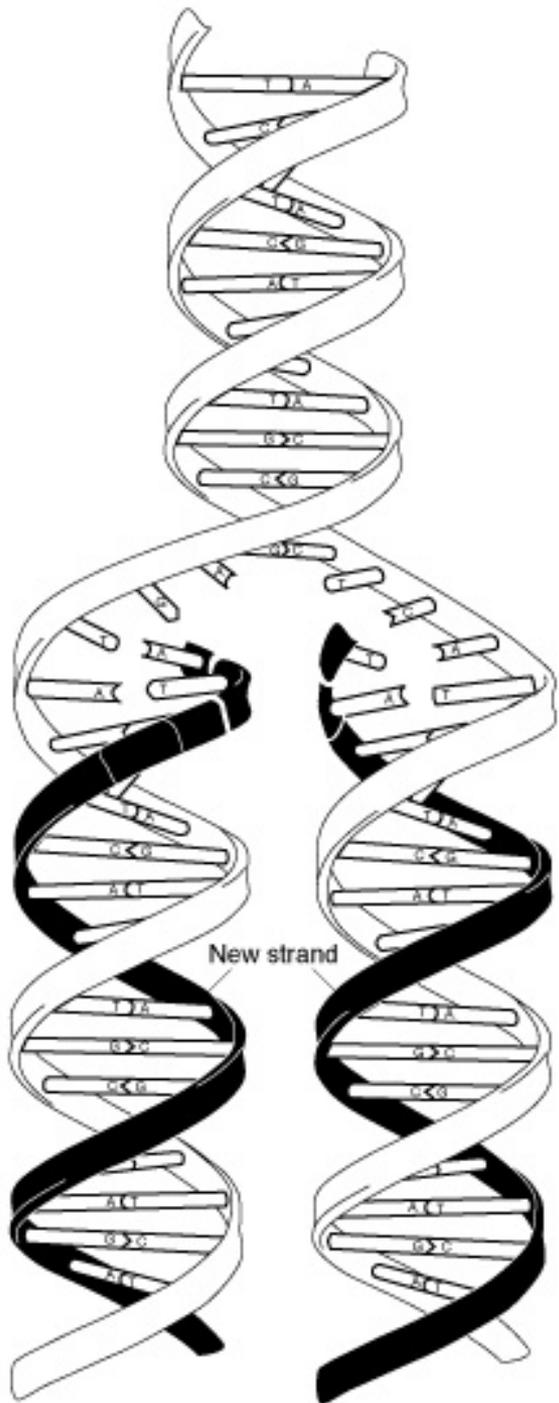
O estabelecimento de um alfabeto de apenas 4 letras: A (adenina), T (tiamina), G (guanina) e C (citosina) e de um código capaz de armazenar a maneira como essas letras se organizam, é o resultado de bilhões de anos de evolução.

