

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Simulação Computacional por Dinâmica
Molecular de Propriedades de Equilíbrio e
Espectroscópicas de Misturas Líquidas
 $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$**

Silvia Dani

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 22 de outubro de 2003

O presente trabalho foi realizado entre novembro de 1998 e outubro de 2003 no Instituto de Química da UFRGS, sob a orientação do professor Hubert Stassen, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Silvia Dani

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM QUÍMICA**, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Comissão Examinadora, no Programa de Pós-Graduação em Química da UFRGS.

Orientador: Hubert Stassen

Comissão Examinadora: Dr. Léo Degrève

Departamento de Química - USP

Dr. Paulo Augusto Netz

Departamento de Química - ULBRA

Dr. Paolo Livotto

Departamento de Físico-Química - UFRGS

Dra. Nádyá Pesce da Silveira

Departamento de Química Inorgânica - UFRGS

Coordenador do Curso: Adriano Lisboa Monteiro

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Hubert Stassen, pelo dedicado trabalho de orientação.

Ao Prof. Dr. Paulo Netz, pelos esclarecimentos e sugestões.

À Diretora do Curso de Química da ULBRA, Profa. Dra. Dione Correa, pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Fundamentos Teóricos	5
2.1	O Experimento Computacional	5
2.2	A Trajetória no Espaço de Fase de Energia Constante	5
2.3	O Programa de Dinâmica Molecular	6
2.4	Propriedades de Equilíbrio e Dinâmicas	9
2.4.1	Propriedades Termodinâmicas e de Estrutura	9
2.4.2	Funções de Correlação Temporal	11
2.4.3	Espalhamento de Luz Despolarizado Rayleigh e Raman	12
2.4.4	Infravermelho Longínquo	20
2.5	O Sistema CS ₂ /C ₆ H ₆	22
2.5.1	Propriedades Moleculares e Termodinâmicas	22
2.5.2	Espalhamento de Luz e Infravermelho Longínquo	25
3	Métodos	33
3.1	Modelo de Interação	33
3.2	Detalhes Computacionais	35
4	Resultados e Discussões	37
4.1	Propriedades Termodinâmicas	37
4.2	Propriedades Estruturais	39
4.2.1	Funções de Distribuição Centro-Centro	39
4.2.2	Funções de Distribuição Átomo-Átomo	43
4.2.3	Funções de Correlação Angular	46

4.3	Espalhamento de Luz	48
4.4	Infravermelho Longínquo	104
5	Conclusões	123

Lista de Figuras

2.1	Espectro experimental do espalhamento despolarizado Rayleigh e contribuições orientacional e induzida por colisão em escala semilogarítmica do CS ₂	26
4.1	Fdr de centro de massa C ₆ H ₆ -C ₆ H ₆ da mistura CS ₂ /C ₆ H ₆ nas três frações molares de benzeno e do benzeno puro	39
4.2	Fdr de centro de massa CS ₂ -CS ₂ da mistura CS ₂ /C ₆ H ₆ nas três frações molares de benzeno e do CS ₂ puro	40
4.3	Fdr de centro de massa CS ₂ -C ₆ H ₆ da mistura CS ₂ /C ₆ H ₆ nas três frações molares de benzeno	40
4.4	Energias de interação intermolecular na mistura CS ₂ /C ₆ H ₆ e nos líquidos puros	43
4.5	Fdr's átomo-átomo C _A -C _B , C _B -S e CM _A -CM _B da mistura líquida CS ₂ /C ₆ H ₆ para a fração molar de benzeno igual a 0,5	45
4.6	Configurações otimizadas propostas de estruturas C ₆ H ₆ ··· CS ₂ e moléculas isoladas	46
4.7	G(r,θ) do benzeno líquido	47
4.8	G(r,θ) do dissulfeto de carbono líquido	47
4.9	G(r,θ) CS ₂ -C ₆ H ₆ da mistura líquida CS ₂ /C ₆ H ₆ na fração molar de benzeno igual a 0,5	48
4.10	Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação a C _{RAY} (t) para o CS ₂	57
4.11	Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação a C _{RAY} (0) para a mistura CS ₂ /C ₆ H ₆ de composição x _B = 0,25	58
4.12	Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação a C _{RAY} (0) para a mistura CS ₂ /C ₆ H ₆ de composição x _B = 0,50	59

4.13	Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação a $C_{RAY}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,75$	60
4.14	Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação a $C_{RAY}(0)$ para o C_6H_6	61
4.15	Fct do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizada em relação ao valor inicial $t = 0$ e função de ajuste $f(t)$ para o CS_2	63
4.16	Fct do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizada em relação ao valor inicial $t = 0$ e função de ajuste $f(t)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 na composição $x_B = 0,25$	63
4.17	Fct do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizada em relação ao valor inicial $t = 0$ e função de ajuste $f(t)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 na composição $x_B = 0,50$	64
4.18	Fct do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizada em relação ao valor inicial $t = 0$ e função de ajuste $f(t)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 na composição $x_B = 0,75$	64
4.19	Fct do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizada em relação ao valor inicial $t = 0$ e função de ajuste $f(t)$ para o C_6H_6	65
4.20	Espectros do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizados em relação aos valores de $\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ em escala semi-logarítmica para o CS_2	65
4.21	Espectros do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizados em relação aos valores de $\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ em escala semi-logarítmica para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$	66
4.22	Espectros do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizados em relação aos valores de $\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ em escala semi-logarítmica para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$	66
4.23	Espectro do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizados em relação aos valores de $\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ em escala semi-logarítmica para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,75$	67
4.24	Espectro do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizados em relação aos valores de $\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ em escala semi-logarítmica para o C_6H_6	67

4.25	Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizadas em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o CS_2	69
4.26	Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o CS_2 na mistura de composição $x_B = 0,25$	70
4.27	Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o CS_2 na mistura de composição $x_B = 0,50$	71
4.28	Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o CS_2 na mistura de composição $x_B = 0,75$	72
4.29	Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o C_6H_6	73
4.30	Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o C_6H_6 na mistura de composição $x_B = 0,75$	74
4.31	Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o C_6H_6 na mistura de composição $x_B = 0,50$	75
4.32	Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o C_6H_6 na mistura de composição $x_B = 0,25$	76
4.33	Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o CS_2 em escala semi-logarítmica	77
4.34	Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o C_6H_6 em escala semi-logarítmica	78
4.35	Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ em escala semi-logarítmica	79
4.36	Fct's do espalhamento despolarizado Raman normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o CS_2 em escala semi-logarítmica	80

4.37	Fct's do espalhamento despolarizado Raman normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o C_6H_6 em escala semi-logarítmica	81
4.38	Fct's do espalhamento despolarizado Raman normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o CS_2 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ em escala semi-logarítmica	82
4.39	Fct's do espalhamento despolarizado Raman normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o C_6H_6 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ em escala semi-logarítmica	83
4.40	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,OR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$	86
4.41	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,OR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$	87
4.42	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,OR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,75$	88
4.43	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$	89
4.44	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$	90
4.45	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,75$	91
4.46	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ e $C_{RAY,CR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$	92

4.47	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ e $C_{RAY,CR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$	93
4.48	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ e $C_{RAY,CR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,75$	94
4.49	Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh da contribuição induzida por colisão para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ a tempo longo.	95
4.50	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAM,OR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para o CS_2 e C_6H_6 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$	98
4.51	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAM,CI}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para o CS_2 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$	99
4.52	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAM,CI}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para o C_6H_6 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$	100
4.53	Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAM,CI}(t)$ e $C_{RAM,CR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para o CS_2 e C_6H_6 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$	101
4.54	Fct's $C_{RAM,CI}(t)$ dos componentes do espalhamento despolarizado Raman para o CS_2 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ a tempo longo	102
4.55	Fct's $C_{RAM,CI}(t)$ dos componentes do espalhamento despolarizado Raman para o C_6H_6 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ a tempo longo	103
4.56	Espectros de absorção do infravermelho longínquo do CS_2 calculados na simulação e experimental	105
4.57	Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$ calculados na simulação e experimental	105
4.58	Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ calculados na simulação e experimental	106

4.59	Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,75$ calculados na simulação e experimental	106
4.60	Espectros de absorção do infravermelho longínquo do C_6H_6 calculados na simulação e experimental	107
4.61	Espectros de absorção do infravermelho longínquo do CS_2 normalizados de acordo com α_{max} experimental.	107
4.62	Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,25$ normalizados de acordo com α_{max} experimental.	108
4.63	Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,50$ normalizados de acordo com α_{max} experimental.	108
4.64	Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,75$ normalizados de acordo com α_{max} experimental.	109
4.65	Espectros de absorção do infravermelho longínquo do C_6H_6 normalizados de acordo com α_{max} experimental.	109
4.66	Espectros de absorção do infravermelho longínquo experimentais dos líquidos puros e misturas	111
4.67	Espectros de absorção do infravermelho longínquo dos líquidos puros e misturas	112
4.68	Fct's do infravermelho longínquo normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ para o CS_2	117
4.69	Fct's do infravermelho longínquo normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,25$	117
4.70	Fct's do infravermelho longínquo normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,50$	118
4.71	Fct's do infravermelho longínquo normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,75$	118
4.72	Fct's do infravermelho longínquo normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ para o C_6H_6	119
4.73	Escala semi-logarítmica das fct's dos dipolos induzidos anisotropicamente normalizadas em relação a $C_{IVL,AA}(0)$ para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,25$	119
4.74	Escala semi-logarítmica das fct's dos dipolos induzidos isotropicamente normalizadas em relação a $C_{IVL,II}(0)$ para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,25$	120

4.75	Escala semi-logarítmica das fct's da contribuição cruzada do IVL isotropicamente normalizadas em relação a $C_{IVL,IA}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$	120
4.76	Fct's dos dipolos induzidos anisotropicamente para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$ a tempo longo	121
4.77	Fct's dos dipolos induzidos isotropicamente para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$ a tempo longo	121
4.78	Fct's da contribuição cruzada do IVL para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$ a tempo longo	122
4.79	Fct's dos componentes do IVL para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$ a tempo longo	122

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades Termodinâmicas e Moleculares para o CS ₂ e C ₆ H ₆	23
3.1	Parâmetros do potencial LJ da mistura líquida CS ₂ /C ₆ H ₆	35
3.2	Parâmetros de Simulação da mistura líquida CS ₂ /C ₆ H ₆	36
4.1	Propriedades termodinâmicas da mistura líquida CS ₂ /C ₆ H ₆ em kJ/mol	37
4.2	Separação da energia potencial nas contribuições LJ e QQ em kJ/mol para as misturas CS ₂ /C ₆ H ₆ e para os líquidos puros	38
4.3	Números de coordenação parciais e frações molares locais da mistura CS ₂ /C ₆ H ₆ e dos líquidos puros	42
4.4	Distâncias átomo-átomo em Å do par CS ₂ /C ₆ H ₆ para as duas configurações mais estáveis calculadas pelo método ab initio	44
4.5	Polarizabilidades anisotrópicas efetivas em Å ³ do espalhamento despolarizado Rayleigh e número de moléculas por volume em Å ⁻³ das misturas e dos líquidos puros	49
4.6	Polarizabilidades anisotrópicas efetivas em Å ³ do espalhamento despolarizado Raman e número de moléculas por volume em Å ⁻³ das misturas e dos líquidos puros	49
4.7	Parâmetro de correlação orientacional g ₂ das misturas e dos líquidos puros . . .	51
4.8	Valores de correlação a t = 0 em Å ⁶ do espalhamento despolarizado Rayleigh das misturas CS ₂ /C ₆ H ₆ e dos líquidos puros	52
4.9	Valores de correlação a t = 0 em Å ⁶ ·10 ³ do espalhamento despolarizado Raman do CS ₂ e C ₆ H ₆ nas misturas CS ₂ /C ₆ H ₆	53
4.10	Valores de correlação a t = 0 do espalhamento despolarizado Rayleigh em Å ⁶ da mistura CS ₂ /C ₆ H ₆ nas três frações molares de benzeno	54

4.11	Valores de correlação a $t = 0$ em $\text{Å}^6 \cdot 10^3$ do espalhamento despolarizado Raman dos componentes CS_2 e C_6H_6 nas três frações molares de benzeno	55
4.12	Tempos de correlação do espalhamento despolarizado Rayleigh em ps das contribuições orientacional e induzida por colisão das misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ e dos líquidos puros	84
4.13	Tempos de correlação do espalhamento despolarizado Raman em ps das contribuições orientacional e induzida por colisão do CS_2 e C_6H_6 nas misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ e nos líquidos puros	84
4.14	Momentos dipolares efetivos do infravermelho longínquo em unidades de 10^{-31}Cm das misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ e dos líquidos puros	104
4.15	Tempos de correlação do infravermelho longínquo em ps das misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ e dos líquidos puros	113
4.16	Valores a $t = 0$ das fct's do infravermelho longínquo em unidades de $10^{-62}\text{C}^2\text{m}^2$ das misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ e dos líquidos puros	114
4.17	Valores de correlação a $t = 0$ das fct's do infravermelho longínquo em unidades de $10^{-62}\text{C}^2\text{m}^2$ nas três frações molares de benzeno	115

Símbolos

N/V - densidade

x_B - fração molar do componente B

u_{ab} - energia potencial de interação entre o átomo a e o átomo b

u_{ij} - energia potencial de interação entre a molécula i e a molécula j

$\langle T \rangle$ - temperatura média

$\langle E_{cin} \rangle$ - energia cinética média

$\langle E_{tra} \rangle$ - energia translacional média

$\langle E_{rot} \rangle$ - energia rotacional média

$\langle E \rangle$ - energia total média

$\langle U \rangle$ - energia potencial total média

ΔH_{vap} - entalpia de vaporização

ΔH_{vap}^{exp} - entalpia de vaporização experimental

ΔH_{vap}^{id} - entalpia de vaporização ideal

ΔH_{mis} - entalpia de mistura

g_{CM} - função de distribuição radial de centro de massa

g_{AB} - função de distribuição radial átomo-átomo

X_{IJ} - fração molar local do componente I em torno do componente J

n_{IJ} - número de moléculas do componente I em torno da molécula do componente J

n_J - número total de moléculas em torno do componente J

X_S - soma das frações molares locais X_{II} e X_{JJ}

G - função de correlação angular

θ - ângulo formado entre os principais eixos de simetria das moléculas

Π - polarizabilidade coletiva

Π^M - polarizabilidade coletiva molecular

$\Delta\Pi$ - polarizabilidade coletiva induzida por interação

Π_2 - polarizabilidade coletiva anisotrópica

Π_0 - polarizabilidade coletiva isotrópica

Π_2^M - polarizabilidade coletiva molecular anisotrópica

$\Delta\Pi_2$ - contribuição anisotrópica ao tensor de polarizabilidade coletiva induzida por interação

$\Delta\Pi_2^{CI}$ - contribuição anisotrópica ao tensor de polarizabilidade coletiva induzida por colisão

Π_i - polarizabilidade da molécula i

$\Delta\Pi_{2,ij}$ - contribuição anisotrópica ao tensor de polarizabilidade coletiva induzida por interação na molécula i pela molécula j

Π^{IJ} - polarizabilidade coletiva do componente I devido ao componente J

$\Pi^{M,I}$ - polarizabilidade coletiva molecular do componente I

$\Delta\Pi^{IJ}$ - polarizabilidade coletiva induzida por interação do componente I devido ao componente J

$\Delta\Pi_2^{IJ}$ - contribuição anisotrópica ao tensor de polarizabilidade coletiva induzida por interação do componente I devido ao componente J

$\Delta\Pi_2^{CI,IJ}$ - contribuição anisotrópica ao tensor de polarizabilidade coletiva induzida por colisão do componente I devido ao componente J

$\acute{\mu}_{2,i}$ - polarizabilidade anisotrópica Raman da molécula i

$\acute{\mu}_{2,i}^M$ - polarizabilidade molecular anisotrópica Raman da molécula i

$\Delta\acute{\mu}_{2,i}$ - contribuição anisotrópica ao tensor de polarizabilidade induzida por interação Raman da molécula i

$\Delta\acute{\mu}_{2,i}^{CI}$ - contribuição anisotrópica ao tensor de polarizabilidade induzida por colisão Raman da molécula i

Q - variável orientacional coletiva

Q_i - variável orientacional da molécula i

\hat{u}_i - vetor unitário do eixo de simetria da molécula i

α_i - tensor da polarizabilidade da molécula i

α - polarizabilidade molecular isotrópica

γ - polarizabilidade molecular anisotrópica

γ_{eff} - anisotropia efetiva do estado líquido

g_2 - fator de correlação orientacional

g_{2IJ} - fator de correlação orientacional dos componentes I e J

$\hat{\alpha}_i$ - tensor da polarizabilidade molecular Raman

$\hat{\alpha}$ - polarizabilidade molecular isotrópica Raman

$\hat{\gamma}$ - polarizabilidade molecular anisotrópica Raman

γ_{eff} - anisotropia efetiva Raman do estado líquido

q_i - coordenada de vibração da molécula i

C_{RAY} - função de correlação temporal do espalhamento de luz despolarizado Rayleigh

$C_{RAY,OR}$ - função de correlação temporal da contribuição orientacional do espalhamento de luz despolarizado Rayleigh

$C_{RAY,CI}$ - função de correlação temporal da contribuição induzida por colisão do espalhamento de luz despolarizado Rayleigh

$C_{RAY,CR}$ - função de correlação temporal da contribuição cruzada do espalhamento de luz despolarizado Rayleigh

C_{RAY}^{IJKL} - função de correlação temporal do espalhamento de luz despolarizado Rayleigh dos componentes

$C_{RAY,OR}^{IJKL}$ - função de correlação temporal da contribuição orientacional do espalhamento de luz despolarizado Rayleigh dos componentes

$C_{RAY,CI}^{IJKL}$ - função de correlação temporal da contribuição induzida por colisão do espalhamento de luz despolarizado Rayleigh dos componentes

$C_{RAY,CR}^{IJKL}$ - função de correlação temporal da contribuição cruzada do espalhamento de luz despolarizado Rayleigh dos componentes

C_{RAM} - função de correlação temporal do espalhamento de luz despolarizado Raman

$C_{RAM,OR}$ - função de correlação temporal da contribuição orientacional do espalhamento de luz despolarizado Raman

$C_{RAM,CI}$ - função de correlação temporal da contribuição induzida por colisão do espalhamento de luz despolarizado Raman

$C_{RAM,CR}$ - função de correlação temporal da contribuição cruzada do espalhamento de luz despolarizado Raman

C_{RAM}^{IJKL} - função de correlação temporal do espalhamento de luz despolarizado Raman dos componentes

$C_{RAM,OR}^{IJIL}$ - função de correlação temporal da contribuição orientacional do espalhamento de luz

despolarizado Raman dos componentes

$C_{RAM,CI}^{IJIL}$ - função de correlação temporal da contribuição induzida por colisão do espalhamento de luz despolarizado Raman dos componentes

$C_{RAM,CR}^{IJIL}$ - função de correlação temporal da contribuição cruzada do espalhamento de luz despolarizado Raman dos componentes

\mathbf{M} - vetor momento dipolar coletivo

\mathbf{M}^I - vetor momento dipolar coletivo isotrópico

\mathbf{M}^A - vetor momento dipolar coletivo anisotrópico

μ_{ij} - vetor momento dipolar da molécula i induzido pela molécula j

\mathbf{Q}_j - tensor momento quadrupolar da molécula j

$Q_{o,j}$ - momento quadrupolar da molécula j

$CIVL$ - função de correlação temporal do infravermelho longínquo

$CIVL, II$ - função de correlação temporal da contribuição isotrópica do infravermelho longínquo

$CIVL, AA$ - função de correlação temporal da contribuição anisotrópica do infravermelho longínquo

$CIVL, IA$ - função de correlação temporal da contribuição cruzada do infravermelho longínquo

C_{IVL}^{IJKL} - função de correlação temporal do infravermelho longínquo dos componentes

$C_{IVL,II}^{IJKL}$ - função de correlação temporal da contribuição isotrópica do infravermelho longínquo dos componentes

$C_{IVL,AA}^{IJKL}$ - função de correlação temporal da contribuição anisotrópica do infravermelho longínquo dos componentes

$C_{IVL,IA}^{IJKL}$ - função de correlação temporal da contribuição cruzada do infravermelho longínquo dos componentes

\mathbf{T}_{ij}^2 - tensor da distância intermolecular de grau 2

\mathbf{T}_{ij}^3 - tensor da distância intermolecular de grau 3

Resumo

Propriedades de equilíbrio e espectroscópicas são determinadas para a mistura líquida $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ na temperatura de 298K e nas frações molares de benzeno iguais a 0,25, 0,50 e 0,75, usando simulação computacional por Dinâmica Molecular. As interações intermoleculares são descritas em relação a todos os átomos por um potencial Lennard-Jones (12/6), com as interações eletrostáticas representadas por quadrupolos pontuais, localizados nos centros de massa das moléculas. Um segundo potencial também é considerado, onde a distribuição de cargas na molécula é usada para descrever as interações eletrostáticas.

Dados termodinâmicos e propriedades estruturais, descritas através de funções de distribuição radial e de correlação angular, são calculados. Os resultados obtidos com os dois potenciais mostram boa concordância com os dados experimentais. A análise das frações molares locais e das energias internas indica que a mistura líquida $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ apresenta comportamento aproximadamente ideal. As funções de distribuição radial e de correlação angular evidenciam uma configuração preferencialmente paralela entre as moléculas de CS_2 e C_6H_6 a distâncias menores em relação à distância do máximo da função de distribuição, correspondente a primeira camada de coordenação. Nesta região, a configuração perpendicular é fracamente favorecida em relação às demais orientações.

Funções de correlação temporal da polarizabilidade coletiva e da polarizabilidade molecular, correspondentes aos espalhamentos Rayleigh e Raman, respectivamente, são calculadas a partir do modelo de interação dipolo induzido por dipolo de 1ª ordem. As funções de correlação são divididas nas contribuições orientacional, induzida por colisão e cruzada, e nas contribuições dos componentes. Propriedades de equilíbrio como anisotropia efetiva e intensidades integradas são determinadas para as misturas e líquidos puros. Os resultados indicam que a correlação orientacional entre as moléculas de CS_2 é a maior responsável pelos espectros Rayleigh e espectros Raman deste componente. A maior participação do benzeno ocorre no espalhamento Raman

com uma maior correlação na contribuição induzida por colisão. A separação na escala temporal entre a dinâmica reorientacional e induzida por colisão determinada na simulação é menor em relação ao experimento. Tempos de correlação da contribuição induzida por colisão são maiores nas misturas em relação aos líquidos puros no espalhamento Rayleigh, conforme o experimento, e estão relacionados a contribuições significativas das funções de correlação entre os componentes CS_2 e benzeno a tempo longo.

Funções de correlação temporal do momento dipolar coletivo são determinadas a partir do modelo dipolo induzido por quadrupolo e analisadas em termos de contribuições isotrópicas, anisotrópicas e cruzadas, como também de contribuições dos componentes. A relação entre estes termos é concordante com os parâmetros moleculares de anisotropia e quadrupolo dos componentes. Os resultados da simulação indicam absorvância de excesso para as misturas em uma ordem semelhante a do experimento. O tempo de correlação maior na mistura de fração molar de benzeno igual a 0,25, também encontrado no experimento, está relacionado à elevada contribuição a tempo longo da função de correlação entre dipolos induzidos em moléculas de CS_2 por moléculas de C_6H_6 .

Os espectros calculados na simulação e os espectros experimentais do espalhamento de luz despolarizado Rayleigh apresentam boa concordância, validando os modelos de potenciais de interação e de indução usados. No entanto, diferenças são encontradas no infravermelho longínquo. Modificações no modelo simplificado de indução são propostas.

Abstract

Equilibrium and spectroscopic properties for the binary liquid mixtures $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ at three mole fractions and a temperature of 298 K have been determined by molecular dynamics computer simulation. The intermolecular interactions are described by an all-atoms model in a (12/6) Lennard-Jones format representing electrostatic interactions by point quadrupoles localized on the molecular centers of mass. A second potential is constructed where electrostatic interactions are described by point charge distributions on the molecules.

Thermodynamic data and structural information in terms of radial distributions and angular correlations were calculated. The results are in accordance with experimental findings. The analysis of local molar fractions as well as the internal energies of the mixtures indicate that the liquid system $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ presents many features of an ideal binary mixture. From the radial and angular correlations between CS_2 and C_6H_6 molecules we concluded that first contact pairs prefer a parallel configuration and perpendicular arrangement is slightly favored within the first coordination shell.