DNA Molecule: Two Views



Pontes de H



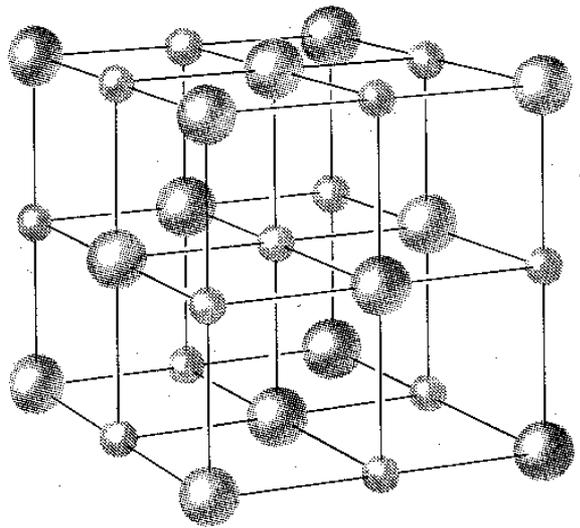


Sólidos

- Iônicos
- Covalentes
- Metálicos
- Moleculares

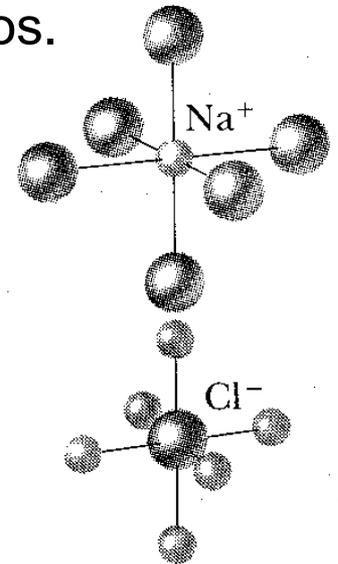
Moleculares: moléculas tão estáveis que mantêm individualidades. Não existem ligações covalentes ou iônicas. Ligação por van der Waals (fraca, $\sim 10^{-2}$ eV) $\Rightarrow T_{amb}$ ($kT = 0,025$ eV) \Rightarrow dissociação. Sólidos apenas a $T \ll T_{amb}$. Fusão do H_2 a 14 K. Falta de e^- livres \Rightarrow maus condutores de eletricidade e calor. Facilmente deformáveis.

Iônicos: formação regular, alternada, 3D, de íons Na^+ e Cl^- . $E_{sist} < E_{ions\ isol.}$. Ligação não direcional. Disposição como a de esferas empilhadas. Arranjo depende do tamanho relativos dos íons, minimizando energia. Não existem e^- livres. Má condução de eletricidade e calor. Forças eletrostáticas fortes \Rightarrow alta $T_{fusão}$, duros e pouco deformáveis. Interação dominante é a coulombiana entre os íons. No caso do NaCl, cada Na^+ tem 6 Cl^- como vizinhos mais próximos. E cada Cl^- tem 6 Na^+ como vizinhos mais próximos.

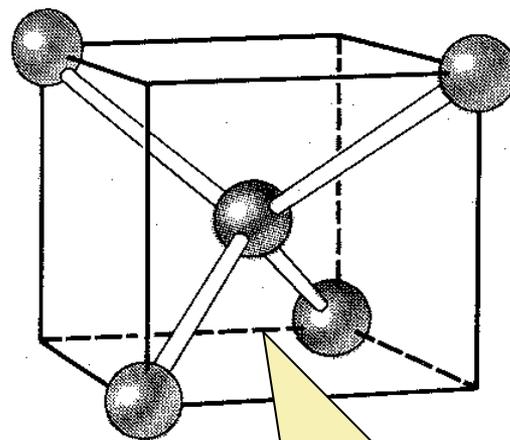
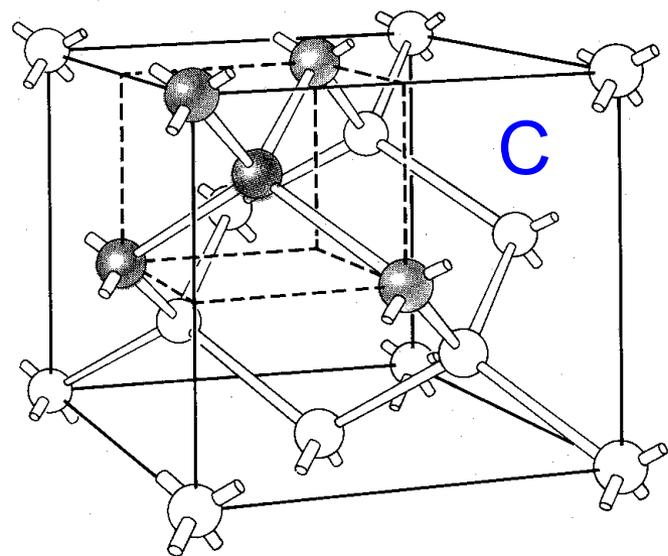


NaCl
Célula unitária

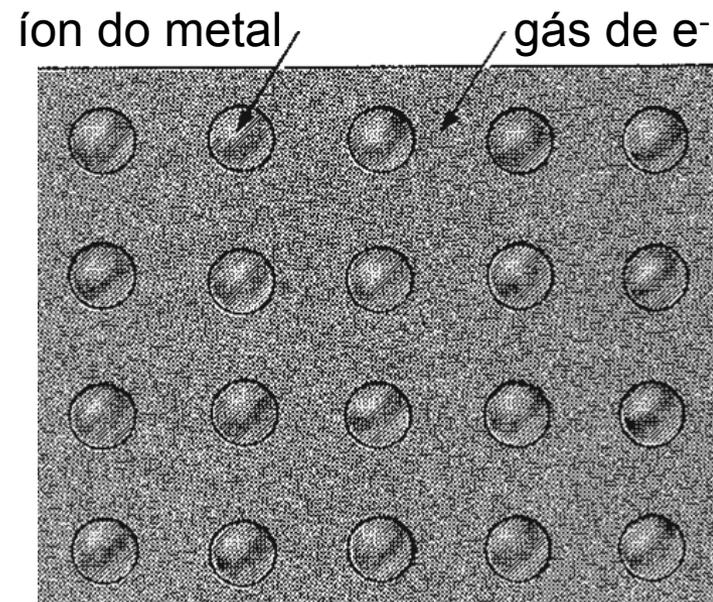
Célula unitária é o menor conjunto de átomos que contém a simetria do cristal, e cuja repetição produz o cristal.



Covalentes: átomos ligados por e^- de valência compartilhados \Rightarrow ligações direcionais definem a geometria da estrutura cristalina. Estrutura eletrônica rígida \Rightarrow duros, pouco deformáveis e alta $T_{\text{fusão}}$. Não existem e^- livres \Rightarrow má condução de eletricidade e calor. Alguns (como Si e Ge) são semicondutores.



Célula unitária



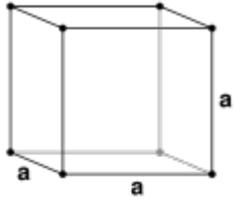
Metálicos: caso limite da ligação covalente:

e^- compartilhados por todos os íons do cristal.

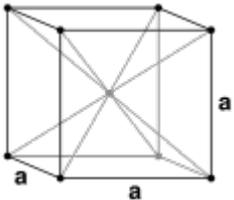
e^- externos fracamente ligados aos átomos são liberados pela energia disponibilizada pela ligação $\Rightarrow e^-$ ligados ao potencial combinado de todos os íons positivos do cristal, formando um gás, que atrai os íons. e^- livres, que podem se mover por todo o volume do cristal \Rightarrow bons condutores de eletricidade e calor.