Time correlation functions for collective and molecular polarizabilities corresponding to depolarized Rayleigh and Raman light scattering have been calculated from the first order dipole-induced-dipole mechanism. The correlation functions are broken down into orientational, collision-induced and cross contributions. A further division into contributions stemming from the components in the mixtures has been undertaken. Effective anisotropies and integrated intensities for the spectra of the pure liquids and mixtures were computed. The orientational correlation of CS_2 molecules is the largest contribution to the Rayleigh as well as the Raman spectra of this component. Collision-induced correlations for benzene molecules are more important in Raman light scattering. A time scale separation between orientational and collision-induced terms is smaller than indicated by experimental findings. In accordance with experimental observations, the collision-induced correlation times corresponding to Rayleigh

scattering in the mixtures are larger than in the pure liquids. The origin of the large correlation times is seen in higher amplitudes at long time in the correlation functions.

Time correlation functions for collective dipole moment are evaluated from the quadrupole-induced-dipole mechanism. These functions are analyzed in terms of isotropic and anisotropic induced dipoles and the cross correlation between the two. The contributions from the mixture's components were also determined. The relative importance of these terms in far infrared spectra are dependent on the anisotropy and quadrupole moment of the components. Computational results display excess values for the absorption in the mixtures, in reasonable accordance with the experiment. The most elevated correlation time appears at the molar fraction of 0.25 for benzene in the experimental and our computational studies. These behavior is related to induction effects on the CS₂ molecules by the benzene components producing significant amplitudes in the induced dipole time correlation functions at long time.

The good agreement between experimental and calculated depolarized Rayleigh spectra confirms the validity of both, potential models and first order dipole-induced-dipole mechanism. However, differences in experimental and computed far infrared spectra were found. Modifications in the possibly too simplified induction mechanism are proposed in order to improve the simulated absorption spectra.

Capítulo 1

Introdução

O estado líquido é essencialmente um sistema de muitas partículas, que não pode ser reduzido a um número menor de graus de liberdade, ao contrário do estado sólido e do estado gasoso que apresentam, respectivamente, elevada simetria e baixa densidade. O tratamento teórico com cálculos quânticos é inviável e a simulação computacional vem a ser a ferramenta indicada para descrever este sistema. Propriedades de equilíbrio e propriedades dinâmicas podem ser medidas através de um experimento computacional.

O arranjo das partículas em um líquido é um processo dinâmico, caracterizado por uma ordem a distâncias curtas. A média das posições e orientações relativas das partículas é expressa em termos de funções de distribuição radial (fdr's) e de correlação angular (fca's) e a dinâmica de relaxação da estrutura é estudada através de funções de correlação temporal (fct's), que também dependem das variáveis distância e orientação intermoleculares. Espectros de espalhamento de luz Rayleigh e Raman e de Infravermelho Longínquo (IVL) refletem a transformada de Fourier das fct's da polarizabilidade e do momento dipolar, respectivamente. Para moléculas não polares e anisotrópicas, a intensidade e distribuição espectral estão relacionadas a flutuações na polarizabilidade molecular e induzida, no caso do espalhamento, e no momento dipolar total induzido para o IVL. A contribuição ao espectro devido à indução também depende da simetria translacional e orientacional do arranjo molecular no líquido.

A flutuação na polarizabilidade induzida é expressa em termos do mecanismo de indução DID - dipolo induzido por dipolo.¹⁻⁷ A interação neste mecanismo é de n-corpos, descrita através das polarizabilidades moleculares isotrópicas e anisotrópicas e de termos de separação e orientação intermoleculares. A representação analítica é, portanto, inviável.

Na análise experimental dos espectros a região de altas frequências é atribuída ao mecanismo de indução por colisão, relacionado à separação intermolecular, e a região de baixas frequências ao movimento reorientacional, descrito por uma lorentziana.⁸ Um procedimento comum é ajustar o decaimento a alta frequência a uma curva na forma exponencial e o espectro orientacional é obtido por diferença desta curva do espectro total.⁹⁻¹⁴ Este procedimento, no entanto, baseia-se na separação na escala temporal entre movimento reorientacional e induzido por colisão.

Uma abordagem equivalente na simulação computacional por dinâmica molecular foi obtida por Frenkel e McTague¹ através do formalismo da projeção. A polarizabilidade induzida, determinada no mecanismo DID, é dada por um termo relacionado à orientação molecular e outro à contribuição induzida por colisão. Deste modo, estas duas contribuições podem ser avaliadas na simulação com a vantagem de uma descrição precisa da interação induzida de n-corpos. Além disso, a correlação entre orientação e separação intermoleculares pode ser avaliada, determinando a possibilidade de existir ou não separação destes eventos na escala temporal.^{2-7, 15-17} No caso de misturas, a simulação permite ainda calcular fct's das contribuições específicas dos componentes.¹⁸

A análise computacional do espalhamento de luz não é restrita ao formalismo da projeção. Contribuições relacionadas ao movimento puramente translacional e orientacional podem ser obtidas mediante separação conveniente da função de correlação total.¹⁹ Outro procedimento usual é avaliar as contribuições de n-corpos e o efeito de cancelamento que daí decorre.¹⁹⁻²¹

Os espectros no IVL de moléculas não polares são devidos exclusivamente ao mecanismo de indução. No caso de moléculas quadrupolares, o dipolo induzido por quadrupolo (DIQ) é o mecanismo comumente aceito. Na simulação computacional, a fct pode ser separada nas contribuições relacionadas a correlações de dipolos induzidos na mesma molécula e em moléculas diferentes,²²⁻²⁵ a correlações de dipolos induzidos isotropicos e anisotropicos,²⁶ dependendo do evento dinâmico a ser estudado ou de uma determinada propriedade espectral a ser analisada.

Sistemas de estudo relacionados a misturas compreendem perturbações no ambiente local com efeito sobre as propriedades sensíveis a orientação e separação intermoleculares. A adição de um segundo componente ao líquido pode causar modificações na composição e na simetria da estrutura local, determinando propriedades dinâmicas diferentes daquelas calculadas a partir

dos líquidos puros.

Estudos de espalhamento de luz de misturas de CS_2 ²⁷⁻²⁹ e de C_6H_6 ^{30,31} e mais recentemente de espectroscopia não linear³²⁻³⁶ são encontrados para estes líquidos na literatura. O tratamento computacional, no entanto, é restrito ao espalhamento de luz despolarizado de misturas CS_2/CCl_4 .¹⁸

O sistema $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ apresenta estudos de infravermelho longínquo³⁷⁻³⁹ e de espalhamento de luz despolarizado Rayleigh⁴⁰ que evidenciam a formação de agregados de tempo de vida curto, na ordem de 0,1 ps, atribuídos a um efeito de empacotamento das moléculas de benzeno e dissulfeto de carbono. Além destas abordagens experimentais, a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ representa um modelo de interações entre CS_2 e cadeias fenílicas, interações estas, sistematicamente relacionadas na literatura com a formação de complexos em polímeros⁴¹⁻⁴⁴ e em sistemas biológicos.⁴⁵⁻⁴⁸

Motivados pela extensa análise experimental de misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ e de sistemas relacionados, uma abordagem computacional para o estudo foi, então, proposta. Neste trabalho, misturas líquidas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ são investigadas através do cálculo computacional por DM das propriedades termodinâmicas e de funções de correlação radial e angular e de funções de correlação temporal do espalhamento de luz e do infravermelho longínquo.

O objetivo central do estudo consiste, então, na determinação de propriedades de equilíbrio e dinâmicas para o sistema $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ nas três frações molares de benzeno $x_B = 0, 25, 0, 50$ e $0, 75$, na temperatura ambiente, usando a simulação computacional por DM. Os seguintes propósitos são estabelecidos: 1 - Construção de um modelo de potencial para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ a partir dos modelos descritos na literatura para os líquidos puros. 2 - Determinação de propriedades termodinâmicas como entalpia de vaporização e de propriedades estruturais de equilíbrio como funções de distribuição radial e de correlação angular. 3 - Descrição da relaxação da estrutura através do cálculo de funções de correlação temporal do espalhamento de luz despolarizado Rayleigh e Raman e do IVL, e interpretação das fct's obtidas em termos de valores estáticos e velocidades de decaimento. 4 - Comparação dos resultados obtidos com dados experimentais a fim de avaliar o potencial de interação escolhido na descrição do sistema de estudo, como também os mecanismos de indução DID e DIQ.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 O Experimento Computacional

A simulação computacional possibilita estudar propriedades de sistemas de muitas partículas que são observáveis experimentais. Um típico experimento determina uma propriedade média, em relação ao número de partículas e ao tempo de medição. Um experimento computacional é construído em função do modo de obtenção das médias que se deseja calcular. No caso das simulações por método Monte Carlo, a média é uma média de ensemble. Quando a Dinâmica Molecular é usada, as propriedades do sistema são calculadas ao longo do tempo por integração numérica das equações de movimento de Newton e a média destas propriedades também é uma média temporal. Se o sistema for ergódico, ou seja, se o estado de equilíbrio for o mesmo, independente das condições iniciais, então as médias temporal (MD) e de ensemble (MC) são iguais.⁴⁹

2.2 A Trajetória no Espaço de Fase de Energia Constante

A evolução temporal de um sistema de N partículas interagentes em uma caixa é governada pelas leis de Newton, ou, equivalentemente, pela dinâmica Hamiltoniana. Este sistema apresenta $3N$ graus de liberdade e classicamente é especificado por $3N$ coordenadas de posição e $3N$ coordenadas de momento em um espaço de fase $6N$ dimensional. O estado do sistema é, portanto, descrito pelo conjunto de $6N$ variáveis independentes (p^N, q^N) e corresponde a um ponto no espaço de fase. A medida que o sistema evolui no tempo, a sequência de pontos descreve

uma trajetória neste espaço de fase. Se o Hamiltoniano independe do tempo, a energia é uma constante de movimento e todos os pontos do espaço de fase correspondem a uma superfície de energia constante.⁵⁰

No experimento de Dinâmica Molecular, a trajetória está relacionada a um tempo total de simulação, t_{obs} , dado por:

$$t_{obs} = n_{max}\Delta t \quad (2.1)$$

onde Δt e n_{max} representam, respectivamente, o intervalo de tempo e o número máximo de intervalos de tempo da simulação. Δt é característico do processo dinâmico a ser estudado e é o parâmetro inicialmente definido. n_{max} está relacionado a precisão das propriedades medidas.

O observável A no experimento computacional é uma média temporal dos valores de A calculados em cada ponto da trajetória:

$$A_{obs} = \langle A \rangle = \frac{1}{n_{max}} \sum_{t=1}^{n_{max}} A(t) \quad (2.2)$$

onde t representa o tempo, discretizado em intervalos de tamanho Δt .⁵¹

2.3 O Programa de Dinâmica Molecular

Um programa de DM pode ser dividido em 5 subrotinas principais^{49,51}

- Leitura das condições de simulação
- Inicialização do sistema
- Cálculo das forças
- Integração das equações de movimento
- Cálculo das propriedades dinâmicas e de equilíbrio

Nas condições de simulação estão especificados parâmetros termodinâmicos e da simulação como temperatura, T , número de moléculas, N , densidade, N/V , intervalo de tempo de integração, Δt , e número máximo de intervalos de tempo, n_{max} .

No início da simulação, são atribuídas posições e velocidades lineares a todas as N partículas do sistema. No caso de moléculas rígidas, também são atribuídas velocidades angulares e orientações. A orientação de cada molécula é relacionada às coordenadas do eixo de simetria escolhido. De um modo geral as N moléculas são distribuídas numa rede cúbica e, posteriormente, deslocadas aleatoriamente de suas posições iniciais. Velocidades lineares e angulares são aleatoriamente distribuídas em um dado intervalo, correspondendo à temperatura desejada. As orientações também são randomicamente distribuídas.

Considerando um potencial de interação u_{ab} , definido para o par de sítios de interação a e b , afastados de uma distância r_{ab} , a força sobre o átomo a , devido ao átomo b , corresponde a:

$$\mathbf{f}_{ab} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ab}} u_{ab}(r_{ab}) \quad (2.3)$$

No caso de um potencial Lennard-Jones:

$$\mathbf{f}_{ab} = \frac{24\epsilon_{ab}}{r_{ab}^2} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] \mathbf{r}_{ab} \quad (2.4)$$

onde ϵ_{ab} e σ_{ab} são os parâmetros do potencial de interação para o par a - b . Se o potencial inclui interações eletrostáticas, esta contribuição também deve ser computada no cálculo da força.

É necessário comentar que no cálculo do potencial de interação, e de todas as propriedades que dependem de distâncias intermoleculares, as condições de contorno são assumidas como periódicas, ou seja, a caixa de simulação é uma célula inserida numa rede de células virtuais, cada uma contendo imagens destas N moléculas, igualmente distribuídas. Isto garante que um sistema de reduzidas dimensões, mas periódico, seja capaz de reproduzir as propriedades de um sistema macroscópico, eliminando efeitos artificiais de superfície.

As propriedades que dependem da separação intermolecular, no entanto, não são calculadas sobre toda a extensão da rede, mas apenas até uma distância r_c , igual ou menor à metade do comprimento da caixa de simulação. Correções de longo alcance são introduzidas para reduzir o erro no cálculo do potencial:

$$U = U_{r_c} + \frac{N^2}{2V} \int_{r_c}^{\infty} u(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.5)$$

No primeiro termo, a energia potencial é calculada para distâncias intermoleculares menores do que o raio de corte r_c . A correção com o segundo termo é possível desde que $u(r)$ tenha um

rápido decaimento (mais curto do que r^{-3}), como é o caso de moléculas não polares, onde as interações de longo alcance não incluem dipolos ou cargas.

Uma vez que a força total sobre cada partícula foi calculada, a integração das equações de movimento determina as novas coordenadas de todas as N moléculas. Para tempos de integração usuais, de 1 a 5 fs, o algoritmo predictor-corrector apresenta bons resultados.⁵¹ Ambas as equações de movimento translacional e rotacional são numericamente integráveis com este algoritmo, mas apenas a primeira será discutida aqui, devido a maior simplicidade do cálculo.

Em uma expansão em série de Taylor da função da coordenada \mathbf{r}_o em relação ao tempo t , em torno da condição inicial, as derivadas sucessivas de \mathbf{r}_o são definidas como segue:

$$\mathbf{r}_1 = \delta t \frac{d\mathbf{r}_o}{dt} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{d^2\mathbf{r}_o}{dt^2} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{r}_3 = \frac{1}{6} \delta t^3 \frac{d^3\mathbf{r}_o}{dt^3} \quad (2.8)$$

O cálculo das derivadas no algoritmo predictor de quarta ordem é, na forma matricial, dado por:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r}_o^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_1^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_2^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_3^p(t + \delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_o(t) \\ \mathbf{r}_1(t) \\ \mathbf{r}_2(t) \\ \mathbf{r}_3(t) \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

As forças são calculadas com estas novas coordenadas, determinadas no algoritmo predictor. Para uma equação diferencial de segunda ordem, a correção é feita em \mathbf{r}_2 :

$$\Delta\mathbf{r} = \mathbf{r}_2^c - \mathbf{r}_2^p \quad (2.10)$$

onde \mathbf{r}_2^c é o valor obtido substituindo \mathbf{r}_o^p , calculado no predictor, na equação de movimento. Com a correção na aceleração e usando coeficientes correspondentes a ordem da equação, definidos como c_0, c_1, c_2 e c_3 , os valores corrigidos de derivadas são dados por:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r}_o^c(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_1^c(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_2^c(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_3^c(t + \delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_o^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_1^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_2^p(t + \delta t) \\ \mathbf{r}_3^p(t + \delta t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \Delta\mathbf{r} \quad (2.11)$$

No próximo intervalo de tempo de simulação, as derivadas são calculadas na equação 2.9, com os valores determinados no tempo anterior no algoritmo corrector. A força é calculada com a coordenada \mathbf{r}_o^p , a correção é feita conforme equação 2.10 e os novos valores de derivadas são calculados no algoritmo corrector, com a equação 2.11. A trajetória é construída no espaço de fases sempre com os valores corrigidos de posições e velocidades.

O cálculo das forças e da integração das equações é repetido até gerar uma trajetória correspondente ao tempo de simulação desejado. Durante a equilibração, a simulação é conduzida até que as propriedades do sistema como temperatura, pressão, energia potencial e energia total mantenham-se controladas. O controle na temperatura é feito através das correções nas velocidades lineares e angulares por um fator $(T/T(t))^{1/2}$, onde T é a temperatura desejada e $T(t)$ a temperatura em cada intervalo de tempo da simulação. Quando o sistema está equilibrado, as posições e velocidades passam a ser armazenadas e sobre a trajetória a partir deste ponto serão calculadas as propriedades mensuráveis do sistema.

2.4 Propriedades de Equilíbrio e Dinâmicas

2.4.1 Propriedades Termodinâmicas e de Estrutura

Uma propriedade observável em um experimento de Dinâmica Molecular é expressa em termos de posições e momentos das N partículas do sistema e é medida a cada t intervalos de tempo da trajetória gerada pela simulação. No caso da temperatura, uma definição conveniente faz uso do princípio de equipartição da energia cinética - um termo de energia cinética média igual a $k_B T/2$ por grau de liberdade.^{49,51}

$$\langle T \rangle = \frac{2}{3} \frac{\langle E_{cin} \rangle}{Nk_B} \quad (2.12)$$

Se o sistema for constituído de moléculas rígidas, velocidades angulares são incluídas no cálculo da temperatura. A energia cinética é, então, expressa como:

$$\langle E_{cin} \rangle = \langle E_{tra} \rangle + \langle E_{rot} \rangle \quad (2.13)$$

onde $\langle E_{tra} \rangle$ e $\langle E_{rot} \rangle$ correspondem, respectivamente, a energia translacional média e rotacional média.

A energia potencial média é dada como a média da energia de interação u_{ij} entre todos os pares possíveis de moléculas i e j .

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u_{ij} \right\rangle \quad (2.14)$$

Outra classe de propriedades são as funções que caracterizam a estrutura local do fluido. Funções de distribuição radial de centro de massa, $g_{CM}(r)$, referem-se à correlação na distância r em relação ao centro de massa entre as moléculas i e j :

$$g_{CM}(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.15)$$

onde N é o número de moléculas e N/V é a densidade em número de moléculas por unidade de volume. Qualquer desvio da unidade reflete a formação de um arranjo específico.

Se a investigação da estrutura também inclui a orientação intermolecular, uma alternativa é calcular funções de distribuição do tipo átomo-átomo:

$$g_{AB}(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{iAjB}) \right\rangle \quad (2.16)$$

onde $g_{AB}(r)$ mede a correlação na distância entre dois átomos A e B pertencentes a duas moléculas diferentes i e j .

O número destas funções depende da complexidade da molécula. Assim, por exemplo, CS_2 é descrito por 3 funções independentes - g_{CC} , g_{CS} e g_{SS} . Embora a interpretação destas funções geralmente seja difícil, o fator de estrutura pode ser determinado e comparado com dados experimentais de espalhamento de nêutrons e de raio X.

Uma outra possibilidade de avaliar a correlação orientacional é através do cálculo das funções $G(r, \theta)$:

$$G(r, \theta) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \delta(\theta - \theta_{ij}) \right\rangle \quad (2.17)$$

Esta função dá a correlação orientacional para um par de moléculas i e j cujos centros de massa estão a uma dada distância r e os principais eixos de simetria de cada molécula formam um ângulo θ entre si. A orientação preferencial entre as moléculas é mais facilmente visualizada a partir da análise do histograma de distância e ângulo que resulta do cálculo desta função.

2.4.2 Funções de Correlação Temporal

Outro tipo de propriedade medida a partir das trajetórias são as funções de correlação temporal. Uma propriedade A que depende das posições e momentos de todas as partículas no sistema varia com o tempo de modo semelhante a um ruído, ou ainda, A flutua em torno do valor médio $\langle A \rangle$. A correlação entre os valores de A distantes no tempo de um valor τ , medidos durante um tempo t , define a função de autocorrelação $C(\tau)$ para a variável A . Em um experimento de Dinâmica Molecular esta função é calculada a partir da expressão:

$$C(\tau) = \langle A(0)A(\tau) \rangle = \frac{1}{t_{max}} \sum_{t=1}^{t_{max}} A(t)A(t + \tau) \quad (2.18)$$

A função de correlação temporal, $C(\tau)$, é uma medida da semelhança entre dois sinais de ruído $A(t)$ e $A(t + \tau)$, ou ainda, da correlação destes sinais no tempo. Quando $\tau = 0$, estes dois sinais estão completamente em fase e $\langle A(0)A(0) \rangle$ é elevado e igual a $\langle A^2 \rangle$. A medida que τ aumenta a proximidade entre $A(t)$ e $A(t + \tau)$ diminui e $\langle A(0)A(\tau) \rangle$ decai até o valor de $\langle A \rangle^2$.⁸

O parâmetro que caracteriza a escala de tempo para o decaimento da função de correlação é definido como o tempo de correlação, τ_c :

$$\tau_c = \int_0^{\infty} d\tau \frac{\langle A(0)A(\tau) \rangle}{\langle A^2 \rangle} \quad (2.19)$$

A integral acima é possível quando $\langle A \rangle^2 = 0$, ou quando a função de correlação é expressa em termos de flutuação de A :

$$\tau_c = \int_0^{\infty} d\tau \frac{\langle \delta A(0)\delta A(\tau) \rangle}{\langle \delta A^2 \rangle} \quad (2.20)$$

desde que

$$\langle \delta A(0)\delta A(\tau) \rangle = \langle A(0)A(\tau) \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.21)$$

onde $\delta A(t)$ é o desvio do valor instantâneo de A de seu valor médio:

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle \quad (2.22)$$

As funções de correlação podem ser relacionadas por transformada inversa de Fourier, a densidades espectrais. Cita-se como exemplo o espalhamento de luz e o infravermelho:^{8,52}

$$C(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I_A(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega \quad (2.23)$$

No tempo $\tau = 0$, a propriedade de equilíbrio $\langle A(0)^2 \rangle$ corresponde à intensidade espectral integrada:

$$C(0) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I_A(\omega) d\omega \quad (2.24)$$

Segundo a Teoria da Resposta Linear,⁵³ o conhecimento das flutuações de uma propriedade dinâmica A de um sistema em equilíbrio, descreve a resposta deste sistema quando submetido a uma perturbação, como, por exemplo, a um campo elétrico fraco. O cálculo das flutuações na polarizabilidade e momento dipolar coletivos, responsáveis pelo mecanismo de interação luz-matéria do espalhamento e IV, respectivamente, é suficiente para descrever as propriedades espectrais do sistema. O perfil do espectro é determinado pela transformada de Fourier da função de correlação temporal:

$$I_A(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} C(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (2.25)$$

2.4.3 Espalhamento de Luz Despolarizado Rayleigh e Raman

Espalhamento de luz Rayleigh é relacionado por transformada de Fourier a função de correlação temporal das flutuações na polarizabilidade coletiva Π , que pode ser escrita em termos de um componente molecular Π^M e de um componente que resulta da contribuição do estado líquido $\Delta\Pi$:^{17, 21, 54-58}

$$\Pi = \Pi^M + \Delta\Pi \quad (2.26)$$

O componente molecular é a soma sobre todas as N moléculas do sistema da polarizabilidade molecular α_i :

$$\Pi^M = \sum_{i=1}^N \alpha_i \quad (2.27)$$

enquanto que $\Delta\Pi$ resulta das interações entre pares, tripletes, etc..., dependendo do modelo de indução considerado.