Exemplos de células unitárias

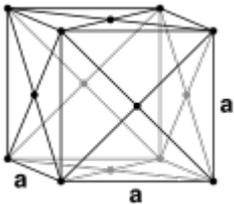
Cúbica simples



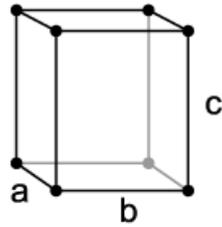
Cúbica de corpo centrado



Cúbica de face centrada

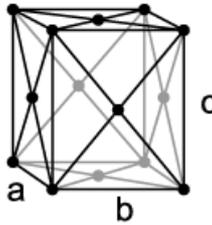


$$a \neq b \neq c$$



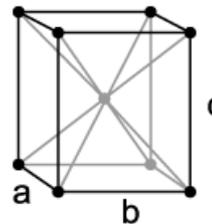
Ortorrômbica simples

$$a \neq b \neq c$$



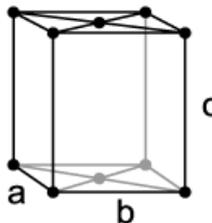
Ortorrômbica de face centrada

$$a \neq b \neq c$$



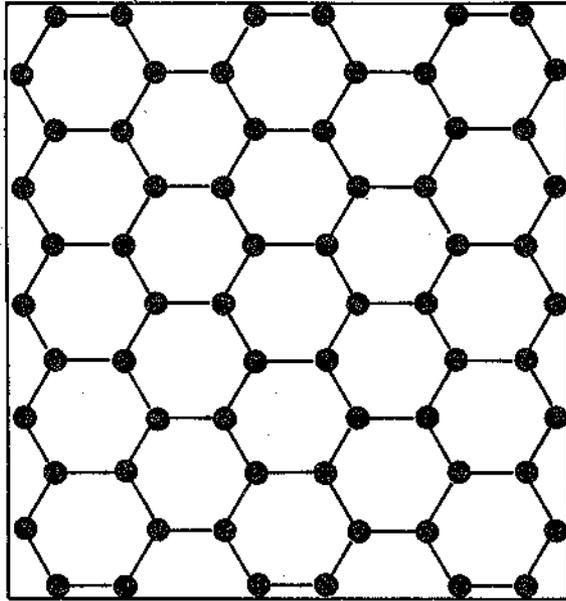
Ortorrômbica de corpo centrado

$$a \neq b \neq c$$

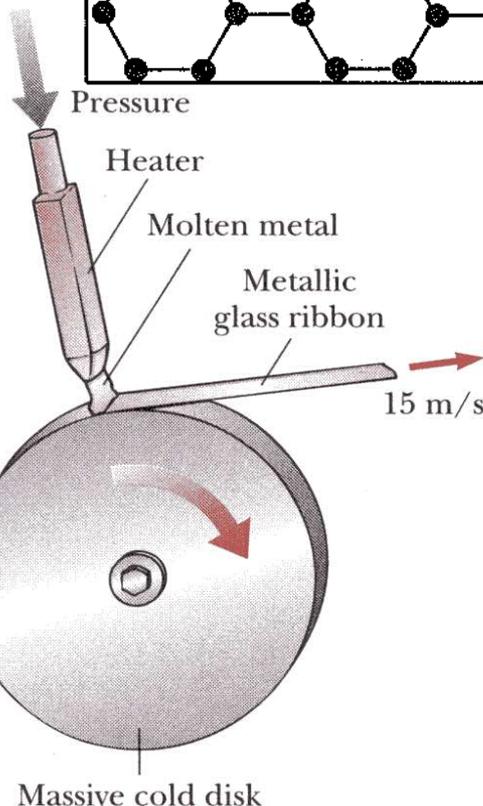
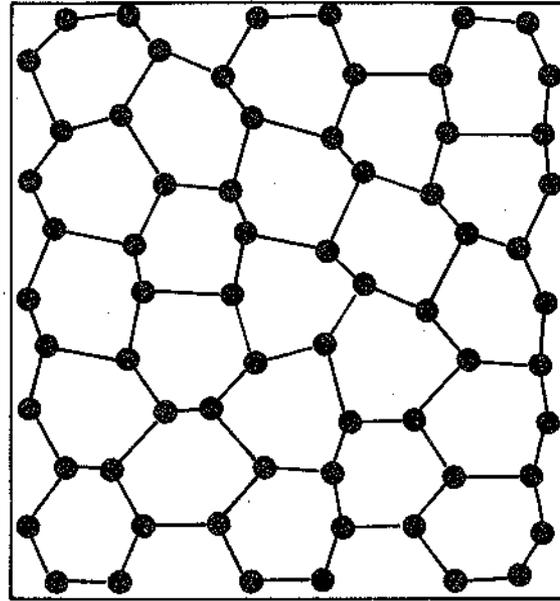
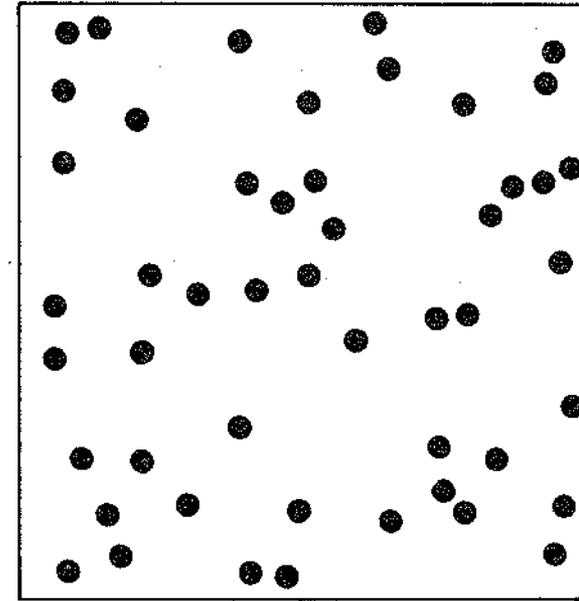