A polarizabilidade da molécula i pode ser separada em um componente tensorial de grau zero ($l=0$), ou também chamado componente escalar, e de grau 2 ($l=2$):

$$\alpha_i = \alpha \mathbf{1} + \frac{2}{3} \gamma \mathbf{Q}_i \quad (2.28)$$

onde α e γ são as polarizabilidades moleculares isotrópicas e anisotrópicas na fase gasosa. A variável orientacional \mathbf{Q} é um tensor de 2º grau sem o traço, que para a molécula i , de distribuição axial simétrica da densidade eletrônica, é expresso por:

$$\mathbf{Q}_i = \frac{3}{2} \hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_i - \frac{1}{2} \mathbf{1} \quad (2.29)$$

onde $\hat{\mathbf{u}}_i$ é o vetor unitário ao longo do eixo principal de simetria da molécula i . Substituindo 2.29 em 2.28, o tensor de polarizabilidade é reescrito como:

$$\alpha_i = \left(\alpha - \frac{\gamma}{3}\right) \mathbf{1} + \gamma \hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_i \quad (2.30)$$

A polarizabilidade coletiva $\mathbf{\Pi}$, pode então ser separada em um componente tensorial de grau zero e um de grau 2:

$$\mathbf{\Pi} = \Pi_o \mathbf{1} + \mathbf{\Pi}_2 \quad (2.31)$$

onde

$$\Pi_o = \frac{1}{3} Tr(\mathbf{\Pi}) \quad (2.32)$$

A relaxação de $\mathbf{\Pi}_2$ dá origem ao espectro de luz despolarizado Rayleigh, cuja fct é expressa por:

$$C_{RAY}(t) = \frac{1}{10N} \langle \mathbf{\Pi}_2(0) : \mathbf{\Pi}_2(t) \rangle \quad (2.33)$$

A polarizabilidade coletiva $\mathbf{\Pi}_2$ também pode ser dividida em um componente molecular e um componente induzido:

$$\mathbf{\Pi}_2 = \mathbf{\Pi}_2^M + \Delta \mathbf{\Pi}_2, \quad (2.34)$$

ou ainda,

$$\mathbf{\Pi}_2 = \frac{2}{3} \gamma \mathbf{Q} + \Delta \mathbf{\Pi}_2, \quad (2.35)$$

com

$$\mathbf{Q} = \sum_{i=1}^N \mathbf{Q}_i \quad (2.36)$$

Tanto moléculas isotrópicas como anisotrópicas apresentam espalhamento despolarizado Rayleigh, devido à polarizabilidade induzida $\Delta\Pi_2$ presente no estado líquido. As interações intermoleculares responsáveis por essa contribuição ao espectro são consideradas de natureza eletrostática.

O modelo de interação dipolo induzido por dipolo (DID) de 1^a ordem representa a abordagem convencional de interação entre moléculas polarizáveis.^{1,3-7,17,20,21} Neste modelo, o dipolo induzido em uma molécula resulta do campo elétrico \mathbf{E} da luz incidente e dos dipolos induzidos das $N-1$ moléculas vizinhas:

$$\boldsymbol{\mu}_i = \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \left(\mathbf{E} + \sum_{j \neq i}^N \mathbf{T}_{ij}^2 \cdot \boldsymbol{\mu}_j \right) \quad (2.37)$$

onde \mathbf{T}_{ij}^2 representa o tensor de grau 2, definido pela derivada segunda de r_{ij}^{-1} em relação a todos os componentes de \mathbf{r}_{ij} :

$$T_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left[3 \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}^2} - \delta_{\alpha\beta} \right], \quad (2.38)$$

onde α e β representam as coordenadas cartesianas. O mecanismo de indução das demais moléculas leva em consideração apenas o campo incidente \mathbf{E} e não o efeito do campo local das moléculas vizinhas e $\boldsymbol{\mu}_j$ é dado por:

$$\boldsymbol{\mu}_j = \boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{E} \quad (2.39)$$

Sendo o mecanismo de indução em primeira ordem:

$$\boldsymbol{\mu}_i = \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \left(\mathbf{E} + \sum_{j \neq i}^N \mathbf{T}_{ij}^2 \cdot \boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{E} \right) \quad (2.40)$$

$\boldsymbol{\mu}$ é linear em relação a \mathbf{E} e a polarizabilidade pode ser escrita como:

$$\boldsymbol{\Pi}_i = \boldsymbol{\alpha}_i + \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \sum_{j \neq i}^N \mathbf{T}_{ij}^2 \cdot \boldsymbol{\alpha}_j \quad (2.41)$$

O segundo termo da equação 2.41 representa a polarizabilidade induzida, considerando correção até primeira ordem. Esta aproximação é razoável para moléculas fracamente polarizáveis, mas falha para moléculas maiores como o CS₂.^{4,6} No entanto, o perfil do espectro reproduzido por este modelo é concordante com aquele reproduzido sendo consideradas todas as ordens no mecanismo de indução.^{5,17}

A polarizabilidade coletiva $\mathbf{\Pi}$ pode ser reescrita como:

$$\mathbf{\Pi} = \sum_{i=1}^N \alpha_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \alpha_i \cdot \mathbf{T}_{ij}^2 \cdot \alpha_j \quad (2.42)$$

Considerando o tensor de 2^o grau de ambos os termos, tem-se para $\mathbf{\Pi}_2$:

$$\mathbf{\Pi}_2 = \sum_{i=1}^N \frac{2}{3} \gamma \mathbf{Q}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (\alpha_i \cdot \mathbf{T}_{ij}^2 \cdot \alpha_j)_2 \quad (2.43)$$

onde o índice 2 denota tensor de segundo grau sem traço. De acordo com 2.34, o primeiro termo da equação 2.43 é o componente molecular da polarizabilidade anisotrópica $\mathbf{\Pi}_2$ e o segundo corresponde ao componente induzido $\Delta \mathbf{\Pi}_2$ que contém a contribuição do estado líquido ao espectro do espalhamento. Substituindo 2.30 na expressão acima, 4 diferentes termos são definidos:

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{\Pi}_{2,ij} = & (\alpha - \frac{\gamma}{3})_i (\alpha - \frac{\gamma}{3})_j \mathbf{T}_{ij}^2 + (\alpha - \frac{\gamma}{3})_i \gamma_j \mathbf{T}_{ij}^2 \cdot (\hat{\mathbf{u}}_j \hat{\mathbf{u}}_j) + (\alpha - \frac{\gamma}{3})_j \gamma_i (\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_i) \cdot \mathbf{T}_{ij}^2 + \\ & \gamma_i \gamma_j (\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_i) \cdot \mathbf{T}_{ij}^2 \cdot (\hat{\mathbf{u}}_j \hat{\mathbf{u}}_j) \end{aligned} \quad (2.44)$$

A orientação das moléculas i e j está presente nos três últimos termos através dos vetores unitários $\hat{\mathbf{u}}$. Somente o primeiro termo depende apenas da separação intermolecular. A fet relacionada a polarizabilidade induzida é, portanto, uma soma de termos de correlação entre orientação e translação intermoleculares e de um único termo puramente translacional.

O processo dinâmico associado ao perfil da linha espectral no espalhamento despolarizado consiste de uma lorentziana a baixas frequências, atribuída ao movimento reorientacional e uma exponencial a frequências mais elevadas, onde a relaxação se deve a separação intermolecular.⁹⁻¹⁴

A contribuição do estado líquido no movimento reorientacional está relacionada com a anisotropia efetiva.^{13,59} Se os vizinhos de uma molécula são simetricamente distribuídos ao seu redor, como no caso de uma molécula esférica, a contribuição reorientacional que resulta desta configuração é nula. Se, no entanto, a molécula é anisotrópica, a contribuição orientacional é associada ao que se denomina anisotropia efetiva. O efeito de cancelamento que ocorre entre os dipolos induzidos nas moléculas vizinhas é medido por esta grandeza. A flutuação do arranjo molecular em relação a uma posição média é denominada contribuição induzida por colisão. Em resumo, a análise dos espectros geralmente baseia-se no reconhecimento das contribuições orientacional e induzida por colisão. Esta divisão só é válida se existir separação

na escala temporal entre os dois processos e isto pode ser determinado através do cálculo destas contribuições por simulação computacional.

Segundo Frenkel e Tague,¹ a contribuição induzida por interação $\mathbf{\Pi}_2$ pode ser separada em um termo correlacionado com a variável orientacional coletiva \mathbf{Q} e em um termo correspondente à contribuição induzida por colisão $\Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI}$:

$$\Delta\mathbf{\Pi}_2 = \Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI} + \frac{\langle\Delta\mathbf{\Pi}_2 : \mathbf{Q}\rangle}{\langle\mathbf{Q} : \mathbf{Q}\rangle}\mathbf{Q} \quad (2.45)$$

O fator multiplicativo de \mathbf{Q} é uma média de equilíbrio e está relacionado à polarizabilidade anisotrópica efetiva γ_{eff} :

$$\gamma_{eff} = \gamma + \frac{3}{2} \frac{\langle\Delta\mathbf{\Pi}_2 : \mathbf{Q}\rangle}{\langle\mathbf{Q} : \mathbf{Q}\rangle} \quad (2.46)$$

A análise de γ_{eff} é útil para compreender o efeito da densidade sobre o processo dinâmico. Sistemas de densidade elevada podem corresponder a estruturas orientacionalmente mais ordenadas, de maior efeito de cancelamento entre os dipolos induzidos e, portanto, de menor anisotropia efetiva. Aplicando 2.45 e 2.46 em 2.35, a função de correlação temporal $C_{RAY}(t)$, descrita na equação 2.33, pode ser dividida em uma contribuição orientacional, induzida por colisão e uma contribuição de termo cruzado:

$$C_{RAY}(t) = C_{RAY,OR}(t) + C_{RAY,CI}(t) + C_{RAY,CR}(t) \quad (2.47)$$

onde as 3 funções particulares são dadas por:

$$C_{RAY,OR}(t) = \frac{2}{45N} \gamma_{eff}^2 \langle\mathbf{Q}(0) : \mathbf{Q}(t)\rangle \quad (2.48)$$

$$C_{RAY,CI}(t) = \frac{1}{10N} \langle\Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI}(0) : \Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI}(t)\rangle \quad (2.49)$$

$$C_{RAY,CR}(t) = \frac{1}{15N} \gamma_{eff} \left[\langle\mathbf{Q}(0) : \Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI}(t) + \Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI}(0) : \mathbf{Q}(t)\rangle \right] \quad (2.50)$$

A equação 2.48 descreve o espalhamento puramente orientacional, mas 'renormalizado' no estado líquido com γ_{eff} . A última equação é uma medida da interferência entre o espalhamento orientacional e induzido por colisão. No tempo $\tau = 0$, o termo cruzado é nulo, já que não existe correlação entre a variável orientacional e translacional. Se este termo for apreciável para tempos $\tau \neq 0$, o espectro experimental não pode ser separado na escala temporal em um evento

intermolecular de alta frequência - translacional, e em um de baixa frequência - orientacional. Moléculas pequenas e lineares correspondem a esta situação.^{1,60}

De acordo com 2.24 a intensidade integrada do espectro é proporcional a $C(0)$, que no espalhamento Rayleigh de líquidos puros, usando o formalismo da projeção, corresponde a

$$C_{RAY}(0) = \frac{1}{15}\gamma_{eff}^2 g_2 + \frac{1}{10N} \langle \Delta \Pi_2^{CI}(0) : \Delta \Pi_2^{CI}(0) \rangle \quad (2.51)$$

onde g_2 é o fator de correlação orientacional definido como:

$$g_2 = 1 + \frac{2}{3N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{Q}_i : \mathbf{Q}_j \rangle \quad (2.52)$$

Informações sobre a orientação molecular podem ser obtidas a partir dos valores de g_2 . Valores próximos de 1, indicam ausência de correlação angular entre as moléculas i e j . Valores maiores ou menores do que 1 representam uma tendência para uma orientação paralela ou perpendicular das moléculas vizinhas i e j , respectivamente.

Da análise do espectro experimental é possível determinar o produto $g_2 \gamma_{eff}^2$ para um líquido. A simulação permite calcular g_2 e γ_{eff} separadamente através das equações 2.52 e 2.46, o que não seria possível a partir de um único experimento.

Espectros de espalhamento de luz Raman resultam da dependência de Π_2 em relação à coordenada de vibração da molécula i , q_i , denotada por $\acute{n}_{2,i}$:¹

$$\acute{n}_{2,i} = \frac{\partial \Pi_2}{\partial q_i} \quad (2.53)$$

A polarizabilidade molecular $\acute{n}_{2,i}$ é calculada neste trabalho em relação ao modo de vibração simétrico ν_1 das moléculas CS_2 e C_6H_6 . O estiramento simétrico em torno dos eixos C_∞ e C_6 do CS_2 e C_6H_6 , respectivamente, mantém a simetria do tensor de polarizabilidade e equações análogas a 2.28 e 2.29 também podem ser usadas no espalhamento de luz Raman.

Deste modo, de acordo com a equação 2.34, a separação de $\acute{n}_{2,i}$ no componente molecular, $\acute{n}_{2,i}^M$ e no componente induzido $\Delta \acute{n}_{2,i}$ resulta em:

$$\acute{n}_{2,i} = \acute{n}_{2,i}^M + \Delta \acute{n}_{2,i} \quad (2.54)$$

e

$$\acute{n}_{2,i} = \frac{2}{3} \gamma \mathbf{Q}_i + \sum_{j \neq i}^N (\dot{\alpha}_i \cdot \mathbf{T}_{ij}^2 \cdot \alpha_j)_2 + (\alpha_j \cdot \mathbf{T}_{ij}^2 \cdot \dot{\alpha}_i)_2 \quad (2.55)$$

Os tensores de polarizabilidade Raman, $\hat{\alpha}_i$, são, então, definidos como na equação 2.28:

$$\hat{\alpha}_i = \hat{\alpha}\mathbf{1} + \frac{2}{3}\hat{\gamma}\mathbf{Q}_i \quad (2.56)$$

onde $\hat{\alpha}$ e $\hat{\gamma}$ representam os valores de polarizabilidades Raman isotrópicas e anisotrópicas na fase gasosa, respectivamente, para ν_1 .

A função de correlação temporal é construída assumindo-se que os modos vibracionais de diferentes moléculas não são correlacionados e o mecanismo de relaxação vibracional ocorre em uma escala de tempo maior em relação a relaxação translacional e rotacional.^{1,14,61} A função de correlação temporal para o espalhamento Raman é, então, representada por:

$$C_{RAM}(t) = \frac{1}{10N} \sum_{i=1}^N \langle \hat{\mathbf{n}}_{2,i}(0) : \hat{\mathbf{n}}_{2,i}(t) \rangle \langle q_i(t) q_i(t) \rangle \quad (2.57)$$

A primeira correlação em 2.57 é determinada neste trabalho, onde apenas as coordenadas translacionais e orientacionais moleculares estão presentes. O mesmo procedimento usado no espalhamento Rayleigh para obter a contribuição induzida por colisão e as contribuições orientacional e cruzada 'corrigidas' para o estado líquido é aplicado no espalhamento Raman. As equações correspondentes as fct's, como também a anisotropia efetiva são dadas a seguir:

$$C_{RAM,OR}(t) = \frac{2}{45N} \hat{\gamma}_{eff}^2 \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{Q}_i(0) : \mathbf{Q}_i(t) \rangle \quad (2.58)$$

$$C_{RAM,CI}(t) = \frac{1}{10N} \sum_{i=1}^N \langle \Delta \hat{\mathbf{n}}_{2,i}^{CI}(0) : \Delta \hat{\mathbf{n}}_{2,i}^{CI}(t) \rangle \quad (2.59)$$

$$C_{RAM,CR}(t) = \frac{1}{15N} \hat{\gamma}_{eff} \sum_{i=1}^N \left[\langle \mathbf{Q}_i(0) : \Delta \hat{\mathbf{n}}_{2,i}^{CI}(t) + \Delta \hat{\mathbf{n}}_{2,i}^{CI}(0) : \mathbf{Q}_i(t) \rangle \right] \quad (2.60)$$

$$\hat{\gamma}_{eff} = \hat{\gamma} + \frac{3}{2} \frac{\langle \Delta \hat{\mathbf{n}}_{2,i} : \mathbf{Q}_i \rangle}{\langle \mathbf{Q}_i : \mathbf{Q}_i \rangle} \quad (2.61)$$

No caso de misturas líquidas binárias, as equações de 2.26 a 2.29 podem ser reescritas explicitando a contribuição da molécula i do componente I e da molécula j do componente J a fct. A polarizabilidade $\mathbf{\Pi}$ da equação 2.26, pode ser dividida em 4 contribuições do tipo $\mathbf{\Pi}^{IJ}$:¹⁸

$$\mathbf{\Pi} = \sum_{I=A,B}^N \sum_{J=A,B}^N \mathbf{\Pi}^{IJ} \quad (2.62)$$

Assim $\mathbf{\Pi}^{IJ}$ indica a polarizabilidade do componente I devido ao componente J. A expressão de cada contribuição é dada por:

$$\mathbf{\Pi}^{IJ} = \Delta\mathbf{\Pi}^{IJ} + \mathbf{\Pi}^{M,I}\delta_{IJ} \quad (2.63)$$

$\mathbf{\Pi}^{M,I}$ é a polarizabilidade molecular e só é válida quando $I=J$. A expressão para esta variável é análoga a equação 2.27, apenas agora é particularizada a contribuição de cada componente, tanto para $\mathbf{\Pi}^{M,I}$, como para \mathbf{Q}^I :

$$\mathbf{\Pi}^{M,I} = \sum_{i=1}^{N_I} \alpha_i, \quad (2.64)$$

e

$$\mathbf{\Pi}^{M,I} = \alpha^I \mathbf{1} + \frac{2}{3} \gamma^I \mathbf{Q}^I, \quad (2.65)$$

com

$$\mathbf{Q}^I = \sum_{i=1}^{N_I} \frac{3}{2} \hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_i - \frac{1}{2} \mathbf{1} \quad (2.66)$$

A contribuição induzida por colisão $\Delta\mathbf{\Pi}_2$ é expressa por:

$$\Delta\mathbf{\Pi}_2^{IJ} = \Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI,IJ} + \frac{\langle \Delta\mathbf{\Pi}_2^{IJ} : \mathbf{Q}^I \rangle}{\langle \mathbf{Q}^I : \mathbf{Q}^I \rangle} \mathbf{Q}^I \delta_{IJ} \quad (2.67)$$

e a polarizabilidade efetiva γ_{eff}^I é agora definida para cada componente I da mistura:

$$\gamma_{eff}^I = \gamma^I + \frac{3}{2} \frac{\langle \Delta\mathbf{\Pi}_2^{II} : \mathbf{Q}^I \rangle}{\langle \mathbf{Q}^I : \mathbf{Q}^I \rangle} \quad (2.68)$$

As contribuições expressas em 2.48, 2.49 e 2.50 são agora redefinidas como:

$$C_{RAY,OR}^{IJKL}(t) = \frac{2}{45N} \gamma_{eff}^I \delta_{IJ} \gamma_{eff}^K \delta_{KL} \langle \mathbf{Q}^I(0) : \mathbf{Q}^K(t) \rangle \quad (2.69)$$

$$C_{RAY,CI}^{IJKL}(t) = \frac{1}{10N} \langle \Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI,IJ}(0) : \Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI,KL}(t) \rangle \quad (2.70)$$

$$C_{RAY,CR}^{IJKL}(t) = \frac{1}{15N} \gamma_{eff}^I \delta_{IJ} \langle \mathbf{Q}^I(0) : \Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI,KL}(t) \rangle + \frac{1}{15N} \gamma_{eff}^K \delta_{KL} \langle \Delta\mathbf{\Pi}_2^{CI,IJ}(0) : \mathbf{Q}^K(t) \rangle \quad (2.71)$$

e a função de correlação total apresenta 16 contribuições, dadas por $C_{RAY}^{IJKL}(t)$:

$$C_{RAY}^{IJKL}(t) = C_{RAY,OR}^{IJKL}(t) + C_{RAY,CI}^{IJKL}(t) + C_{RAY,CR}^{IJKL}(t) \quad (2.72)$$

Executando a função δ o número de funções de correlação orientacional é reduzido a 4. Também o número de fct's cruzadas reduz-se para 12.

As fct's também são simétricas no tempo, o que permite escrever, por exemplo:

$$C_{RAY,CI}^{IJKL}(t) = C_{RAY,CI}^{KLIJ}(t) \quad (2.73)$$

No espalhamento Raman, equações análogas a estas são obtidas para a contribuição dos componentes e anisotropia efetiva

$$C_{RAM,OR}^{IJIL}(t) = \frac{2}{45N} \gamma_{eff}^I{}^2 \delta_{IJ} \delta_{IL} \sum_{i=1}^{N_I} \langle \mathbf{Q}_i^I(0) : \mathbf{Q}_i^I(t) \rangle \quad (2.74)$$

$$C_{RAM,CI}^{IJIL}(t) = \frac{1}{10N} \sum_{i=1}^{N_I} \langle \Delta \hat{\Pi}_{2,i}^{CI,IJ}(0) : \Delta \hat{\Pi}_{2,i}^{CI,IL}(t) \rangle \quad (2.75)$$

$$C_{RAM,CR}^{IJIL}(t) = \frac{1}{15N} \gamma_{eff}^I \delta_{IJ} \sum_{i=1}^{N_I} [\langle \mathbf{Q}_i^I(0) : \Delta \hat{\Pi}_{2,i}^{CI,IL}(t) \rangle] + \frac{1}{15N} \gamma_{eff}^I \delta_{IL} \sum_{i=1}^{N_I} [\langle \Delta \hat{\Pi}_{2,i}^{CI,IJ}(0) : \mathbf{Q}_i^I(t) \rangle], \quad (2.76)$$

com

$$\gamma_{eff}^I = \gamma^I + \frac{3}{2} \frac{\langle \Delta \hat{\Pi}_{2,i}^{II} : \mathbf{Q}_i^I \rangle}{\langle \mathbf{Q}_i^I : \mathbf{Q}_i^I \rangle} \quad (2.77)$$

O número de funções de correlação orientacional, induzida por colisão e cruzada é reduzido a 1, 4 e 3 para cada componente I na mistura, de acordo com as funções δ das equações 2.74, 2.75 e 2.76. Das variáveis coletivas \mathbf{Q} e $\Delta \Pi_2^{CI}$ às variáveis moleculares \mathbf{Q}_i e $\hat{\Pi}_{2,i}^{CI}$ o resultado é a redução na correlação das polarizabilidades intermoleculares e, conseqüentemente, do número de fct's dos componentes nas misturas.

Os espectros do espalhamento Rayleigh e Raman são relacionados as fct's C_{RAY} e C_{RAM} de acordo com a equação 2.25.

2.4.4 Infravermelho Longínquo

No caso do IVL, a resposta ao campo elétrico nesta região de frequência, corresponde a flutuações no momento dipolar total, o qual é induzido em líquidos compostos por moléculas não polares. O mecanismo de indução mais simples para moléculas como CS_2 e benzeno corresponde a dipolo induzido por quadrupolo, DIQ:^{22, 24, 26}

$$\boldsymbol{\mu}_{ij} = -\frac{1}{3} \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{T}_{ij}^3 : \mathbf{Q}_j, \quad (2.78)$$

onde \mathbf{T}_{ij}^3 representa o tensor de grau 3 definido pela derivada terceira em relação a r_{ij}^{-1} com respeito a todos os componentes:

$$\mathbf{T}_{ij}^{\alpha\beta\gamma} = -\frac{3}{r_{ij}^4} \left[5 \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta r_{ij}^\gamma}{r_{ij}^3} - \frac{r_{ij}^\gamma}{r_{ij}} \delta_{\alpha\beta} - \frac{r_{ij}^\beta}{r_{ij}} \delta_{\alpha\gamma} - \frac{r_{ij}^\alpha}{r_{ij}} \delta_{\beta\gamma} \right] \quad (2.79)$$

e \mathbf{Q}_j é o tensor quadrupolo descrito como o produto de 2.29 por \mathbf{Q}_{oj} , o quadrupolo da molécula j . Substituindo 2.30 na expressão 2.78, dois termos são identificados no vetor momento dipolar $\boldsymbol{\mu}_{ij}$:

$$\boldsymbol{\mu}_{ij} = -\frac{1}{3} \left(\alpha - \frac{\gamma}{3} \right)_i \mathbf{1} \cdot \mathbf{T}_{ij}^3 : \mathbf{Q}_j - \frac{1}{3} \gamma (\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_i) \cdot \mathbf{T}_{ij}^3 : \mathbf{Q}_j, \quad (2.80)$$

O primeiro termo é representado por $\boldsymbol{\mu}_{ij}^{(i)}$ e corresponde ao momento dipolar induzido isotrópico da molécula i , ou seja, a separação entre as moléculas i e j e a orientação da molécula j determinam o vetor dipolar. $\boldsymbol{\mu}_{ij}^{(a)}$ representa o segundo termo e corresponde ao momento dipolar induzido anisotrópico, onde a orientação da molécula i também é incluída no cálculo do vetor.

A função de correlação temporal $CIVL(t)$ é dada pelo produto escalar dos momentos dipolares coletivos \mathbf{M} :

$$CIVL(t) = \frac{1}{N} \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle, \quad (2.81)$$

onde \mathbf{M} é expresso pela soma sobre todos os pares i e j :

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \boldsymbol{\mu}_{ij} \quad (2.82)$$

e os momentos coletivos anisotrópicos e isotrópicos definidos pelas equações a seguir:

$$\mathbf{M}^I = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \boldsymbol{\mu}_{ij}^{(i)} \quad (2.83)$$

$$\mathbf{M}^A = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \boldsymbol{\mu}_{ij}^{(a)} \quad (2.84)$$

Explicitando as contribuições isotrópicas, anisotrópicas e a correlação entre ambas, três fct's ficam, então, definidas:

$$CIVL, II(t) = \frac{1}{N} \langle \mathbf{M}^I(0) \cdot \mathbf{M}^I(t) \rangle \quad (2.85)$$

$$CIVL, AA(t) = \frac{1}{N} \langle \mathbf{M}^A(0) \cdot \mathbf{M}^A(t) \rangle \quad (2.86)$$

$$CIVL, IA(t) = \frac{1}{N} \left[\langle \mathbf{M}^I(0) \cdot \mathbf{M}^A(t) \rangle + \langle \mathbf{M}^A(0) \cdot \mathbf{M}^I(t) \rangle \right] \quad (2.87)$$

De modo análogo às equações 2.69, 2.70 e 2.71, as contribuições de cada componente da mistura são descritas nas fct's de acordo com as expressões:

$$C_{IVL,II}^{IJKL}(t) = \frac{1}{N} \left\langle \mathbf{M}^{I,II}(0) \cdot \mathbf{M}^{I,KL}(t) \right\rangle \quad (2.88)$$

$$C_{IVL,AA}^{IJKL}(t) = \frac{1}{N} \left\langle \mathbf{M}^{A,II}(0) \cdot \mathbf{M}^{A,KL}(t) \right\rangle \quad (2.89)$$

$$C_{IVL,IA}^{IJKL}(t) = \frac{1}{N} \left[\left\langle \mathbf{M}^{I,II}(0) \cdot \mathbf{M}^{A,KL}(t) \right\rangle + \left\langle \mathbf{M}^{A,KL}(0) \cdot \mathbf{M}^{I,II}(t) \right\rangle \right] \quad (2.90)$$

De acordo com as equações 2.38 e 2.79, a dependência mais curta na distância intermolecular no IVL caracteriza uma análise mais sensível aos eventos dinâmicos no líquido em relação ao espalhamento de luz. A avaliação conjunta das duas técnicas permite descrever com mais detalhes o ambiente dinâmico local.

O coeficiente de absorção no IVL é relacionado à função de correlação temporal do momento dipolar coletivo de acordo com:⁶²

$$\alpha(\omega) = \frac{2[n^2 + 2]^2 \omega \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T}\right)}{27n\epsilon_0 V c \hbar} \int_0^\infty C_{IVL} \cos\omega t \, dt, \quad (2.91)$$

onde n é o índice de refração, considerado independente da frequência, V é o volume da amostra e as outras variáveis relacionadas aos significados usuais.

2.5 O Sistema CS₂/C₆H₆

2.5.1 Propriedades Moleculares e Termodinâmicas

A dinâmica da estrutura local dos líquidos CS₂ e C₆H₆ pode ser investigada através de estudos de espalhamento despolarizado Rayleigh e Raman e de IVL. A tabela 2.1 lista as propriedades termodinâmicas e moleculares destas espécies. Os eventos dinâmicos dependem de propriedades como polarizabilidades, momentos quadrupolares, momentos de inércia, viscosidade e anisotropia de forma, sendo esta última definida como a razão comprimento/largura da molécula. É objeto de interesse o modo como cada um destes parâmetros afeta a intensidade e forma dos espectros.

Os modos rotacionais correspondentes aos eixos x e y são ativos no espalhamento de luz das duas espécies e são degenerados. O valor mais elevado de I_x para o CS₂ está relacionado com a frequência libracional mais baixa desta molécula em relação ao benzeno.⁶⁴

Tabela 2.1: Propriedades Termodinâmicas e Moleculares para o CS₂ e C₆H₆

Propriedade	CS ₂	C ₆ H ₆	Propriedade	CS ₂	C ₆ H ₆
M ⁶³ (g/mol)	76,14	78,11	Σ ⁶⁴	1,86	2,05
T _{eb} ⁶³ (°C)	46	80,0	d _{CS} ⁶⁵ Å	1,57	-
T _f ⁶³ (°C)	-111,5	5,5	d _{CC} ⁵ Å	-	1,395
η ⁶³ (cP)	0,352	0,604	d _{CH} ⁵ Å	-	1,08
ρ ³⁷ (g/cm ³)	1,257	0,879	α ⁶⁶ (Å ³)	8,95	10,60
V ³⁷ (cm ³ /mol)	60,57	88,87	γ ⁶⁶ (Å ³)	10,05	-5,82
I _x (10 ⁻⁴⁵ kg/m ²)	2,61	1,51	α̇ ^{67,68} (Å ³)	0,134	0,246
I _y (10 ⁻⁴⁵ kg/m ²)	2,61	1,51	γ̇ ^{67,68} (Å ³)	0,242	-0,163
I _z (10 ⁻⁴⁵ kg/m ²)	0	3,02	Q ^{65,69} (10 ⁻⁴⁰ Cm ²)	+9,3	-24
n ³⁷	1,623	1,497	Grupo de simetria	D _{∞h}	D _{6h}

M: massa molar, T_{eb}: temperatura de ebulição, T_f: temperatura de fusão, η: viscosidade, ρ: densidade, V: volume molar, I_x, I_y e I_z: momentos de inércia ao longo dos eixos x, y e z, sendo que o eixo z corresponde aos eixos de simetria C_∞ e C₆ do CS₂ e C₆H₆, respectivamente, Σ: anisotropia de forma, d: distância interatômica, α: polarizabilidade isotrópica, γ: polarizabilidade anisotrópica, α̇: derivada da polarizabilidade isotrópica em relação ao modo de vibração simétrico ν₁, γ̇: derivada da polarizabilidade anisotrópica em relação ao modo de vibração simétrico ν₁, Q: momento quadrupolar, n: índice de refração

A polarizabilidade está relacionada com o deslocamento de cargas na molécula na presença de um campo elétrico ou de uma vizinhança molecular. A dimensão é Å³, unidade de volume, uma vez que, quanto maior a molécula, mais fracamente atraídos estão os elétrons mais externos e mais polarizável é a molécula. No sistema de eixos de simetria molecular são três os componentes da polarizabilidade: α_{xx}, α_{yy} e α_{zz}. No caso de moléculas com distribuição axial simétrica da densidade eletrônica, como o CS₂ e o C₆H₆, existem apenas dois componentes independentes: α_{xx} e α_{zz}, pois α_{xx} = α_{yy}. A polarizabilidade isotrópica é o traço do tensor de polarizabilidade:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.92)$$

e γ é uma medida da anisotropia molecular, uma vez que é zero para moléculas esféricas:

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2] \quad (2.93)$$

Ambas as espécies apresentam comparável polarizabilidade isotrópica, e ambas apresentam anisotropia ótica. A polarizabilidade anisotrópica do CS_2 é maior em relação a isotrópica, o mesmo ocorrendo com as derivadas das polarizabilidades. O oposto se verifica com o benzeno. São as polarizabilidades isotrópica e derivada as propriedades moleculares de maior valor. A intensidade da contribuição orientacional dos espectros Rayleigh e Raman dependem destas propriedades corrigidas para o estado líquido, conforme mostram as equações 2.69 e 2.74. Também a intensidade no IVL depende das polarizabilidades moleculares isotrópicas e anisotrópicas, como também do momento quadrupolar, como mostra a equação 2.80.

O momento quadrupolar é um tensor sem o traço, definido como:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i q_i (3r_{i\alpha}r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}), \quad (2.94)$$

onde α e β representam as coordenadas cartesianas. Em particular:

$$Q_{zz} = \frac{1}{2} \sum_i q_i (3z_i^2 - r_i^2) \quad (2.95)$$

No sistema de eixos de simetria da molécula, apenas dois componentes são independentes: Q_{xx} e Q_{yy} . Q_{zz} é fixo e igual a $-(Q_{xx} + Q_{yy})$. Para moléculas como o CS_2 e o C_6H_6 , as direções x e y são equivalentes, de modo que, apenas o componente cartesiano Q_{zz} é independente e é o quadrupolo Q da molécula na tabela 2.1.

Em função das distâncias interatômicas e das cargas dos átomos, o maior quadrupolo corresponde a molécula de benzeno e esta propriedade tem efeito significativo nos valores das fct's no IVL, como será visto na seção 4.4.

2.5.2 Espalhamento de Luz e Infravermelho Longínquo

Espectros experimentais de espalhamento de luz despolarizado Rayleigh e Raman dos líquidos CS_2 e C_6H_6 apresentam uma curva na forma de uma lorentziana centrada a frequência $\nu = 0$, de algumas dezenas de cm^{-1} de largura, superposta a uma curva geralmente aproximada a uma exponencial, que compreende regiões de mais alta frequência.^{9-14,31,70-73} Na figura 2.1, a intensidade total do espectro despolarizado Rayleigh do CS_2 é a soma da contribuição orientacional, atribuída a região central e da contribuição induzida, correspondente à região de mais alta frequência do espectro. A partir desta separação, propriedades como anisotropia efetiva e parâmetros de correlação angular tem sido determinados para estes líquidos.^{13,14,73}

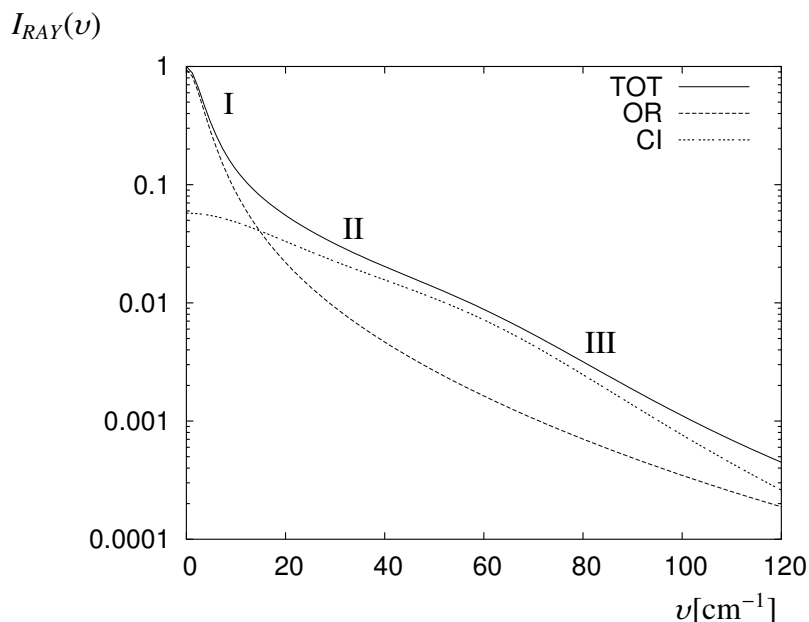


Figura 2.1: Espectro experimental do espalhamento despolarizado Rayleigh e contribuições orientacional e induzida por colisão em escala semilogarítmica do CS_2 .⁴⁰

O mecanismo relacionado à contribuição induzida por colisão foi estudado por espalhamento Rayleigh e Raman para o CS_2 líquido sob diversas condições de temperatura e densidade.^{74,75} 4 regiões são definidas no espectro. As regiões I-III estão indicadas na figura 2.1. A região I apresenta um alargamento na faixa de frequência quando a temperatura aumenta e um estreitamento quando a densidade aumenta, como é esperado para um movimento rotacional. As regiões II ($35\text{-}55\text{ cm}^{-1}$), III ($85\text{-}115\text{ cm}^{-1}$) e IV ($155\text{-}215\text{ cm}^{-1}$), correspondentes ao espalhamento induzido por colisão, apresentam comportamentos característicos com a temperatura e densidade. Enquanto a região II tem uma variação pronunciada com a densidade, mas praticamente não é alterada com a temperatura, as regiões III e IV apresentam comportamento semelhante, ambas variando moderadamente com a a temperatura e densidade. A dinâmica orientacional e induzida por colisão para o espalhamento Raman apresentam o mesmo perfil. As regiões I-III também são identificadas no trabalho teórico de Madden e Cox,⁶⁷ onde a região I corresponde à dinâmica reorientacional, e as regiões II e III ao movimento induzido por colisão, de acordo com o mecanismo DID. Baseado no trabalho de Madden e Cox, a região II é atribuída ao movimento oscilatório das moléculas em relação as posições que ocupam e a região III ao movimento translacional livre. A região IV, por apresentar menor velocidade de decaimento em relação a III, corresponde ao mecanismo de indução do tipo dipolo induzido por quadrupolo, com uma região de interação mais curta em relação ao mecanismo DID.

A dinâmica molecular correspondente ao espalhamento induzido por colisão tem sido extensivamente estudada nos métodos espectroscópicos de ótica não linear, tanto no domínio temporal⁷⁶⁻⁸⁵ como no domínio da frequência.^{64,86} São observados no espectro um movimento reorientacional coletivo a baixas frequências e vibrações intermoleculares na região de altas frequências, onde estão presentes tanto a dinâmica translacional como rotacional.

A partir do mecanismo de indução DID, as interações intermoleculares tem sido descritas por simulações computacionais tanto para espectros de luz despolarizado Rayleigh e Raman^{3-7,19,87,88} como para experimentos de ótica não linear.^{16,89}

Simulações computacionais para o CS₂ líquido, usando o formalismo da projeção de Π_2 na variável orientacional coletiva \mathbf{Q} , mostraram diferenças na velocidade de decaimento para as contribuições orientacional e induzida por colisão, principalmente a temperaturas mais baixas.³⁻⁷ A inclusão de todas as ordens no mecanismo DID resultou em uma anisotropia mais próxima ao valor experimental e a uma modificação na importância relativa dos componentes induzido por colisão e orientacional. O perfil do espectro, no entanto, foi praticamente o mesmo para o modelo exato e o aproximado a 1^a ordem.⁴⁻⁷

Stassen e Steele¹⁹ avaliaram a dinâmica molecular do CS₂ sem aplicar o formalismo da projeção. As contribuições coletivas orientacional, induzida e cruzada foram separadas nos termos correspondentes às distâncias e orientações intermoleculares. As fct's coletivas resultantes foram divididas nas contribuições de 2,3 e 4 corpos. Com este tratamento, o comportamento de fct's puramente translacional e orientacional pode ser avaliado. Os resultados indicaram que não existe separação na escala temporal entre a dinâmica orientacional e translacional. No caso da contribuição cruzada, a maior correlação ocorre entre o termo translacional da polarizabilidade anisotrópica induzida e a variável orientacional coletiva. Também a relaxação mais rápida do componente induzido em relação ao orientacional se deve mais ao efeito de cancelamento que ocorre entre as fct's induzidas de n-corpos do que a velocidade de decaimento das mesmas. A fct induzida puramente translacional tem um decaimento comparável à contribuição orientacional coletiva, enquanto que a fct translacional de 3 corpos tem um decaimento consideravelmente mais lento.

As simulações de Geiger e Ladanyi para experimentos de ótica não linear com o CS₂¹⁶ indicaram que os termos cruzados dominam a intensidade espectral, resultando em uma complexa correlação entre movimentos translacional e rotacional intermoleculares.

Kiyohara e colaboradores⁸⁹ modificaram o formalismo da projeção desenvolvido por Frenkel e Tague¹ ao introduzir dependência temporal na projeção de $\Delta\Pi_2$ em \mathbf{Q} . Com este tratamento mostraram que a contribuição orientacional é maior em relação aquela determinada por Ladanyi.¹⁶ Os resultados computacionais também mostraram divergência em relação ao modelo teórico semiempírico aplicado. Enquanto a região de frequência intermediária é atribuída ao movimento induzido por colisão, os cálculos indicaram o movimento reorientacional como sendo responsável.

Espectros no IVL de moléculas não polares como CS_2 e C_6H_6 são devidos exclusivamente a dipolos induzidos. Estudos de simulação por DM do benzeno líquido^{25,90} e do CS_2 ^{22,24,26} descrevem a indução pelo mecanismo DIQ. No caso do benzeno, Guillot e colaboradores,²⁵ mostraram resultados melhores com o espectro ao considerar distribuição de cargas no mecanismo de indução, concordante com o valor do quadrupolo molecular. Baseado na separação da fct total em um termo de correlação entre moléculas iguais e em um de moléculas diferentes, constataram que um forte efeito de cancelamento ocorre entre essas contribuições. A função de correlação total corresponde a somente 19% da fct de molécula iguais e decai bem mais rápido do que as contribuições.

Fujita e Ikawa⁹⁰ mostraram que o decréscimo no momento dipolar efetivo experimental encontrado para o benzeno resulta de um maior efeito de cancelamento entre as contribuições de 2,3 e 4 corpos da fct do momento dipolar total.

A divisão da fct total nos termos de correlação entre moléculas iguais e entre moléculas distintas também foi usada na simulação de CS_2 por Dorfmueller e colaboradores.^{22,24} Flutuações no ambiente anisotrópico foram avaliadas a partir das contribuições de dipolos induzidos paralelos e perpendiculares ao eixo molecular no termo de correlação entre moléculas iguais. Também a separação nos componentes de 2,3 e 4 corpos identificaram um forte efeito de cancelamento tanto no decaimento como no valor de equilíbrio da fct do momento dipolar total.²⁴ Stassen e Steele²⁶ consideraram as contribuições de dipolos induzidos isotrópicos e anisotrópicos à fct total, mencionados na seção 2.4.2. Também contribuições de 2,3 e 4 corpos foram analisadas. Os resultados indicaram um efeito de cancelamento quase perfeito entre as fct's de 2 e 3 corpos a tempos longos, diferentemente do efeito de cancelamento de 1:-2:1, referente a 2,3 e 4 corpos encontrado no espalhamento de luz.

A alteração na estrutura local com a adição de um novo componente, é mais uma ferramenta

para elucidar a dinâmica molecular nos líquidos. Misturas de componentes anisotrópicos em solventes isotrópicos^{27,28,32,33,35,36,91-95}, ou de ambos componentes anisotrópicos^{34,96,97} configuram modificações nos perfis dos espectros que levam a uma compreensão maior das variáveis associadas a dinâmica molecular.

Estudos anteriores de espalhamento de luz de misturas de CS₂ em CCl₄^{91,92} evidenciaram uma dinâmica reorientacional concordante com o modelo de Debye-Stokes-Einstein (DSE) a concentrações mais baixas de CS₂. O desvio do modelo a concentrações mais elevadas foi explicado em termos de correlação angular entre as moléculas de CS₂. O mecanismo da dinâmica induzida por colisão e a relação com a estrutura local foi abordado por Strehle e colaboradores²⁷ no espalhamento despolarizado Rayleigh. Variando a densidade e temperatura foram identificadas 2 regiões no espectro de frequências de comportamento semelhante as regiões II e III determinadas por Hegemann e colaboradores.⁷⁴ O efeito da estrutura local sobre as propriedades de equilíbrio também foi avaliado através do comportamento da anisotropia efetiva e sua derivada com a composição da mistura.²⁸ Os resultados indicaram que a anisotropia do meio é ampliada com a concentração da espécie isotrópica CCl₄.

Stassen e Dorfmueller,¹⁸ usando simulação por dinâmica molecular de misturas CS₂/CCl₄, mostraram que a anisotropia efetiva apresenta uma relação linear com a composição da mistura. À diluição infinita, o valor é aproximadamente igual aquele obtido da fase gasosa. É observado no espectro uma contribuição orientacional de 225% da contribuição total na região de baixas frequências, que é fortemente cancelado por um termo cruzado negativo. Como resultado, o perfil do espectro a baixas frequências é mais próximo à contribuição induzida por colisão, que representa 70 % da intensidade total. O ajuste a uma lorentziana a baixas frequências não é, portanto, justificado.

A diluição de CS₂ em solventes isotrópicos é recentemente estudada por espectroscopia não linear.^{32,33,35,36} Também é evidente a relação da dinâmica reorientacional com a viscosidade do meio. A influência das interações intermoleculares na região de frequências altas e intermediárias é manifestada através da modificação na simetria e no potencial de interação local com a presença de uma espécie 'neutra'. O movimento libracional é determinado pelos detalhes do ambiente microscópico e não mostra correlação com a viscosidade do meio.

Bauer e colaboradores⁹⁶ usaram espalhamento de luz despolarizado para testar a existência de complexos benzeno/hexafluorobenzeno e benzeno/mesitileno em solventes isotrópicos. O

perfil do espectro não evidenciou a presença de uma terceira lorentziana, que seria atribuída a um complexo de tempo de vida longo. Os tempos de relaxação das duas lorentzianas usadas para representar o espectro a diferentes composições do meio não evidenciaram qualquer possibilidade de existir um componente de maior tempo de relaxação em relação aos monômeros. Os tempos de reorientação individuais maiores para misturas benzeno/hexafluorbenzeno/solvente em relação aos sistemas hexafluorbenzeno/solvente e benzeno/solvente se deve a intensa correlação angular entre as espécies anisotrópicas. O movimento reorientacional de um complexo implicaria em um maior deslocamento das moléculas de solvente e o tempo de orientação seria fortemente dependente da viscosidade, o que não ocorre. Os tempos de relaxação individuais para as misturas e componentes nos solventes isotrópicos apresentaram o mesmo comportamento com a viscosidade.

Dayan e colaboradores⁹⁷ através de espalhamento despolarizado Rayleigh também confirmam a idéia de intensas correlações entre as moléculas de C_6H_6 e C_6F_6 . Neste estudo o 2^o momento espectral normalizado em relação ao momento de ordem zero, R, foi determinado a diferentes temperaturas para os líquidos puros e misturas. Uma mudança abrupta na razão R com a temperatura foi encontrada para os líquidos puros mas não para a mistura. Considerando as interações intermoleculares presentes em R, este comportamento está associado a uma alteração na estrutura local dos líquidos puros que não ocorre na mistura devido a elevada correlação entre as moléculas e que mantém a estrutura local estável e praticamente inalterada na região de temperatura investigada.

A significativa interação entre as moléculas C_6H_6 - C_6F_6 também foi encontrada por Nee-lakandan e colaboradores.³⁴ Desvios da linearidade na intensidade e nos tempos de correlação com a composição do meio, tanto na dinâmica rotacional como na libracional, evidenciam a forte correlação intermolecular presente na mistura.

Para misturas CS_2/C_6H_6 , que representam o objeto de investigação deste trabalho, são conhecidos resultados experimentais de espalhamento despolarizado Rayleigh⁴⁰ e de infravermelho longínquo.³⁷⁻³⁹ No espalhamento de luz, a contribuição orientacional é devido principalmente ao CS_2 , de maior anisotropia ótica em relação ao benzeno. Os tempos de relaxação orientacional variam gradualmente com a concentração de benzeno, no entanto, os tempos de relaxação induzidos são maiores para as misturas do que para os líquidos puros, sugerindo a existência de fortes interações intermoleculares ou de 'agregados transientes', em concordância com os

resultados obtidos no infravermelho.

Espectros de absorção, como também valores de intensidades integradas e momentos dipolares efetivos apresentam excesso em relação aos líquidos puros.³⁷ A contribuição de excesso é restrita a frequências entre 5 e 60 cm^{-1} , o que corresponde a uma faixa temporal acima de 0,1 ps, ou seja, inclui praticamente todo o decaimento da função de correlação temporal. A mistura de composição $x_B = 0,25$ é aquela que apresenta mais lento decaimento em relação as demais misturas e líquidos puros. Baseado nestes dados, foi sugerido que nesta faixa de concentração ocorre um rearranjo da estrutura local, levando à formação de agregados transientes. Um estudo subsequente a este foi realizado com experimentos de IVL a concentrações menores de $x_B = 0,25$.³⁸ Ambos os valores de intensidades integradas e dipolos efetivos mostraram irregularidades entre $x_B = 0,1$ e $x_B = 0,2$, evidenciando a formação de agregados de maior número de moléculas de CS_2 .

Com o objetivo de investigar a origem dos agregados, uma variedade de espectros de IVL foram obtidos para diferentes misturas binárias, consistindo de líquidos de formas moleculares lineares, esféricas e planares e de diferentes momentos multipolares.³⁹ Dois fatores foram considerados para a absorção de excesso das misturas: a- o momento dipolar elevado pode ser induzido por um campo elétrico intenso, dependendo do momento multipolar das moléculas, e b- um ambiente menos simétrico e de menor efeito de cancelamento pode ocorrer, dependendo da orientação e forma das moléculas. Os máximos de absorção para as misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ correspondem a frequências mais elevadas em relação a sistemas como $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{F}_6$ e, portanto, mais sensíveis a detalhes do arranjo das moléculas vizinhas. Máximos de absorção a frequências mais baixas estariam relacionados a intensidades de longo alcance e, determinados, portanto, por interações eletrostáticas. Deste modo, efeitos de empacotamento foram considerados os responsáveis pela formação de agregados de curto tempo de vida, na ordem de 0,1 ps, nas misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$, sendo a configuração molecular mais favorável aquela correspondente a $x_B = 0,25$.