Ortorrômbica de base centrada

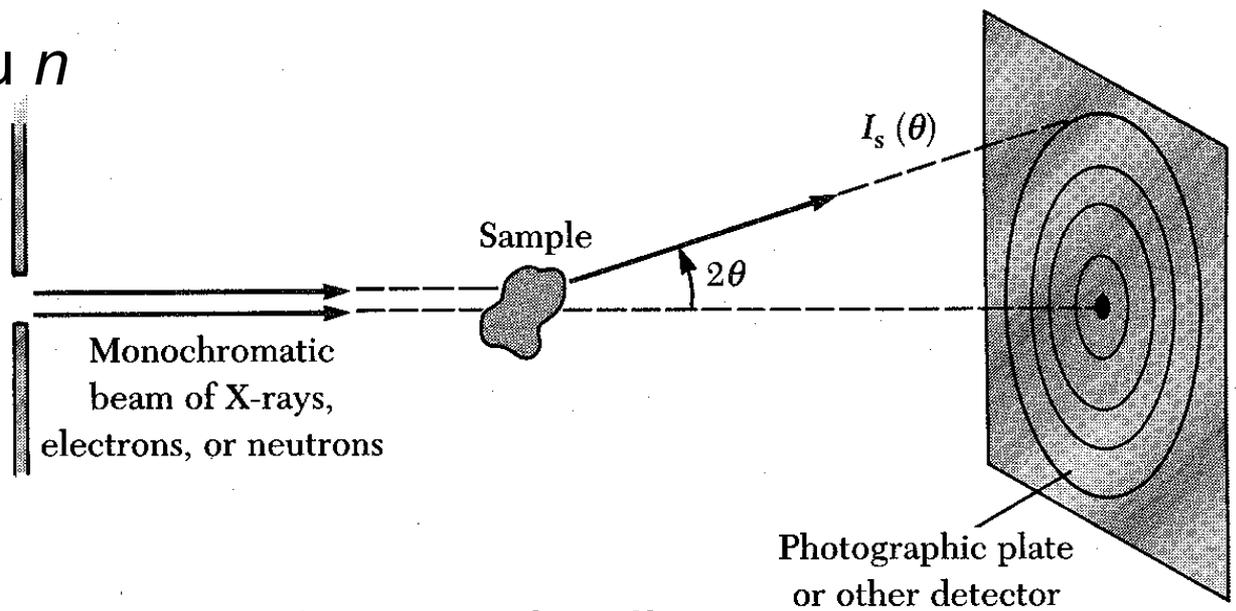
Cristalinos



Amorfos



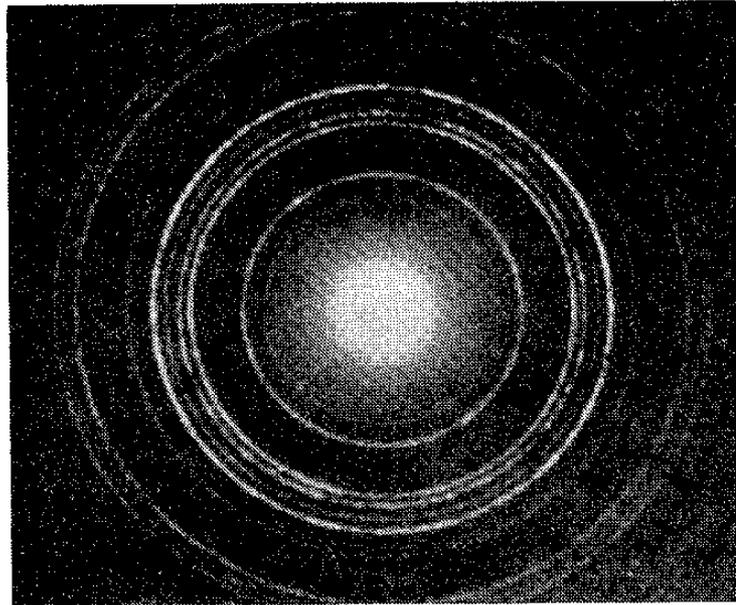
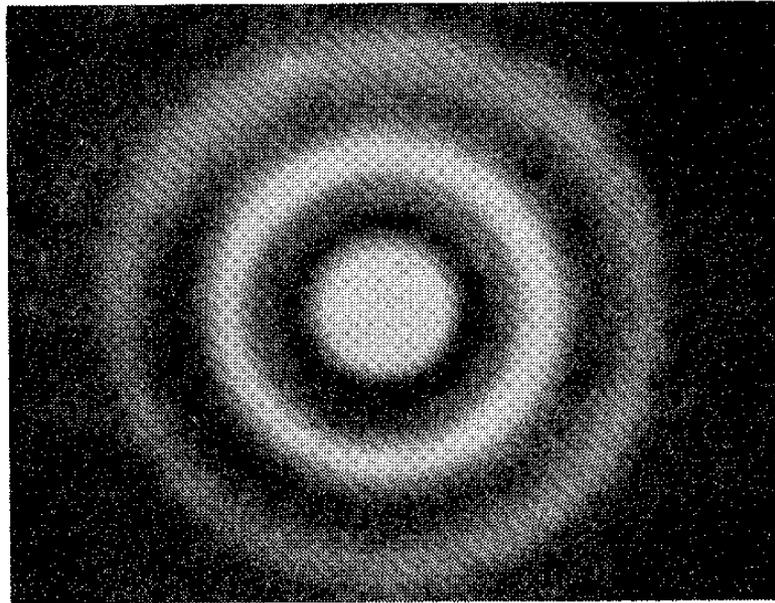
Difração de R-X, e^- ou n