Capítulo 3

Métodos

3.1 Modelo de Interação

Vários modelos de potenciais de interação intermoleculares são descritos na literatura para o CS_2 e C_6H_6 puros.^{65,98-105} No caso do CS_2 , o potencial de Tildesley e Madden (TM),⁹⁸ construído a partir de um potencial Lennard-Jones de três centros, reproduz muito bem as propriedades termodinâmicas e espectrais do líquido puro,^{3-7,19,24,26} como também de misturas líquidas de CS_2 e CCl_4 .^{106,107} Uma modificação no potencial de TM foi introduzida por Geiger e Ladanyi (GL)⁵ ao adicionar um termo de Coulomb ao potencial Lennard-Jones (LJ). Os espectros obtidos reproduziram essencialmente o mesmo comportamento, independente da inclusão de interações eletrostáticas.

Propriedades estruturais e dinâmicas do benzeno líquido tem sido avaliadas por funções potenciais com 6¹⁰⁸⁻¹¹¹ e 12^{65,99-102} centros de interação. Apesar do primeiro reproduzir as propriedades termodinâmicas experimentais do benzeno, é inferior ao modelo de 12 centros na descrição da estrutura do líquido. A adição dos 6 centros correspondentes aos átomos de hidrogênio resulta em potenciais superiores para a representação do benzeno. Correspondem a esta categoria os potenciais de Karlstrom e colaboradores,⁹⁹ Jorgensen e Severance (JS)⁶⁵ e Williams.¹¹²

O formato LJ para o benzeno é o potencial mais indicado para tratar as misturas, uma vez que as interações CS_2 - CS_2 são descritas por um potencial deste tipo. Parâmetros LJ baseado no modelo de Karlstrom foram determinados por Linse a partir de cálculos quânticos usando o método *ab initio*. A energia potencial determinada neste trabalho, por este potencial, foi

aproximadamente 4 kJ/mol mais negativa do que o esperado. Simulações tem sido reportadas na literatura com o potencial JS, com resultados concordantes com dados experimentais termodinâmicos e estruturais.^{90,113}

Um modelo de potencial para o sistema CS₂/C₆H₆ foi, então, construído a partir do potencial modificado de TM por Geiger e Ladanyi (GL) e do potencial JS. O termo LJ é descrito na forma:

$$u_{ab} = 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

onde a e b representam o C do CS₂(C_A) ou do C₆H₆(C_B), H e S. r_{ab} é a distância entre os átomos a e b. As regras de Lorentz-Berthelot⁵¹ foram usadas para descrever as interações CS₂-C₆H₆:

$$\epsilon_{ab} = (\epsilon_{aa} \cdot \epsilon_{bb})^{1/2} \quad \sigma_{ab} = \frac{1}{2} (\sigma_{aa} + \sigma_{bb}) \quad (3.2)$$

Todos os parâmetros LJ estão apresentados na tabela 3.1. A energia de interação LJ entre a molécula i e j é a soma sobre todos os átomos de ambas as moléculas:

$$u_{ij}^{LJ} = \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{b=1}^{n_j} u_{ab}(r_{ab}) \quad (3.3)$$

onde n_i e n_j representam, respectivamente, o número de átomos da molécula i e j .

As interações eletrostáticas foram determinadas a partir de uma expansão em multipolos, onde o termo em quadrupolos foi computado:

$$u_{ij}^Q = \frac{1}{9} Q_{o_i} Q_{o_j} \mathbf{Q}_i : \mathbf{T}_{ij}^4 : \mathbf{Q}_j \quad (3.4)$$

onde Q_{o_i} e Q_{o_j} denotam o quadrupolo da molécula i e j , respectivamente, \mathbf{Q}_i é o tensor orientacional dado na equação 2.29 e \mathbf{T}^4 é o tensor de grau 4, definido pela derivada quarta em relação aos componentes de r_{ij}^{-1} :

$$T_{ij}^{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{\partial}{\partial r_{ij}^\alpha} \frac{\partial}{\partial r_{ij}^\beta} \frac{\partial}{\partial r_{ij}^\gamma} \frac{\partial}{\partial r_{ij}^\delta} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.5)$$

Neste estudo os momentos quadrupolares das moléculas de dissulfeto de carbono e benzeno, são respectivamente iguais a $+9,3 \cdot 10^{-40} \text{Cm}^{269}$ e $-24 \cdot 10^{-40} \text{Cm}^2$,⁶⁵ já mencionados na tabela 2.1.

A energia de interação total é a soma da contribuição LJ e do termo de interação quadrupolar sobre todos os pares de moléculas:

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (u_{ij}^{LJ} + u_{ij}^Q) \quad (3.6)$$

O primeiro termo da equação 3.6 corresponde as interações de curto alcance, repulsivas (r^{-12}) e atrativas (r^{-6}) e o segundo as interações quadrupolares de mais longo alcance (r^{-5}), atrativas ou repulsivas, dependendo da orientação intermolecular.

Os potenciais de interação de GL e JS para os líquidos puros diferem do potencial descrito acima na avaliação das interações eletrostáticas. Cargas são distribuídas nas moléculas, definindo um termo de Coulomb, u_{ab}^C , na forma:

$$u_{ab}^C = \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}, \quad (3.7)$$

onde $1/4\pi\epsilon_0$ é a constante da lei de Coulomb do vácuo. As cargas usadas no potencial GL são iguais a $q_C = -2q_S = 4,057 \cdot 10^{-21}\text{C}$ e correspondem a um quadrupolo de 10^{-40}Cm^2 ,⁵ menor do que o usado na expansão quadrupolar deste trabalho. As cargas do benzeno do potencial de Jorgensen são iguais a $q_H = -q_C = 18,4 \cdot 10^{-21}\text{C}$, correspondentes ao quadrupolo de $-24 \cdot 10^{-40}\text{Cm}^2$. As simulações também foram calculadas neste estudo com interações eletrostáticas de acordo com 3.7. Este potencial é referido como LJC, enquanto que o potencial com interações quadrupolares conforme 3.4 é designado por LJQ.

Os parâmetros do potencial LJ são descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros do potencial LJ da mistura líquida $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$

	$\text{CS}_2\text{-CS}_2$			$\text{C}_6\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_6$			$\text{CS}_2\text{-C}_6\text{H}_6$			
	$\text{C}_A\text{-C}_A$	S-S	$\text{C}_A\text{-S}$	$\text{C}_B\text{-C}_B$	H-H	$\text{C}_B\text{-H}$	$\text{C}_A\text{-C}_B$	$\text{C}_A\text{-H}$	S- C_B	S-H
$\epsilon/k(\text{K})$	51,2	179,0	95,7	35,2	15,1	23,1	42,5	27,8	79,4	52,0
$\sigma(\text{A})$	3,35	3,52	3,44	3,55	2,42	2,93	3,45	2,89	3,54	2,97

C_A : carbono do CS_2 , C_B : carbono do C_6H_6

3.2 Detalhes Computacionais

As simulações foram conduzidas para os líquidos benzeno e CS_2 puros e para as misturas nas frações molares de benzeno iguais a $x_B=0,25, 0,50$ e $0,75$ na temperatura de 298K . Condições

de contorno periódicas foram aplicadas em um ensemble microcanônico (NVE). Um raio de corte igual a metade do comprimento da caixa foi aplicado no cálculo de todas as propriedades do sistema. Inicialmente, as moléculas foram randomicamente distribuídas em uma rede cúbica. As equações de movimento translacional e rotacional foram integradas usando o algoritmo predictor-corrector de quinta e quarta ordem, respectivamente, com um intervalo de integração igual a 0,75 fs.

Na determinação das propriedades termodinâmicas e nas funções de distribuição radial e angular, o tempo de equilíbrio foi igual a 25, 40 e 45 ps, para os líquidos puros CS₂, C₆H₆ e misturas, respectivamente. O tempo de simulação destas fct's, na mesma ordem, corresponde a 100, 115 e 120 ps.

As funções de correlação temporal foram calculadas posteriormente, a cada 40 intervalos de tempo e medidas até 10 ps sobre trajetórias armazenadas correspondentes a tempos de simulação iguais a 340 ps para as misturas e líquidos puros.

Todos os parâmetros da simulação estão representados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros de Simulação da mistura líquida CS₂/C₆H₆

x_B	Número de Moléculas	Volume Molar ³⁷ (cm ³ /mol)	Raio de corte (Å)
0	256	60,57	14,76
0.25	500	68,72	19,25
0.50	500	76,06	19,91
0.75	500	83,46	20,54
1	256	88,87	16,78

x_B : fração molar de benzeno

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Propriedades Termodinâmicas

A energia total média e a energia potencial média para as misturas e líquidos puros são dadas na tabela 4.1. O calor de vaporização é relacionado a energia potencial média pela expressão:

Tabela 4.1: Propriedades termodinâmicas da mistura líquida CS₂/C₆H₆ em kJ/mol

x_B	$\langle U \rangle^a$	$\langle E \rangle^a$	ΔH_{vap}^a	ΔH_{vap}^b	ΔH_{vap}^{id}	ΔH_{mis}	ΔH_{vap}^{exp}
0	-24,8	-18,6	27,3	27,4	27,51	-	27,51
0.25	-26,3	-19,7	28,8	28,0	29,09	0,438	28,65
0.50	-28,0	-21,0	30,4	29,4	30,67	0,550	30,12
0.75	-29,6	-22,5	32,1	31,0	32,25	0,392	31,85
1	-32,2	-24,9	34,7	33,4	33,83	-	33,83

x_B : fração molar de benzeno

a - potencial de interação LJQ

b - potencial de interação LJC

$$\Delta H_{vap} = -\langle U \rangle + RT \quad (4.1)$$

onde RT corresponde ao trabalho de vaporização e as energias translacional, rotacional e vibracional são consideradas iguais para as fases gasosa e líquida. Os valores de ΔH_{vap} calculados com o potencial LJC também estão inseridos nesta tabela. Nas misturas, a entalpia de

vaporização experimental, ΔH_{vap}^{exp} , é estimada a partir da entalpia de vaporização dos líquidos puros experimentais e da entalpia de mistura ΔH_{mis} .¹¹⁴

A proximidade entre valores de entalpia de vaporização ideal, ΔH_{vap}^{id} , e experimental deve-se aos reduzidos valores de ΔH_{mis} , como mostra a tabela 4.1. Os resultados de ΔH_{vap} obtidos com o potencial descrito por interações quadrupolares são mais próximos aos dados experimentais e ideais em relação aos valores encontrados com o potencial LJC.

Tabela 4.2: Separação da energia potencial nas contribuições LJ e QQ em kJ/mol para as misturas CS₂/C₆H₆ e para os líquidos puros

x_B	CS ₂ -CS ₂		C ₆ H ₆ -CS ₂		C ₆ H ₆ -C ₆ H ₆		TOTAL	
	LJ	QQ	LJ	QQ	LJ	QQ	LJ	QQ
0	-24,6	-0,2	-	-	-	-	-24,6	-0,2
0,25	-12,4	-0,1	-10,8	-0,4	-2,3	-0,3	-25,5	-0,8
0,50	-5,1	-0,04	-13,2	-0,5	-8,3	-0,9	-26,6	-1,4
0,75	-1,1	-0,008	-9,2	-0,3	-17,1	-1,9	-27,4	-2,2
1	-	-	-	-	-29,2	-3,0	-29,2	-3,0

x_B : fração molar de benzeno

As contribuições do potencial LJ e de interações quadrupolares (QQ) de cada par de componentes na mistura e nos líquidos puros estão representadas na tabela (4.2). A relação entre as energias de interação LJ e QQ para CS₂-CS₂ e C₆H₆-C₆H₆ são mantidas aproximadamente constantes nos líquidos puros e nas misturas. No par C₆H₆-C₆H₆ a relação QQ:LJ é aproximadamente igual a 1:9, enquanto que para CS₂-CS₂, é igual a 1:130. As interações quadrupolares são mais intensas entre as moléculas de benzeno, como seria esperado, uma vez que o quadrupolo deste componente é aproximadamente 3 vezes maior em comparação com o quadrupolo do CS₂. Os dados também indicam que as interações quadrupolares entre as moléculas de uma mesma espécie não são afetadas pela adição de um segundo componente. As contribuições LJ e QQ na energia de interação entre CS₂-C₆H₆ também são mantidas aproximadamente constantes com a variação na composição da mistura e a relação QQ:LJ é aproximadamente igual a 1:30.

A contribuição da energia eletrostática com o potencial LJC deve-se exclusivamente as interações C_6H_6 com um valor máximo igual a $-0,5$ kJ/mol na mistura de concentração $x_B = 0,75$. No benzeno puro a contribuição é igual a $-1,1$ kJ/mol.

A magnitude da energia potencial total de cada par de componentes em relação a composição da mistura será avaliada na próxima seção.

4.2 Propriedades Estruturais

4.2.1 Funções de Distribuição Centro-Centro

As funções de distribuição radial (fdr's) que indicam a correlação entre os centros de massa (CM) das moléculas são dadas nas figuras 4.1 a 4.3. Todos os resultados são referentes ao potencial LJQ.

Variações na concentração e na estrutura local são relacionadas a variações na altura e posição dos picos com a adição de um segundo componente. Todas as fct's exibem 2 picos bem definidos que correspondem, respectivamente, a primeira e segunda camada de coordenação.

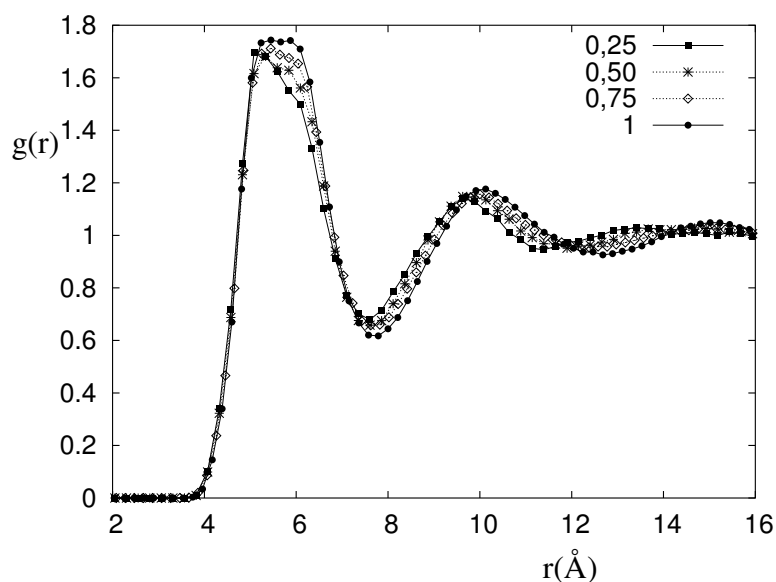


Figura 4.1: Fdr de centro de massa C_6H_6 - C_6H_6 da mistura CS_2/C_6H_6 nas três frações molares de benzeno e do benzeno puro

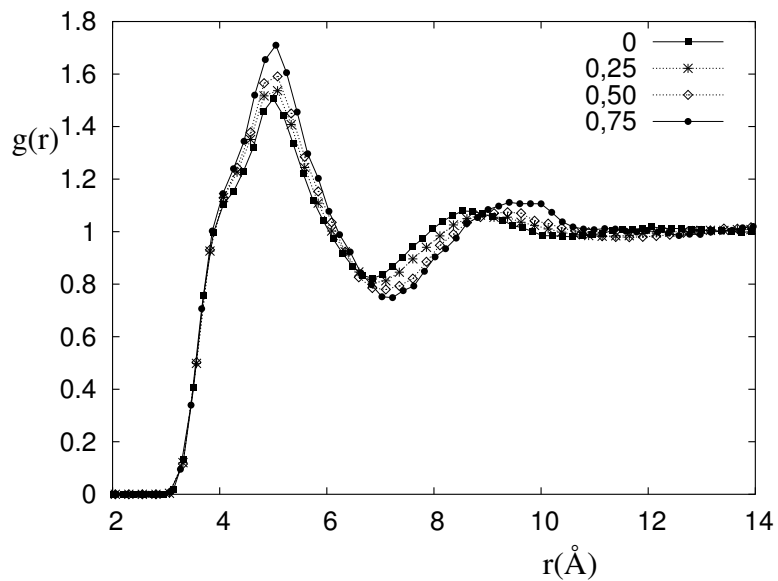


Figura 4.2: Fdr de centro de massa CS₂-CS₂ da mistura CS₂/C₆H₆ nas três frações molares de benzeno e do CS₂ puro

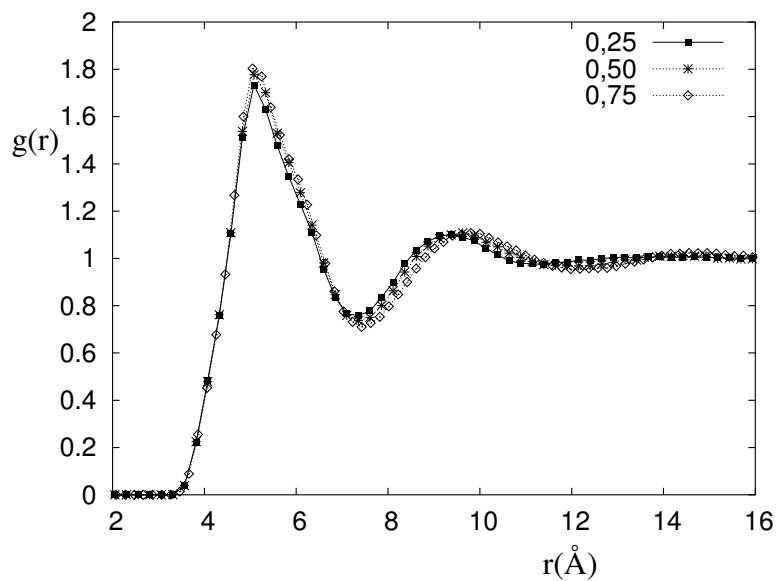


Figura 4.3: Fdr de centro de massa CS₂-C₆H₆ da mistura CS₂/C₆H₆ nas três frações molares de benzeno

Com a diluição, ocorre variação na magnitude do primeiro pico e no deslocamento na posição do segundo. A adição de CS_2 provoca um rearranjo na estrutura do benzeno com redução na distância do segundo pico. Um efeito oposto é encontrado para o CS_2 onde as moléculas correspondentes à segunda camada são deslocadas a distâncias maiores com a adição de C_6H_6 . Estas alterações nas fdr's podem ocorrer devido a efeitos na estrutura local.^{106, 115-117}

Modificações no ambiente molecular são avaliadas a partir do cálculo da fração molar local. Para uma mistura binária, X_{IJ} é a fração molar do componente I em torno do componente J, expressa como:

$$X_{IJ} = \frac{n_{IJ}}{n_J} \quad (4.2)$$

onde n_{IJ} é o número de moléculas do componente I em torno da molécula do componente J na primeira camada de coordenação:

$$n_{IJ} = \frac{N_I}{V} \int_0^{r_m} g_{IJ}(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.3)$$

onde $\frac{N_I}{V}$ é a densidade em número de moléculas por unidade de volume do componente I e r_m a posição do primeiro mínimo da fdr. n_J é o número total de moléculas em torno do componente J.

Outro parâmetro relacionado a $X_{IJ}(r)$, X_S , é dado pela soma das frações molares locais:

$$X_S = X_{II} + X_{JJ} \quad (4.4)$$

Desvios do valor de X_S de 1 indicam o grau de formação de agregados: valores maiores do que 1, evidenciam tendência a separação de fases, do contrário, um processo associativo é encontrado.^{118, 119} Em misturas homogêneas, a fração molar local e a composição global são iguais. Quando isto não ocorre, algum tipo especial de estrutura resulta no sistema e isto é indicado pelos valores de X_S e da fração molar local.

Os valores da tabela 4.3 mostram que as frações molares locais são concordantes com a composição global e não mostram evidências de formação de agregados.

O deslocamento nas posições e intensidades dos picos nas fdr's das figuras 4.1 a 4.3 pode ser compreendido, através dos valores de frações molares locais e energias de interação calculados, mais como um efeito de acomodação das moléculas de CS_2 e C_6H_6 de tamanhos e formas diferentes. Na figura 4.4 estão representadas as energias de interação calculadas na simulação e

Tabela 4.3: Números de coordenação parciais e frações molares locais da mistura CS₂/C₆H₆ e dos líquidos puros

x_B	0	0,25	0,50	0,75	1
n_{BB}		3,04	6,01	8,75	12,55
n_{AB}		8,94	5,91	2,84	
n_{BA}		2,98	5,91	8,51	
n_{AA}	12,77	8,79	5,75	2,83	
n_B		11,98	11,92	11,59	12,55
n_A	12,77	11,77	11,66	11,34	
X_{BB}		0,25	0,50	0,75	1
X_{AB}		0,75	0,50	0,25	
X_{BA}		0,25	0,50	0,75	
X_{AA}	1	0,75	0,50	0,25	
X_S	1	1	1	1	1

x_B : fração molar de benzeno, A: CS₂, B: C₆H₆

aquelas calculadas através das expressões:¹¹⁶

$$U_{AA} = U_A x_A^2 \quad (4.5)$$

$$U_{BB} = U_B x_B^2 \quad (4.6)$$

$$U_{AB} = 2(U_A U_B)^{1/2} x_A x_B \quad (4.7)$$

onde a magnitude de cada par de interação está relacionada com a composição da mistura. U_A e U_B representam as energias potenciais nos líquidos puros A e B e x_A e x_B as frações molares dos líquidos A e B, respectivamente. A convergência dos resultados obtidos na simulação e nos valores calculados a partir das equações acima, como mostra a figura 4.4, evidencia que as interações entre moléculas de um mesmo componente são praticamente inalteradas pela adição de um segundo componente.

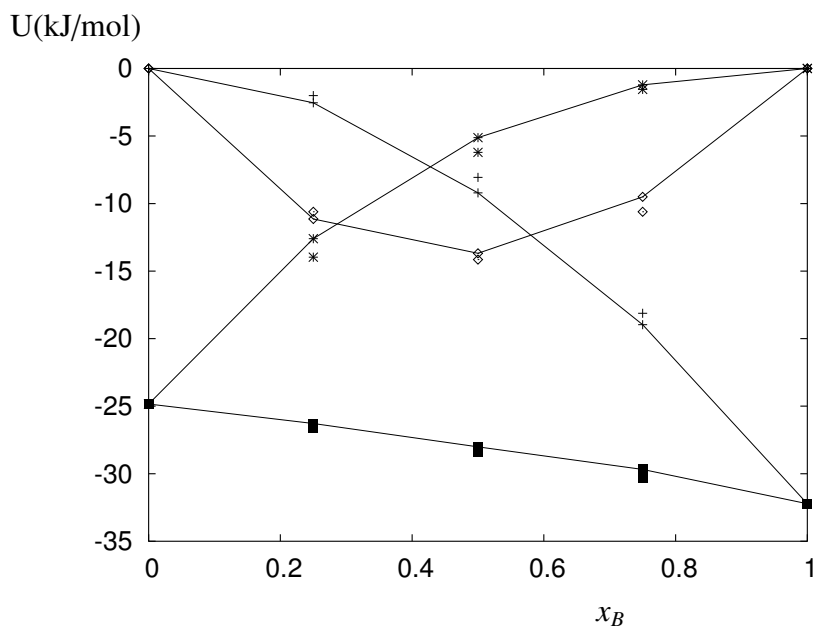


Figura 4.4: Energias de interação intermolecular na mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ e nos líquidos puros. U_{BB} (+), U_{AA} (x), U_{AB} (*), U_{TOT} (■) são as energias calculadas pela equação 4.5 e as linhas correspondentes, as energias obtidas pela simulação

A: CS_2 , B: C_6H_6

4.2.2 Funções de Distribuição Átomo-Átomo

De acordo com a simetria das moléculas de C_6H_6 , três funções g_{AB} devem ser determinadas para a descrição da ordem local no líquido. O mesmo é válido para o CS_2 . A orientação relativa entre as moléculas de CS_2 e benzeno é dada por 4 fdr's - $g_{C_A-C_B}$, g_{C_A-H} , g_{C_B-S} e g_{S-H} . O mesmo comportamento é encontrado para estas fdr's da mistura líquida nas concentrações estudadas e as mais relevantes são apresentadas na figura 4.5 na concentração de benzeno igual a 0,5. Também estão incluídas as fdr's calculadas com o potencial LJC. Ambos os potenciais conduzem a resultados semelhantes nas posições e intensidades dos picos.

Para o par $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$, as distâncias átomo-átomo correspondentes às configurações mais estáveis, calculadas pelo método ab initio, são dadas na tabela 4.4.¹²⁰ Estas configurações estão representadas nas letras (a) e (c) da figura 4.6. A orientação paralela correspondente a letra (c) da figura 4.6 é caracterizada por 3 valores de distâncias interatômicas C_A-C_B e de distâncias C_B-S . A orientação perpendicular apresenta a distância entre os centros de massa igual a 5,49 Å e um único valor para a distância C_A-C_B igual a 5,66 Å. Um pico bem definido a 5,1 Å para a fdr de centro de massa sugere a presença da orientação perpendicular em acordo com o valor

calculado de 5,49 Å. Também um pico máximo a 5,1 Å para a fdr $g_{C_A-C_B}$ e a presença de um ombro a 5,7 Å correspondem a uma orientação perpendicular. No entanto, um pico não bem definido a distância inferior a 5,1 Å sugere a presença da configuração paralela, como indicado nos valores de distância interatômicas C_A-C_B iguais a 4,38, 4,79 e 5,19 Å. A fdr g_{C_B-S} com um pico máximo a 4,0 Å corresponde a orientação perpendicular, onde a distância C_B-S calculada pelo método ab initio é igual a 4,18 Å. Os outros picos menos pronunciados a 4,7 e 6,2 Å sugerem a presença da orientação paralela, em concordância com os valores calculados para esta distância iguais a 4,66, 5,38 e 6,05 Å.

A determinação da orientação relativa das moléculas a partir da análise das funções de distribuição do tipo átomo- átomo nem sempre é uma tarefa fácil e, por esta razão, funções de correlação angular também foram calculadas, como será discutido a seguir.

Tabela 4.4: Distâncias átomo-átomo em Å do par CS_2/C_6H_6 para as duas configurações mais estáveis calculadas pelo método ab initio¹²⁰

configuração	C_A-C_B	C_B-S	CM_A-CM_B
a	5,66	4,18 7,17	5,49
b	4,38 4,79 5,19	4,66 5,38 6,05	4,60

a- Orientação perpendicular: o eixo C_∞ do CS_2 está disposto sobre o eixo C_6 do benzeno b- Orientação paralela: o eixo C_∞ do CS_2 é paralelo ao plano do C_6H_6 e disposto sobre a ligação C-C.

A: CS_2 , B: C_6H_6

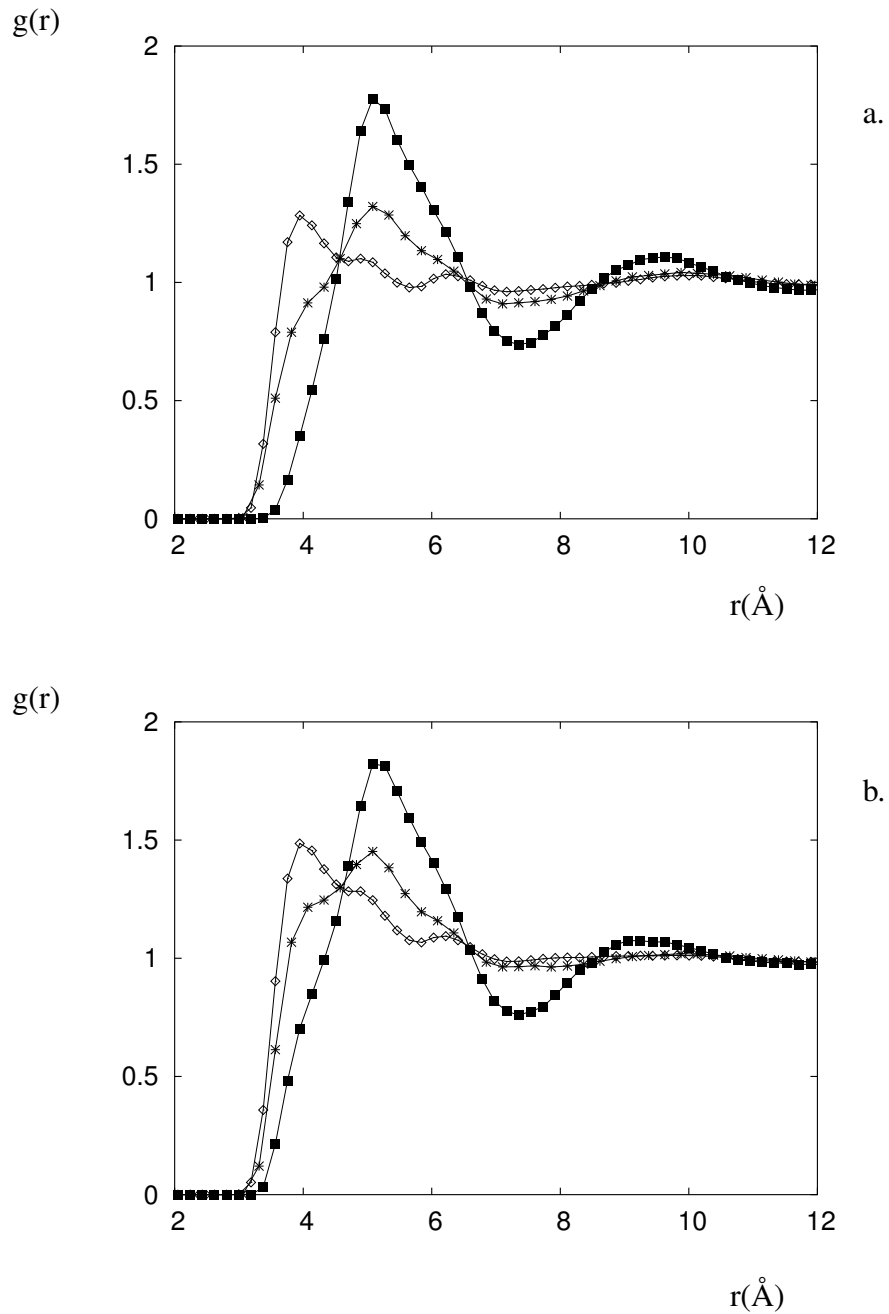


Figura 4.5: Fdr's átomo-átomo $\text{C}_A\text{-C}_B$ (*), $\text{C}_B\text{-S}$ (\diamond) e $\text{C}_{M_A}\text{-C}_{M_B}$ (\blacksquare) da mistura líquida $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ para a fração molar de benzeno igual a 0,5. (a) LQJ, (b) LJC

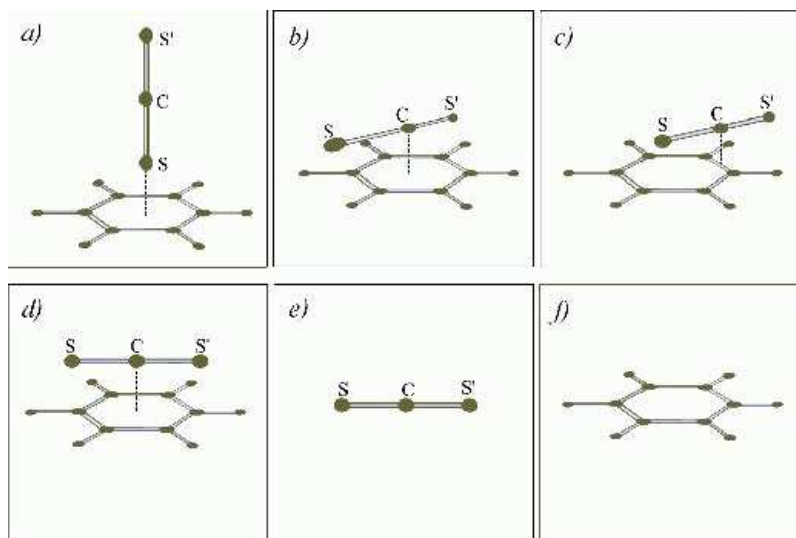


Figura 4.6: Configurações otimizadas propostas de estruturas $C_6H_6 \cdots CS_2$ (a-d) e moléculas isoladas (e e f)¹²⁰

4.2.3 Funções de Correlação Angular

Uma descrição mais detalhada da estrutura local é dada a partir das funções de correlação angular (fca's). A correlação orientacional é estudada através do ângulo θ formado entre os principais eixos de simetria das moléculas CS_2 e C_6H_6 , respectivamente iguais a C_∞ e C_6 . A evolução das funções $G(r, \theta)$ para os líquidos puros e mistura são representadas nas figuras 4.7 a 4.9. No benzeno puro, de acordo com a figura 4.7, a orientação preferencial paralela ocorre até distâncias de $\approx 5,0 \text{ \AA}$. Na distância correspondente ao primeiro máximo na fdr de centro de massa do benzeno puro, $\approx 5,7 \text{ \AA}$, indicada na figura 4.1, a configuração perpendicular está presente. Estes resultados são concordantes com as simulações de Cabaco e colaboradores¹²¹ e de Righini e colaboradores.¹²² Para o dissulfeto de carbono, conforme mostra a figura 4.8, também a configuração paralela é favorecida a distâncias mais curtas, até $\approx 4,6 \text{ \AA}$, mas à distância correspondente ao primeiro pico da fdr do CS_2 puro da figura 4.2, em torno de $4,9 \text{ \AA}$, a orientação perpendicular está presente. $G(r, \theta)$ na figura 4.9 corresponde a correlação orientacional entre CS_2 e C_6H_6 na fração molar de benzeno igual a 0,5. Um ângulo de 90° entre os eixos de simetria das moléculas de CS_2 e C_6H_6 é favorecido até distâncias de aproximadamente $4,8 \text{ \AA}$, indicando a configuração paralela como a disposição preferencial da molécula de CS_2 em relação ao benzeno. A orientação perpendicular passa a ocorrer a distâncias entre 5 e 6 \AA , corres pondendo

a posição do primeiro máximo na fdr da figura 4.3 na composição $x_B = 0,50$. Na região que compreende a primeira camada de coordenação, configurações formadas por ângulos maiores do que 0° entre os eixos de simetria também estão presentes, como mostra o diagrama de nível da figura 4.9.

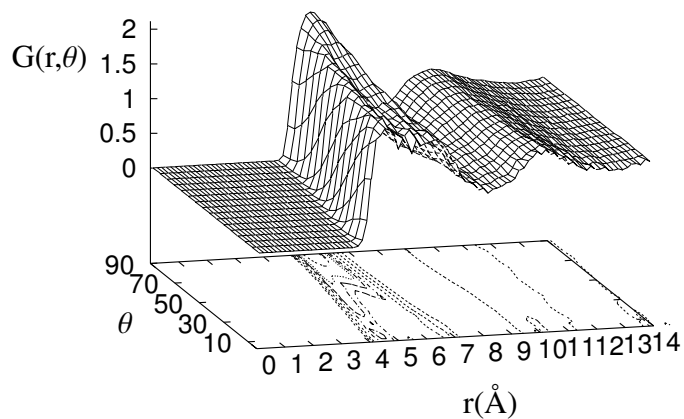


Figura 4.7: $G(r, \theta)$ do benzeno líquido

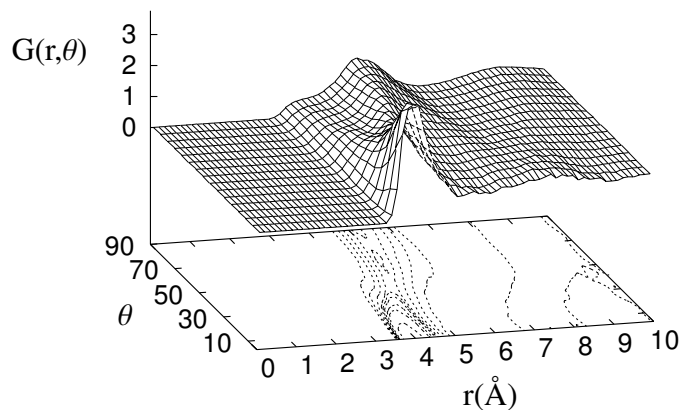


Figura 4.8: $G(r, \theta)$ do dissulfeto de carbono líquido

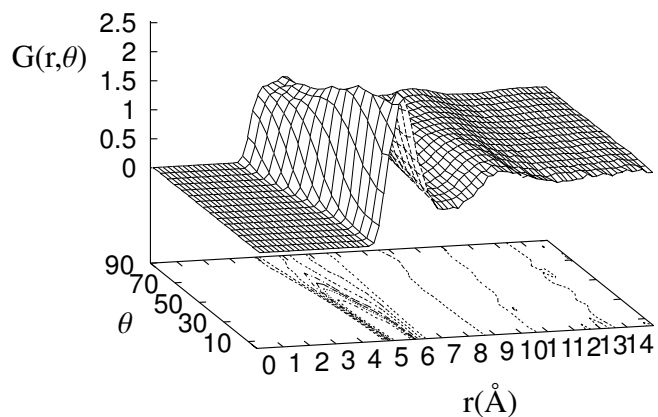


Figura 4.9: $G(r, \theta)$ $\text{CS}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ da mistura líquida $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ na fração molar de benzeno igual a 0,5

4.3 Espalhamento de Luz

A intensidade no espalhamento depende não somente das propriedades moleculares, indicadas na tabela 2.1, mas também da simetria nas posições e orientações moleculares. Quando um segundo componente é adicionado ao sistema, uma nova espécie com propriedades óticas características contribui para o espalhamento, mas também, provoca uma perturbação na estrutura local, que tem efeito sobre a intensidade e perfil dos espectros. Estes fatores devem ser considerados na interpretação do processo dinâmico de relaxação da estrutura.

As anisotropias efetivas Rayleigh e Raman do estado líquido são apresentadas nas tabelas 4.5 e 4.6, onde também estão incluídos os resultados com o potencial LJC. Valores diferentes de γ_{eff} e $\dot{\gamma}_{eff}$ são encontrados para o CS_2 com os potenciais LJQ e LJC. A maior redução da anisotropia efetiva com o potencial LJC implica em uma maior contribuição induzida por colisão, como mostram resultados anteriores de simulação.^{4,5} Os valores experimentais para as razões γ_{eff}^A/γ^A e γ_{eff}^B/γ^B são, respectivamente, iguais a 0,59 e 0,54.¹³ Os valores calculados com os potenciais LJQ e LJC para γ_{eff}^A/γ^A são iguais a 0,51 e 0,35, respectivamente. Com o potencial LJC, o ambiente do CS_2 líquido é, portanto,

Tabela 4.5: Polarizabilidades anisotrópicas efetivas em Å^3 do espalhamento despolarizado Rayleigh e número de moléculas por volume em Å^{-3} das misturas e dos líquidos puros

x_B	N_A	N_B	γ_{eff}^A ^a	γ_{eff}^B ^a	γ_{eff}^A ^b	γ_{eff}^B ^b
0	0,0099	-	5,11	-	3,53	-
0.25	0,0066	0,0022	6,55	-5,12	5,83	-5,55
0.50	0,0040	0,0040	7,72	-4,67	7,69	-5,11
0.75	0,0018	0,0054	8,70	-4,57	9,14	-4,46
1	-	0,0068	-	-4,39	-	-4,38

x_B : fração molar de benzeno, A: CS_2 , B: C_6H_6

a - LJQ

b - LJC

Tabela 4.6: Polarizabilidades anisotrópicas efetivas em Å^3 do espalhamento despolarizado Raman e número de moléculas por volume em Å^{-3} das misturas e dos líquidos puros

x_B	N_A	N_B	$\hat{\gamma}_{eff}^A$ ^a	$\hat{\gamma}_{eff}^B$ ^a	$\hat{\gamma}_{eff}^A$ ^b	$\hat{\gamma}_{eff}^B$ ^b
0	0,0099	-	0,123	-	0,0958	-
0.25	0,0066	0,0022	0,161	-0,139	0,152	-0,153
0.50	0,0040	0,0040	0,193	-0,126	0,194	-0,138
0.75	0,0018	0,0054	0,218	-0,115	0,224	-0,123
1	-	0,0068	-	-0,107	-	-0,109

x_B : fração molar de benzeno, A: CS_2 , B: C_6H_6

CS_2 e C_6H_6 são representados por A e B, respectivamente

a - LJQ

b - LJC

orientacionalmente mais ordenado do que aquele encontrado no experimento. Para γ_{eff}^B/γ^B o mesmo resultado é obtido com os dois potenciais e é igual a 0,75. Neste caso, os modelos não descrevem o nível de isotropia do experimento.

O comportamento da anisotropia efetiva com a densidade, avaliado com a composição da mistura, é o mesmo de outras moléculas.^{1,2} γ_{eff} aumenta com a diminuição da magnitude da densidade para o CS₂ e também para o benzeno. Os valores extrapolados à densidade zero de γ_{eff}^B para os potenciais LJQ e LJC, correspondem, respectivamente, a -5,5 e -6,1, diferindo da polarizabilidade gasosa por $\approx 5\%$. Para o CS₂, os mesmos correspondem, respectivamente, a 9,6 e 10,4, com uma diferença de $\approx 5\%$ da fase gasosa. A proximidade dos valores à diluição infinita com os valores moleculares permite concluir que a adição de um segundo componente tem apenas o efeito de diminuir o número de vizinhos de igual natureza molecular. O mesmo ocorre no espalhamento Raman. Os valores de $\hat{\gamma}_{eff}^B$ são iguais a 0,160 e 0,170, com os potenciais LJQ e LJC, respectivamente. Estes valores diferem da fase gasosa por $\approx 2\%$ e $\approx 5\%$, respectivamente. Uma diferença de $\approx 1\%$ e $\approx 3\%$ é encontrada para $\hat{\gamma}_{eff}^A$ com valores iguais a 0,241 e 0,249.

Na tabela 4.7 estão inseridos os valores de g_2 das misturas e dos líquidos puros calculados com os dois potenciais. Os índices referem-se a correlações entre moléculas de um mesmo componente - AA e BB, e a correlações entre moléculas de dois componentes - AB. As equações correspondentes a cada um dos casos são dadas abaixo:

$$g_{II} = 1 + \frac{2}{3N_I} \sum_{i=1}^{N_I} \sum_{j \neq i}^{N_I} Q_i : Q_j \quad (4.8)$$

$$g_{IJ} = \frac{2}{3N} \left(\sum_{i=1}^{N_I} \sum_{j=1}^{N_J} Q_i : Q_j + \sum_{i=1}^{N_J} \sum_{j=1}^{N_I} Q_i : Q_j \right) \quad (4.9)$$

De acordo com a tabela 4.7, valores de g_2 de índices AA e BB indicam correlação entre moléculas com orientação preferencial paralela. Nos líquidos puros os resultados com o potencial LJC identificam uma maior correlação entre moléculas de CS₂ ($g_2 = 1,27$) em relação ao valor calculado com o potencial LJQ ($g_2 = 1,14$). Este comportamento é mantido nas misturas. No entanto, com o benzeno a correlação intermolecular é maior com o potencial LJQ ($g_2 = 1,32$) em relação ao potencial LJC ($g_2 = 0,98$), o mesmo ocorrendo nas misturas. O valor mais elevado de g_2 do benzeno calculado com o potencial LJQ está relacionado ao maior tempo de correlação da contribuição orientacional no espalhamento Rayleigh em relação ao tempo calculado com o potencial LJC como será visto.

Os valores experimentais de g_2 dos líquidos CS_2 e C_6H_6 são iguais a 1,13¹³ e 1,16,⁷³ respectivamente. Uma melhor convergência com o resultado experimental ocorre para o CS_2 com o potencial LJQ.

A correlação entre as moléculas de CS_2 e C_6H_6 é evidenciada através dos valores de g_2 de índices AB diferentes de zero nas misturas. Valores negativos nas misturas de composição $x_B = 0,25$ e $0,50$ com o potencial LJQ e em todas as composições com o potencial LJC indicam a orientação paralela preferencial entre as moléculas.

A intensidade integrada do espectro orientacional no espalhamento Rayleigh depende dos parâmetros g_2 e γ_{eff} de acordo com a equação 2.49, e esta contribuição será discutida a seguir.

Tabela 4.7: Parâmetro de correlação orientacional g_2 das misturas e dos líquidos puros

x_B	Índices de g_2					
	AA^a	AB^a	BB^a	AA^b	AB^b	BB^b
0	1,14	-	-	1,27	-	-
0,25	1,08	-0,051	1,16	1,20	-0,068	1,05
0,50	1,13	-0,24	1,20	1,15	-0,20	1,11
0,75	1,02	0,026	1,32	1,12	-0,19	1,22
1	-	-	1,32	-	-	0,98

x_B : fração molar de benzeno, A: CS_2 , B: C_6H_6

a - LJQ

b - LJC

Os valores de correlação estáticos das contribuições orientacional, induzida por colisão e cruzada para o espalhamento Rayleigh e Raman, estão apresentados nas tabelas 4.8 e 4.9 para os potenciais LJQ e LJC.

A contribuição orientacional é dominante no espalhamento Rayleigh com o potencial LJQ para as misturas e líquidos puros. É a correlação reorientacional do CS_2 a maior responsável por esta contribuição, como mostram os valores de γ_{eff}^A na tabela 4.5 e de $C_{RAY,OR}(0)$ dos líquidos puros.

O baixo valor da correlação a $t = 0$ da contribuição induzida por colisão do benzeno evidencia uma espécie que contribui mais fracamente para o espalhamento induzido. As misturas de

concentração mais elevada de benzeno apresentam, portanto, maior redução em $C_{RAY,CI}(0)$. Os valores negativos para a correlação cruzada nas misturas, máximo na composição $x_B = 0,50$, levam a uma diminuição na intensidade do espalhamento Rayleigh. Sendo o CS_2 a espécie de maior contribuição orientacional e induzida por colisão, a adição de benzeno tem como efeito a redução na intensidade total do espalhamento.

No espalhamento Raman, os resultados com o potencial LJQ, de acordo com a tabela 4.9, mostram um aumento na contribuição da correlação das polarizabilidades induzidas nas misturas e nos líquidos puros, em relação ao espalhamento Rayleigh, sendo que os valores da correlação na polarizabilidade induzida entre moléculas de benzeno, $C_{RAM,CI}^B(0)$, são superiores aos valores $C_{RAM,OR}^B(0)$ nas misturas. No entanto, valores da correlação na polarizabilidade Raman orientacional entre moléculas de CS_2 são ainda superiores aos valores da contribuição induzida nas misturas e este comportamento está relacionado a um maior aumento na anisotropia Raman efetiva com a redução na densidade para o CS_2 , em relação ao benzeno, como mostra a tabela 4.6.

Tabela 4.8: Valores de correlação a $t = 0$ em Å^6 do espalhamento despolarizado Rayleigh das misturas CS_2/C_6H_6 e dos líquidos puros

x_B	0	0,25	0,50	0,75	1
$C_{RAY}(0)^a$	3,31	3,06	2,83	2,44	2,07
$C_{RAY,OR}(0)^a$	1,99	2,94	3,17	2,59	1,67
$C_{RAY,CI}(0)^a$	1,32	0,98	0,83	0,63	0,40
$C_{RAY,CR}(0)^a$	0	-0,86	-1,17	-0,78	0
$C_{RAY}(0)^b$	2,55	2,59	2,39	2,20	1,55
$C_{RAY,OR}(0)^b$	1,06	2,73	3,76	3,28	1,25
$C_{RAY,CI}(0)^b$	1,49	1,41	1,36	0,94	0,30
$C_{RAY,CR}(0)^b$	0	-1,55	-2,73	-2,02	0

x_B : fração molar de benzeno, A: CS_2 , B: C_6H_6

a - LJQ

b - LJC

Tabela 4.9: Valores de correlação a $t = 0$ em $\text{\AA}^6 \cdot 10^3$ do espalhamento despolarizado Raman do CS_2 e C_6H_6 nas misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$

x_B	0	0,25	0,50	0,75	1
$C_{RAM}^A(0)^a$	2,28	1,73	1,17	0,59	-
$C_{RAM,OR}^A(0)^a$	1,00	1,30	1,24	0,79	-
$C_{RAM,CI}^A(0)^a$	1,28	0,81	0,48	0,23	-
$C_{RAM,CR}^A(0)^a$	0	-0,38	-0,55	-0,43	-
$C_{RAM}^B(0)^a$	-	0,61	1,10	1,48	1,75
$C_{RAM,OR}^B(0)^a$	-	0,33	0,53	0,66	0,77
$C_{RAM,CI}^B(0)^a$	-	0,47	0,76	0,93	0,98
$C_{RAM,CR}^B(0)^a$	-	-0,19	-0,19	-0,11	0
$C_{RAM}^A(0)^b$	2,13	1,52	0,96	0,46	-
$C_{RAM,OR}^A(0)^b$	0,61	1,14	1,26	0,84	-
$C_{RAM,CI}^A(0)^b$	1,52	0,99	0,64	0,34	-
$C_{RAM,CR}^A(0)^b$	0	-0,61	-0,94	-0,72	-
$C_{RAM}^B(0)^b$	-	0,65	1,12	1,46	1,64
$C_{RAM,OR}^B(0)^b$	-	0,39	0,64	0,76	0,80
$C_{RAM,CI}^B(0)^b$	-	0,72	1,00	1,02	0,84
$C_{RAM,CR}^B(0)^b$	-	-0,46	-0,52	-0,32	0

x_B : fração molar de benzeno, A: CS_2 , B: C_6H_6

CS_2 e C_6H_6 são representados por A e B, respectivamente

a - LJQ

b - LJC

As contribuições negativas de $C_{RAM,CR}^A(0)$ e $C_{RAM,CR}^B(0)$ provocam uma redução na intensidade integrada do espalhamento. A diluição de um componente em outro, neste caso, tem como efeito a redução na intensidade do espalhamento Raman.