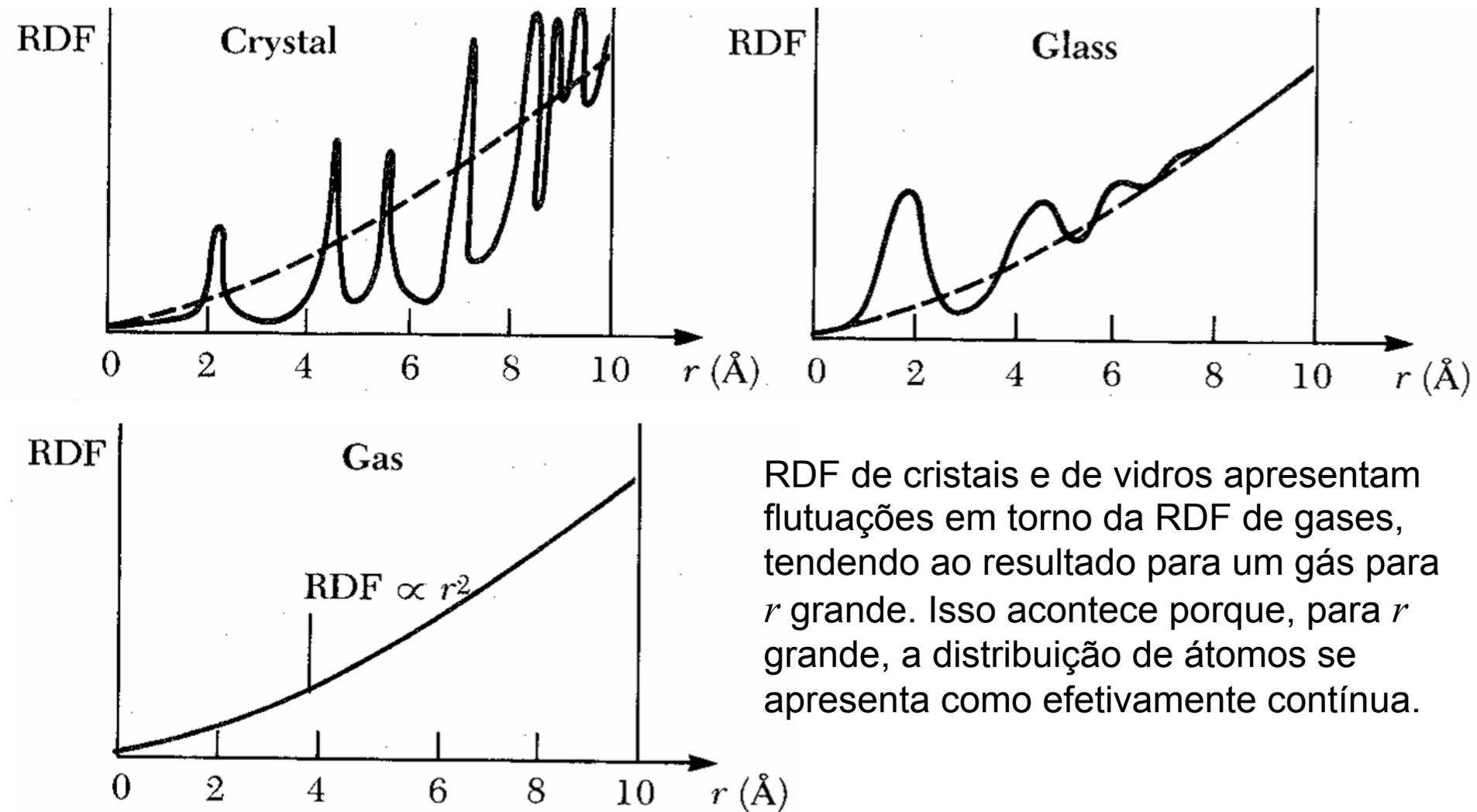


Resultados para o Fe

amorfo

cristalino





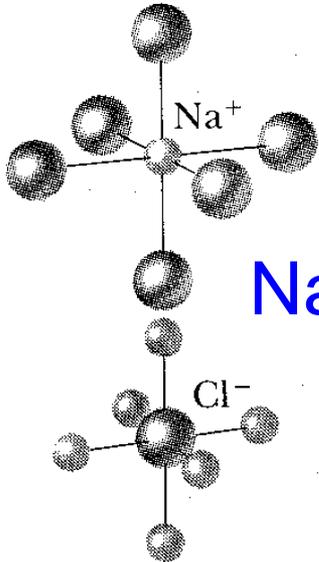
RDF de cristais e de vidros apresentam flutuações em torno da RDF de gases, tendendo ao resultado para um gás para r grande. Isso acontece porque, para r grande, a distribuição de átomos se apresenta como efetivamente contínua.

RDF \rightarrow função de distribuição radial, descreve a distribuição de átomos no espaço. É obtida a partir da transformada de Fourier da distribuição angular da intensidade de espalhamento.

Voltando ao caso dos cristais iônicos, NaCl em particular: a parte coulombiana do potencial (cujo resultado deve ser atrativo) pode ser escrita:

$$U_{atr}(r) = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

sendo r a distância entre íons vizinhos e α uma constante (constante de Madelung), que depende da geometria do cristal. Se apenas os 6 vizinhos mais próximos fossem importantes, α seria igual a 6. Só que, a uma distância $\sqrt{2}r$ temos 12 vizinhos de mesma carga, etc.