Para os líquidos puros, de acordo com as tabelas 4.8 e 4.9, os termos cruzados são nulos, uma vez que as variáveis orientacional e induzida por colisão são ortogonais no equilíbrio (equação 2.67).

Os resultados obtidos com o potencial LJC levam a conclusões semelhantes, porém, é evidente a diferença na relação entre as contribuições orientacionais e induzidas. Com este potencial, a contribuição induzida por colisão tem um efeito maior no espalhamento Rayleigh e Raman. O mesmo comportamento é encontrado com o CS₂ puro em simulações anteriores com o modelo de indução DID de primeira ordem.⁴⁻⁷

O efeito da composição da mistura sobre a contribuição específica de cada componente está representado nas tabelas 4.10 e 4.11 para o potencial LJQ.

Tabela 4.10: Valores de correlação a $t = 0$ do espalhamento despolarizado Rayleigh em Å⁶ da mistura CS₂/C₆H₆ nas três frações molares de benzeno

Índices de C _{RAY} (t)	$x_B = 0,25$			$x_B = 0,50$			$x_B = 0,75$		
	OR	CI	CR	OR	CI	CR	OR	CI	CR
AAAA	2,32	1,35	0	2,24	0,78	0	1,29	0,30	0
AAAB	-	-0,45	-0,21	-	-0,36	-0,28	-	-0,18	-0,19
AABA	-	-0,45	-0,21	-	-0,36	-0,28	-	-0,18	-0,19
AABB	0,06	0,22	0,16	0,03	0,21	0,10	-0,03	0,13	0,074
ABAA	-	-0,45	-0,21	-	-0,36	-0,28	-	-0,18	-0,19
ABAB	-	0,35	-	-	0,37	-	-	0,23	-
ABBA	-	0,46	-	-	0,49	-	-	0,30	-
ABBB	-	-0,22	-0,09	-	-0,28	-0,06	-	-0,20	-0,044
BAAA	-	-0,45	-0,21	-	-0,36	-0,28	-	-0,18	-0,19
BAAB	-	0,46	-	-	0,49	-	-	0,30	-
BABA	-	0,35	-	-	0,38	-	-	0,24	-
BABB	-	-0,22	-0,09	-	-0,28	-0,06	-	-0,20	-0,044
BBAA	0,06	0,22	0,16	0,03	0,21	0,10	-0,03	0,13	0,074
BBAB	-	-0,22	-0,09	-	-0,28	-0,06	-	-0,20	-0,044
BBBA	-	-0,22	-0,09	-	-0,28	-0,06	-	-0,20	-0,044
BBBB	0,51	0,25	0	0,87	0,45	0	1,37	0,50	0

x_B : fração molar de benzeno, A: CS₂, B: C₆H₆

OR: C_{RAY,OR}(0), CI: C_{RAY,CI}(0), CR: C_{RAY,CR}(0)

Tabela 4.11: Valores de correlação a $t = 0$ em $\text{Å}^6 \cdot 10^3$ do espalhamento despolarizado Raman dos componentes CS_2 e C_6H_6 nas três frações molares de benzeno

Índices de $C_{RAM}^A(t)$	$x_B = 0,25$			$x_B = 0,50$			$x_B = 0,75$		
	OR	CI	CR	OR	CI	CR	OR	CI	CR
AAAA	1,3	1,10	0	1,24	0,59	0	0,79	0,16	0
AAAB	-	-0,39	-0,19	-	-0,28	-0,28	-	-0,09	-0,21
ABAA	-	-0,39	-0,19	-	-0,28	-0,28	-	-0,09	-0,21
ABAB	-	0,48	-	-	0,45	-	-	0,24	-
Índices de $C_{RAM}^B(t)$									
BABA	-	0,75	-	-	1,24	-	-	1,03	-
BABB	-	-0,32	-0,09	-	-0,70	-0,10	-	-0,64	-0,06
BBBA	-	-0,32	-0,09	-	-0,70	-0,10	-	-0,64	-0,06
BBBB	0,33	0,37	0	0,53	0,92	0	0,66	1,19	0

x_B : fração molar de benzeno, A: CS_2 , B: C_6H_6

OR: $C_{RAM,OR}(0)$, CI: $C_{RAM,CI}(0)$, CR: $C_{RAM,CR}(0)$

No espalhamento Rayleigh, ao comparar misturas de máxima composição em CS_2 ($x_B = 0,25$) e em C_6H_6 ($x_B = 0,75$), pode-se concluir que a correlação orientacional e induzida por colisão são maiores para as moléculas de CS_2 . Fct's de índices AAAA apresentam valores mais elevados em relação a fct's de índices BBBB. Também é evidente que a alteração na correlação orientacional das moléculas de CS_2 ocorre somente a concentrações mais elevadas de benzeno. A redução na densidade das moléculas de dissulfeto de carbono, com a adição de benzeno em baixas concentrações, praticamente não tem efeito sobre a correlação orientacional. No entanto, quando x_B é igual a 0,75, a contribuição orientacional e induzida por colisão são significativamente reduzidas sendo esta última mais sensível as modificações na composição do meio. As fct's de índices BBBB, relacionadas as correlações orientacionais para o benzeno, são reduzidas desde pequenas concentrações de CS_2 . Os resultados indicam que a correlação orientacional entre as moléculas de CS_2 é mantida em uma maior faixa de composição da mistura. Em concordância com estas conclusões, os valores de γ_{eff}^A na tabela 4.5 mostram uma variação maior

até $x_B = 0,50$.

A correlação nas polarizabilidades induzidas entre moléculas de benzeno e CS_2 - fct's de índices ABAB e ABBA, apresentam máximos na composição $x_B = 0,50$ e são comparáveis a fct's de índices AAAA e BBBB. Estes valores são próximos aos de composição $x_B = 0,25$, mas maiores em relação aqueles de composição $x_B = 0,75$. O mecanismo de indução parece depender mais intensamente das moléculas de dissulfeto de carbono e é alterado somente a concentrações mais elevadas de benzeno, quando $x_B = 0,75$.

No espalhamento Raman, a correlação orientacional também é maior para o dissulfeto de carbono, mas o benzeno é um componente que contribui fortemente nas fct's induzidas por colisão. A relação entre as polarizabilidades isotrópicas Raman para o CS_2 e C_6H_6 é de $\approx 1 : 2$, maior do que aquela encontrada no espalhamento Rayleigh. O aumento na contribuição do benzeno é, portanto, esperado ao considerar o efeito dos coeficientes moleculares nas fct's. Este aumento já foi identificado nos valores a $t = 0$ para a contribuição induzida por colisão na tabela 4.9 e os valores correspondentes as fct's de índices cruzados BABA e fct's do componente puro de índices BBBB da tabela 4.11 também estão de acordo com a maior participação do benzeno.

As tabelas 4.10 e 4.11 mostram que fct's de índices ABAB e BABA que incluem contribuições de 2 corpos apresentam valores a $t = 0$ positivos e favorecem um aumento na intensidade do espalhamento. Fct's que apresentam apenas contribuições de 3 e 4 corpos no espalhamento Rayleigh e de 3 corpos no espalhamento Raman, como fct's de índices AAAB e BBBA são favoráveis a redução na intensidade do espalhamento devido a disposição das moléculas e a contração tensorial negativa que resulta desta geometria.¹⁹

Do exposto acima pode-se concluir que é a correlação reorientacional do CS_2 a maior responsável pela contribuição orientacional a $t = 0$ do espalhamento Rayleigh e Raman. A maior participação do benzeno ocorre no espalhamento Raman, com uma maior correlação na contribuição induzida por colisão, associada a uma correlação de maior caráter translacional. Valores não nulos para a contribuição cruzada a $t = 0$ indicam que flutuações na estrutura local estão associadas às orientações das moléculas vizinhas.

As figuras 4.10 a 4.14 mostram o decaimento das fct's totais e das contribuições do espalhamento Rayleigh na escala temporal investigada.

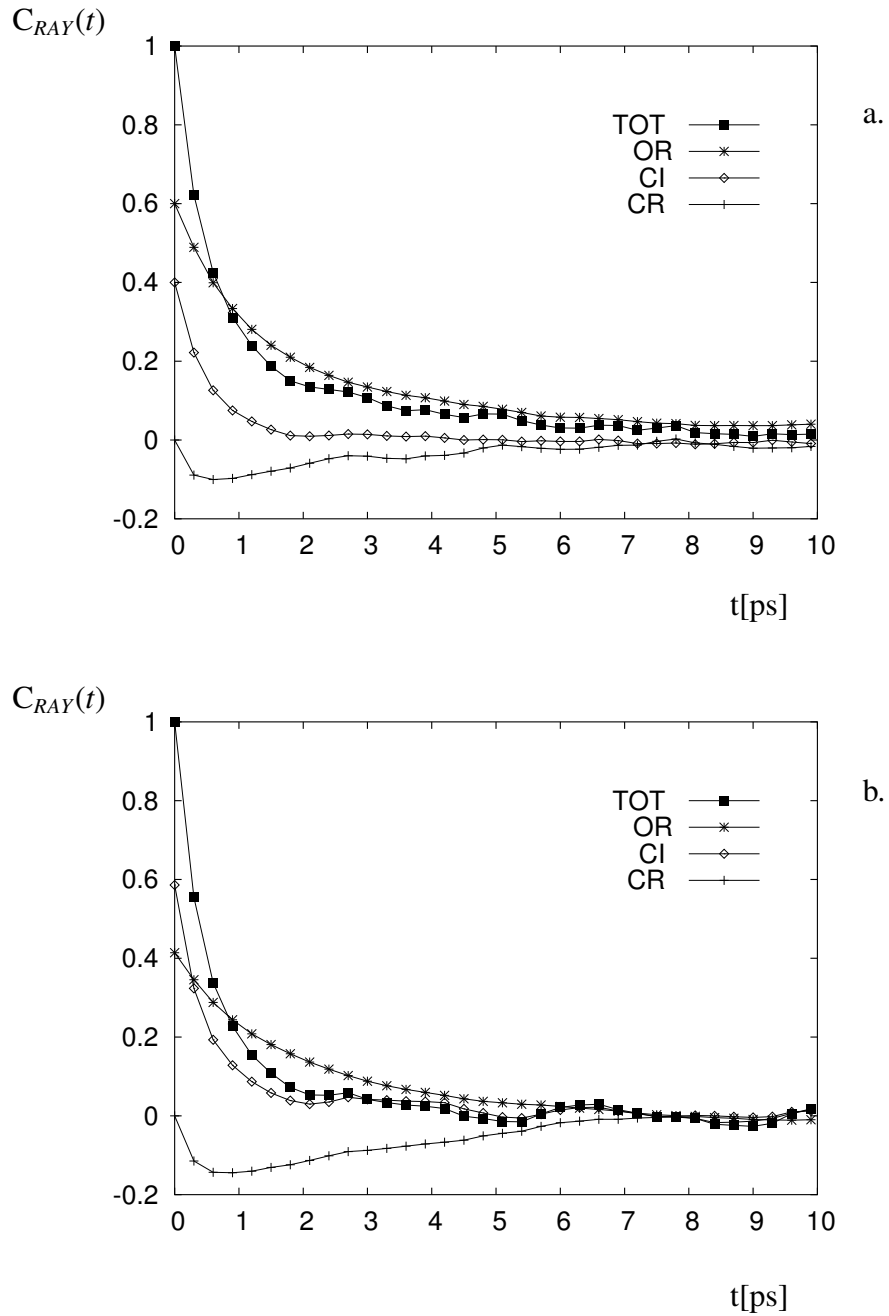


Figura 4.10: Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação a $C_{RAY}(t)$ para o CS_2 . (a) LJQ, (b) LJC

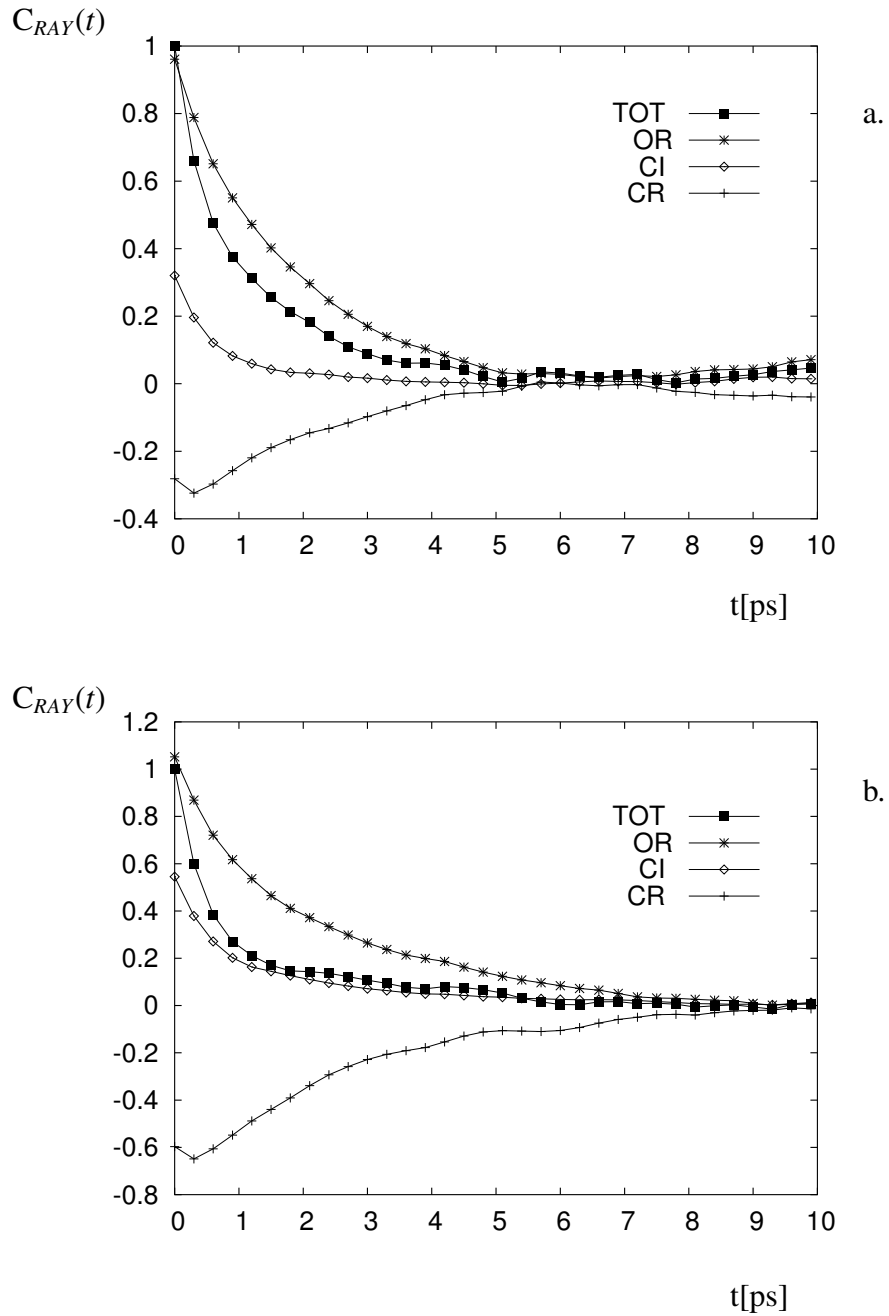


Figura 4.11: Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação a $C_{RAY}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$. (a) LJQ, (b) LJC

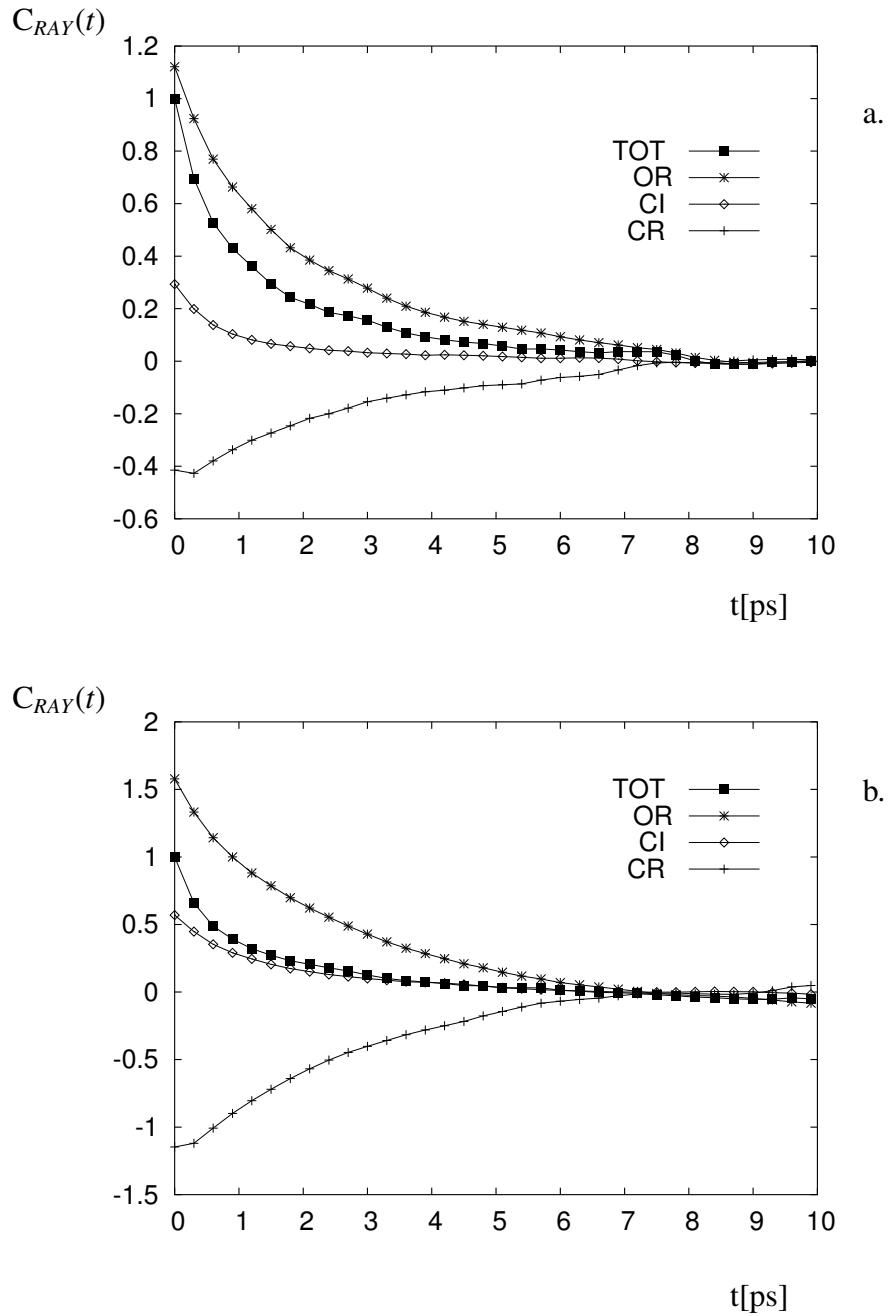


Figura 4.12: Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação a $C_{RAY}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$. (a) LJQ, (b) LJC

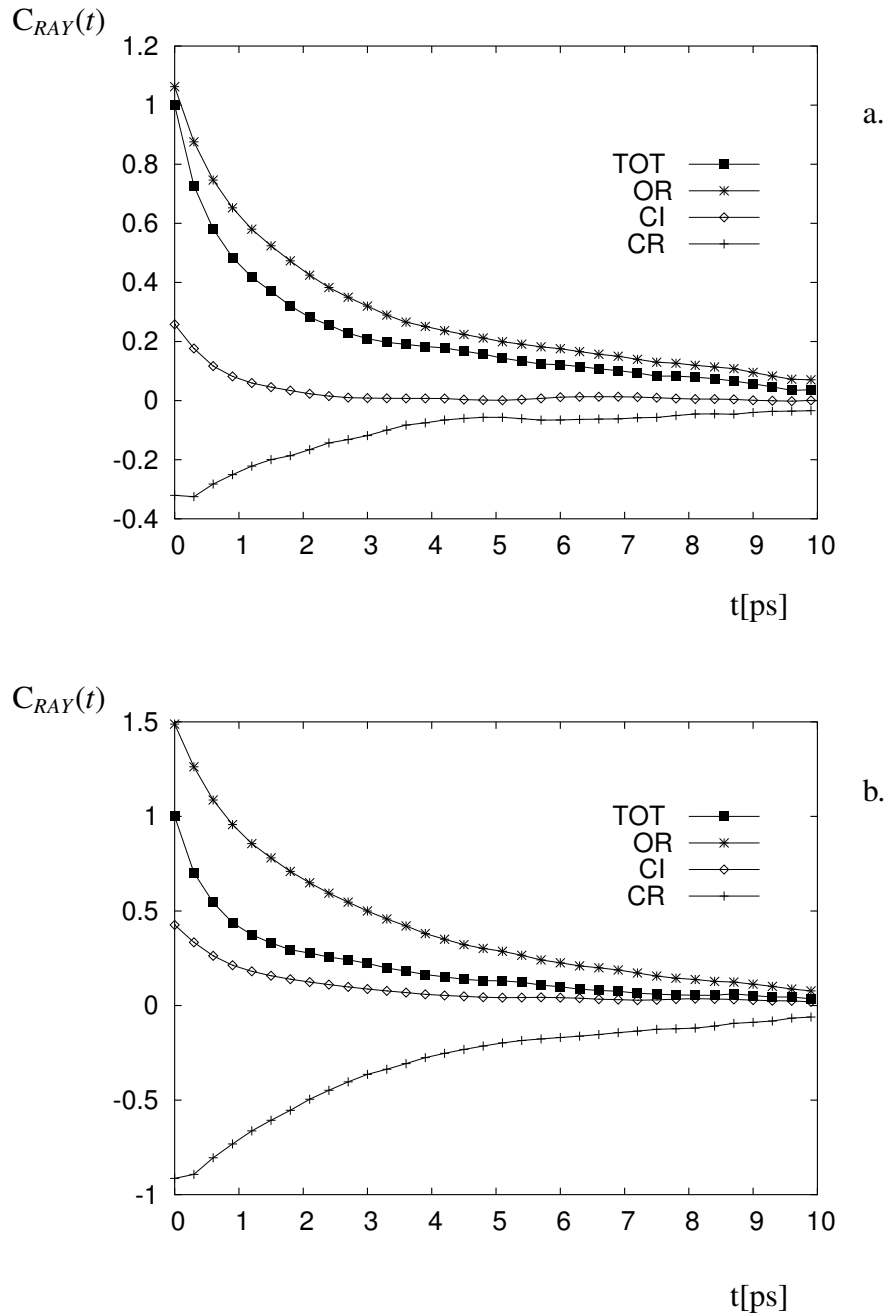


Figura 4.13: Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação a $C_{RAY}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,75$

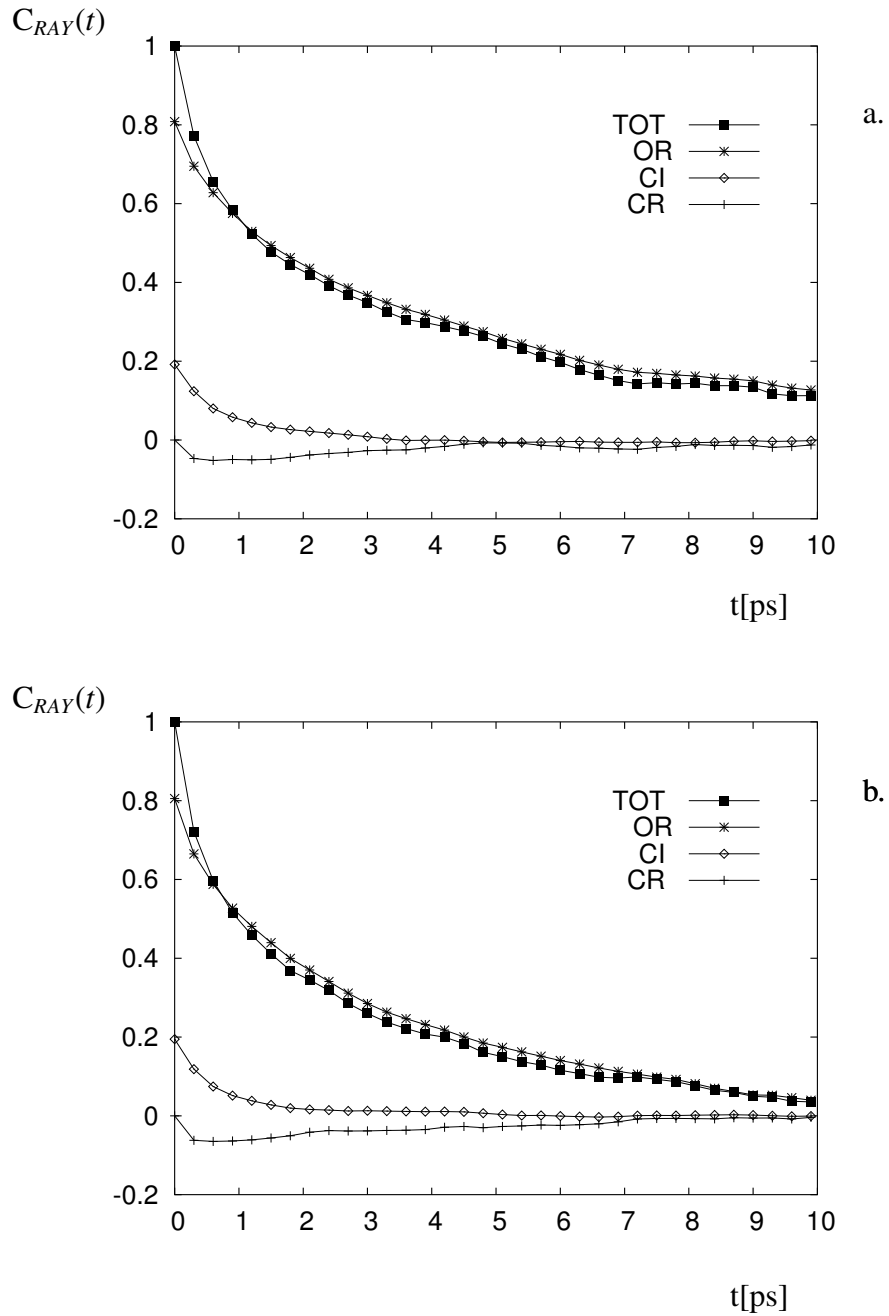


Figura 4.14: Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação a $C_{RAY}(0)$ para o C_6H_6 . (a) LJQ, (b) LJC

Com o potencial LJQ a contribuição orientacional é a mais significativa em toda a faixa de tempo e a fct total resultante apresenta um forte caráter orientacional. Nas misturas de composição $x_B = 0,25$ e $0,75$, a tempos mais longos, o espalhamento é praticamente orientacional. Um intenso cancelamento entre as contribuições orientacional e cruzada ocorre com o potencial LJC nas misturas, resultando em uma fct total de decaimento muito próximo a fct induzida por colisão. No CS_2 puro, a tempos curtos, a contribuição induzida é maior em relação à contribuição orientacional com o potencial LJQ. No benzeno puro o espalhamento é praticamente orientacional com os dois potenciais.