NaCl

$$\alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{20}{\sqrt{5}} - \dots = 1,7476 \text{ (NaCl)}$$

Quando os íons Na⁺ e Cl⁻ se aproximam muito, aparece uma força repulsiva, devida ao princípio de exclusão. A energia potencial total, então, é dada por:

$$U(r) = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{A}{r^n}$$

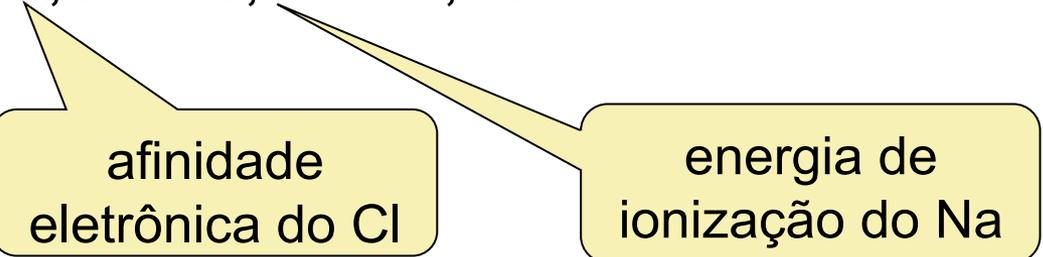
A distância de equilíbrio, r_0 , é aquela na qual a força ($-dU/dr$) é nula. Assim: $A = \frac{\alpha e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$

$$\text{Então: } U(r) = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[\frac{r_0}{r} - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \right] \Rightarrow U(r_0) = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Uma vez conhecido r_0 , que é determinado experimentalmente (difração de R-X ou mesmo pela densidade), é possível determinar n determinando a energia de dissociação do cristal, que é a energia necessária para decompor o cristal. No caso do NaCl, temos 770 kJ/mol, que dá 7,98 eV por par de íons.

Substituindo esses valores na equação para a energia, obtemos $n = 9,35 \sim 9$.

A energia de dissociação pode ser usada para determinar a energia coesiva do cristal, que é a energia potencial por par de átomos (não de íons). No caso do NaCl, temos: $E_{\text{coes}} = 7,98 + 3,62 - 5,14 = 6,46$ eV.



afinidade
eletrônica do Cl

energia de
ionização do Na

Sólido	Tipo de ligação	Distância de equilíbrio (nm)	Estrutura cristalina	Constante de Madelung	Energia coesiva (eV/átomo)	Ponto de fusão (K)
NaCl	Iônica	0,282	cfc	1,7476	3,19	1074
LiBr	Iônica	0,275	cfc	1,7476	3,10	823
KCl	Iônica	0,315	cfc	1,7476	3,24	1043
RbF	Iônica	0,282	cfc	1,7476	3,55	1068
CsCl	Iônica	0,348	ccc	1,7627	3,27	918
ZnO	Iônica	0,222	hcp	1,4985	7,22	2248
Li	Metálica	0,302	ccc	—	1,63	454
Fe	Metálica	0,248	ccc	—	4,28	1811
Au	Metálica	0,288	cfc	—	3,81	1338
Zn	Metálica	0,266	hcp	—	1,35	693
C	Covalente	0,154	cfc	—	7,37	‡
Si	Covalente	0,235	cfc	—	4,63	1687
Ge	Covalente	0,245	cfc	—	3,85	1211
H ₂ O	Dipolo-dipolo	0,367	hcp	—	0,52†	273
C ₆₀	Dipolo-dipolo	1,00	cfc	—	1,5†	?
Ne	Dipolo-dipolo	0,313	cfc	—	0,020	24

† eV/molécula.

‡ O diamante se transforma em grafita em altas temperaturas. A grafita sublima a 3.800 K.