A transformada de Fourier das funções de correlação do espalhamento Rayleigh e o espectro experimental estão apresentadas nas figuras 4.20 a 4.24. A curva experimental foi obtida através dos parâmetros de Mori usados no ajuste ao espectro por Zoidis e Dorf Müller.⁴⁰

A resolução utilizada no cálculo das fct's não foi adequada para determinar o perfil espectral a altas frequências. As fct's totais para as misturas e líquidos puros foram então ajustadas a funções na forma dada abaixo, de acordo com o algoritmo de mínimos quadrados não lineares (Marquardt-Levenberg),¹²³

$$f(t) = \frac{aA}{a+b+c}e^{-a_1t} + e^{-a_2t} \left[\left(\frac{a_1A + (1-A)a_2}{b_1} \right) \sin(b_1t) + (1-A)\cos(b_1t) \right] + \frac{bA}{a+b+c}e^{-e_1t} + \frac{cA}{a+b+c}e^{-f_1t} \quad (4.10)$$

e o espectro foi calculado numericamente. Esta função é semelhante a usada no estudo de Geiger e Ladanyi⁴ e representa muito bem a fct em toda a faixa de tempo, como mostram as figuras 4.15 a 4.19 com o potencial LJQ. $f(t)$ também obedece as condições impostas para o cálculo da transformada de Fourier.¹²⁴

A comparação com o experimento é um processo crítico, dadas as incertezas no cálculo das transformadas de Fourier. Diferentes resoluções na escala temporal podem conduzir a conclusões bastante distintas.⁴⁻⁷ A resolução usada no cálculo numérico é igual a $3 \cdot 10^{-16} \text{s}$, o que resulta em um aumento na definição da escala temporal de 100 vezes em relação a resolução original do cálculo das fct's.

Considerando que as funções ajustadas representam com razoável fidelidade as funções de correlação, uma boa concordância entre os resultados computacionais e o espectro experimental é obtida.

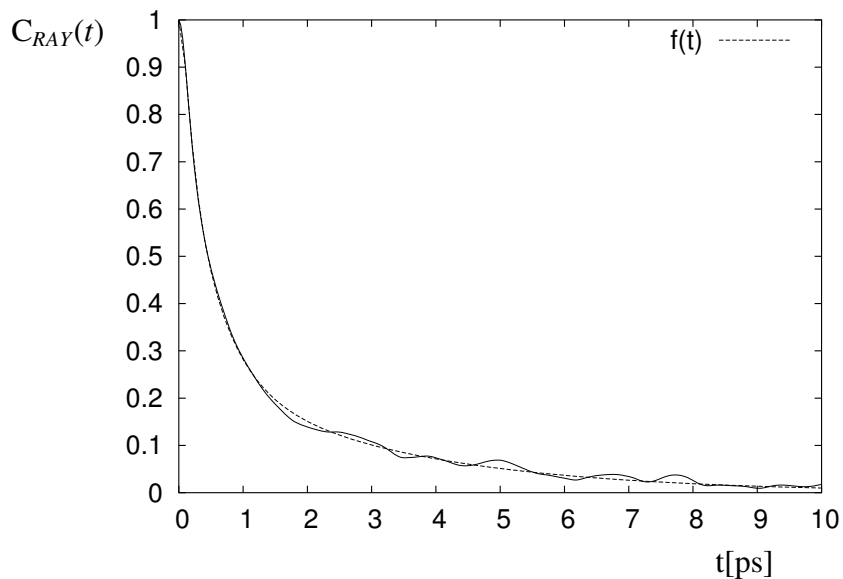


Figura 4.15: Fct do espalhamento despolariizado Rayleigh normalizada em relação ao valor inicial $t = 0$ e função de ajuste $f(t)$ para o CS_2

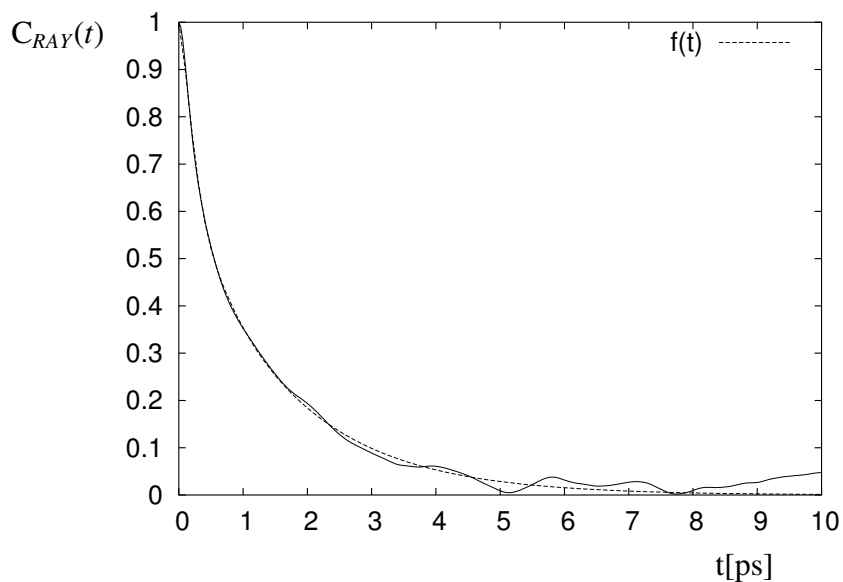


Figura 4.16: Fct do espalhamento despolariizado Rayleigh normalizada em relação ao valor inicial $t = 0$ e função de ajuste $f(t)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 na composição $x_B = 0,25$

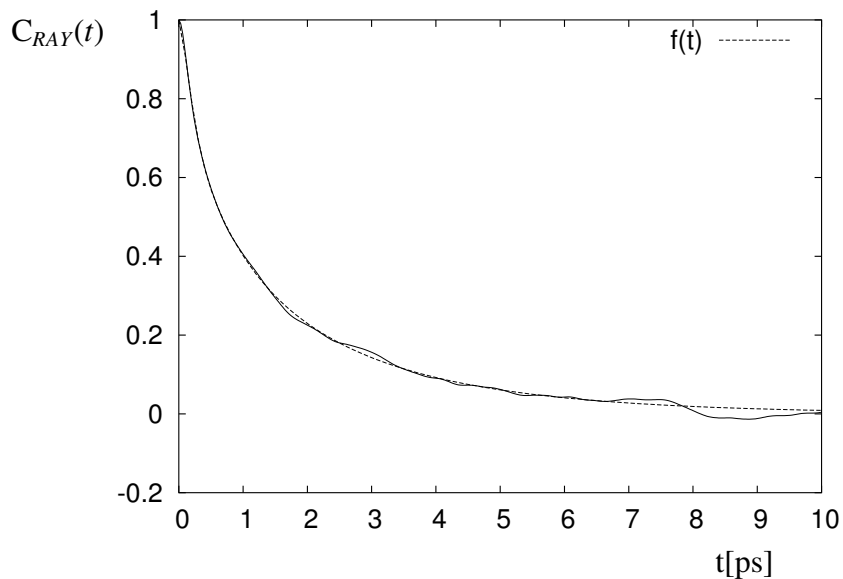


Figura 4.17: Fct do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizada em relação ao valor inicial $t = 0$ e função de ajuste $f(t)$ para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ na composição $x_B = 0,50$

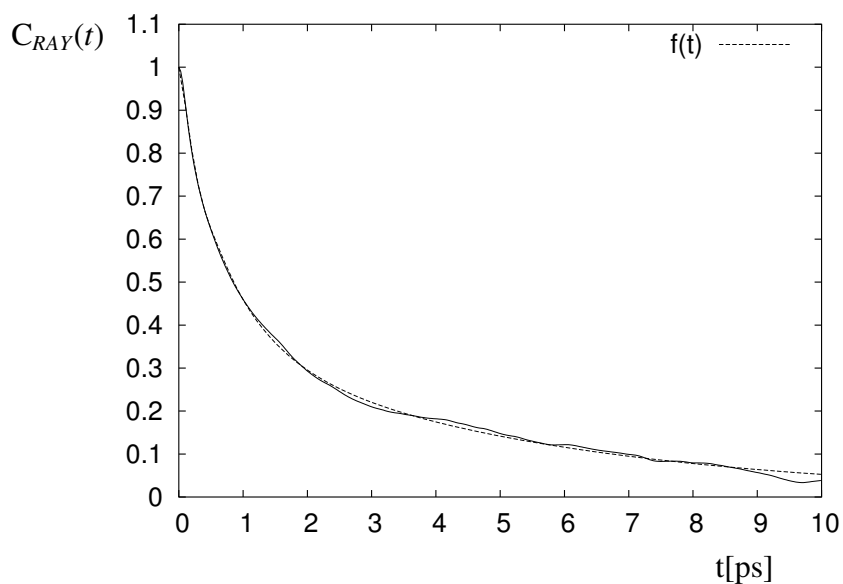


Figura 4.18: Fct do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizada em relação ao valor inicial $t = 0$ e função de ajuste $f(t)$ para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ na composição $x_B = 0,75$

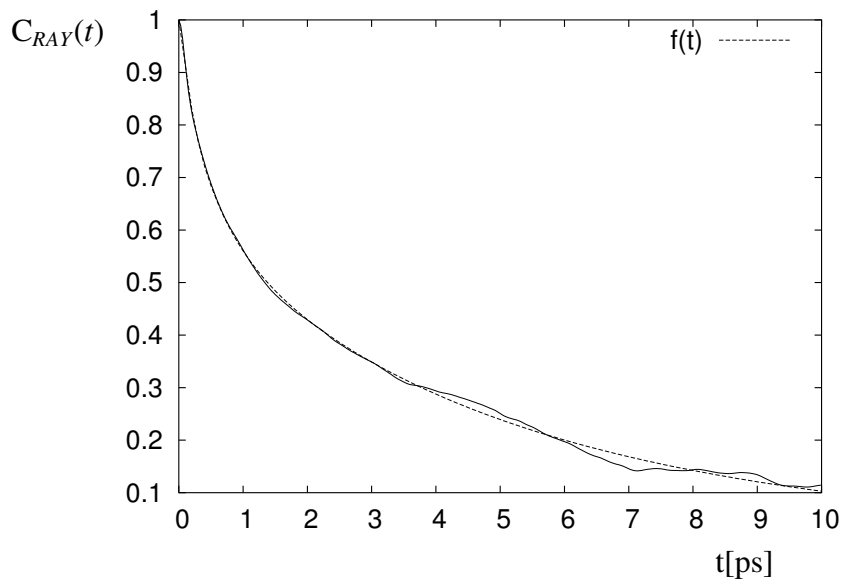


Figura 4.19: Fct do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizada em relação ao valor inicial $t = 0$ e função de ajuste $f(t)$ para o C_6H_6

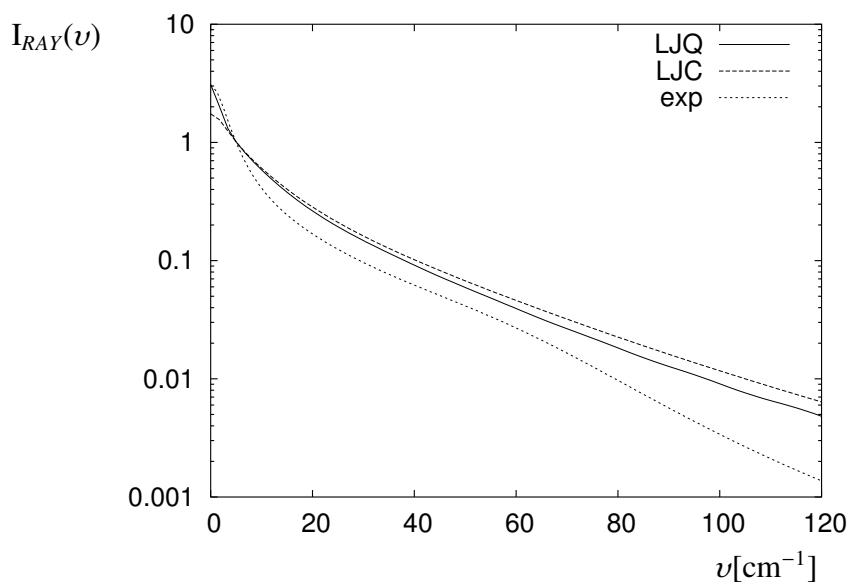


Figura 4.20: Espectros do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizados em relação aos valores de $\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ em escala semi-logarítmica para o CS_2

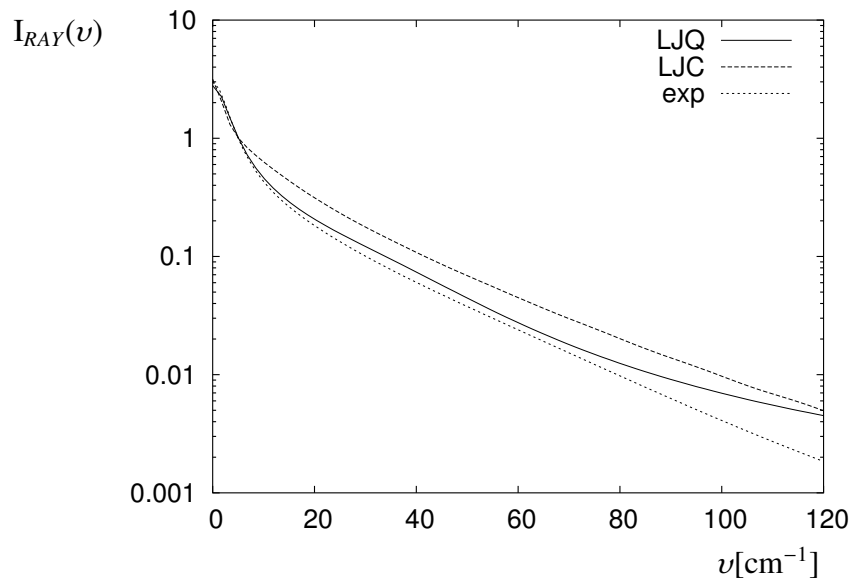


Figura 4.21: Espectros do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizados em relação aos valores de $\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ em escala semi-logarítmica para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,25$

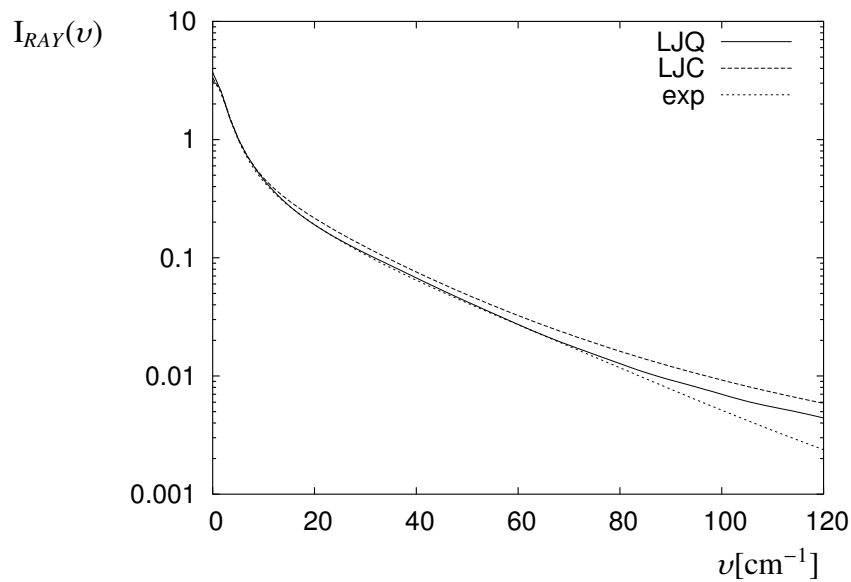


Figura 4.22: Espectros do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizados em relação aos valores de $\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ em escala semi-logarítmica para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,50$

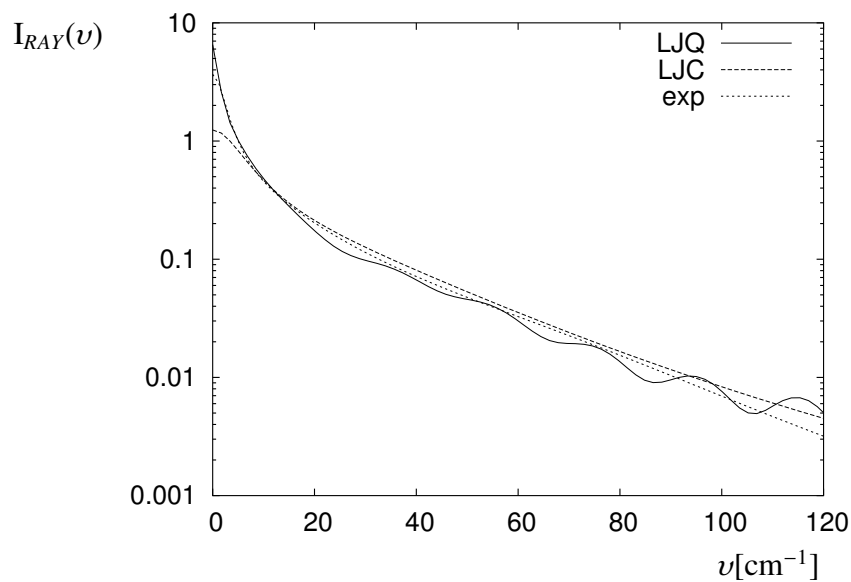


Figura 4.23: Espectro do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizados em relação aos valores de $\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ em escala semi-logarítmica para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,75$

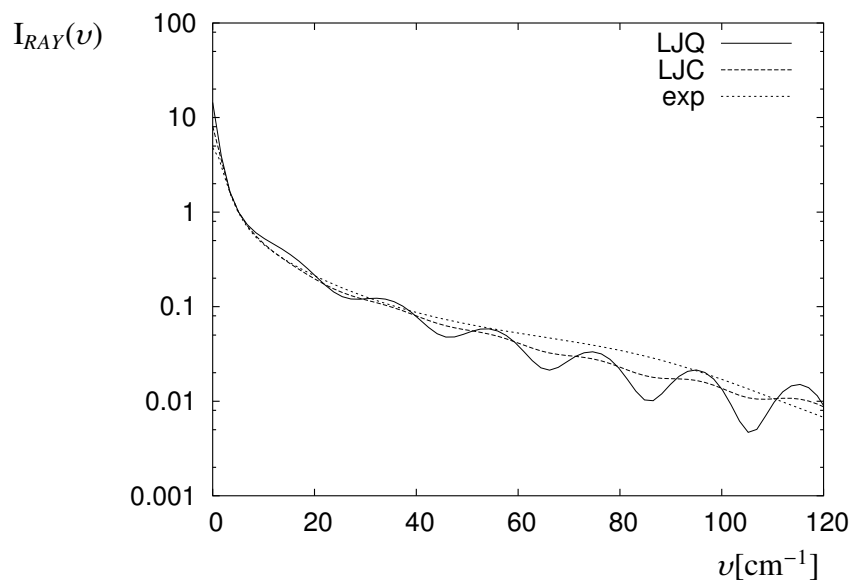


Figura 4.24: Espectro do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizados em relação aos valores de $\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ em escala semi-logarítmica para o C_6H_6

Uma maior proximidade entre os espectros calculados com o potencial LJQ e o experimento ocorre nas misturas, caracterizando o espalhamento com uma forte contribuição orientacional.

As fct's totais e contribuições do espalhamento Raman como também os espectros na escala de frequência correspondente são dados nas figuras 4.25 a 4.32. Com o potencial LJQ a contribuição orientacional é dominante em toda a faixa de tempo na correlação das polarizabilidades de moléculas de CS_2 nas misturas, de acordo com as figuras 4.25 a 4.28 e é máxima na composição $x_B = 0,75$. Os espectros, portanto, apresentam elevado caráter orientacional a baixas frequências. A contribuição induzida por colisão é a mais significativa na correlação das polarizabilidades de moléculas de benzeno em toda a faixa de tempo nas misturas e no líquido puro a tempos curtos. Quanto maior a diluição em CS_2 , maior a fração da correlação nas polarizabilidades induzidas por colisão e este comportamento é refletido na escala de frequências por um espectro próximo a contribuição induzida, principalmente a frequências mais elevadas.

Com o potencial LJC as fct's totais do CS_2 no líquido puro e nas misturas e do benzeno nas misturas apresentam a contribuição induzida por colisão mais pronunciada, resultando em uma função de correlação total mais próxima a $C_{RAM,CI}(t)$ e em um espectro total de elevado caráter induzido.

A velocidade de decaimento das fct's e das contribuições é estudada através dos gráficos das figuras 4.33 a 4.39 para os líquidos e misturas de composição $x_B = 0,50$ com os potenciais LJQ e LJC. As funções são normalizadas em relação ao valor inicial e plotadas em escala semi-logarítmica. Em todos os gráficos a contribuição orientacional decai mais lentamente em relação a contribuição induzida. No espalhamento Raman a diferença também é evidente, mas a velocidade de decaimento orientacional aumenta devido a ausência do termo de correlação intermolecular (g_2).

As fct's totais calculadas com os potenciais LJQ e LJC apresentam velocidades de decaimento próximas para o espalhamento Rayleigh, o que seria esperado a partir dos resultados das figuras 4.20 a 4.24, e também para o espalhamento Raman.

Uma relação mais definida para a relaxação temporal com a composição da mistura é dada através dos tempos de correlação apresentados nas tabelas 4.12 e 4.13. Também estão inseridos os resultados experimentais de espalhamento despolarizado Rayleigh.⁴⁰

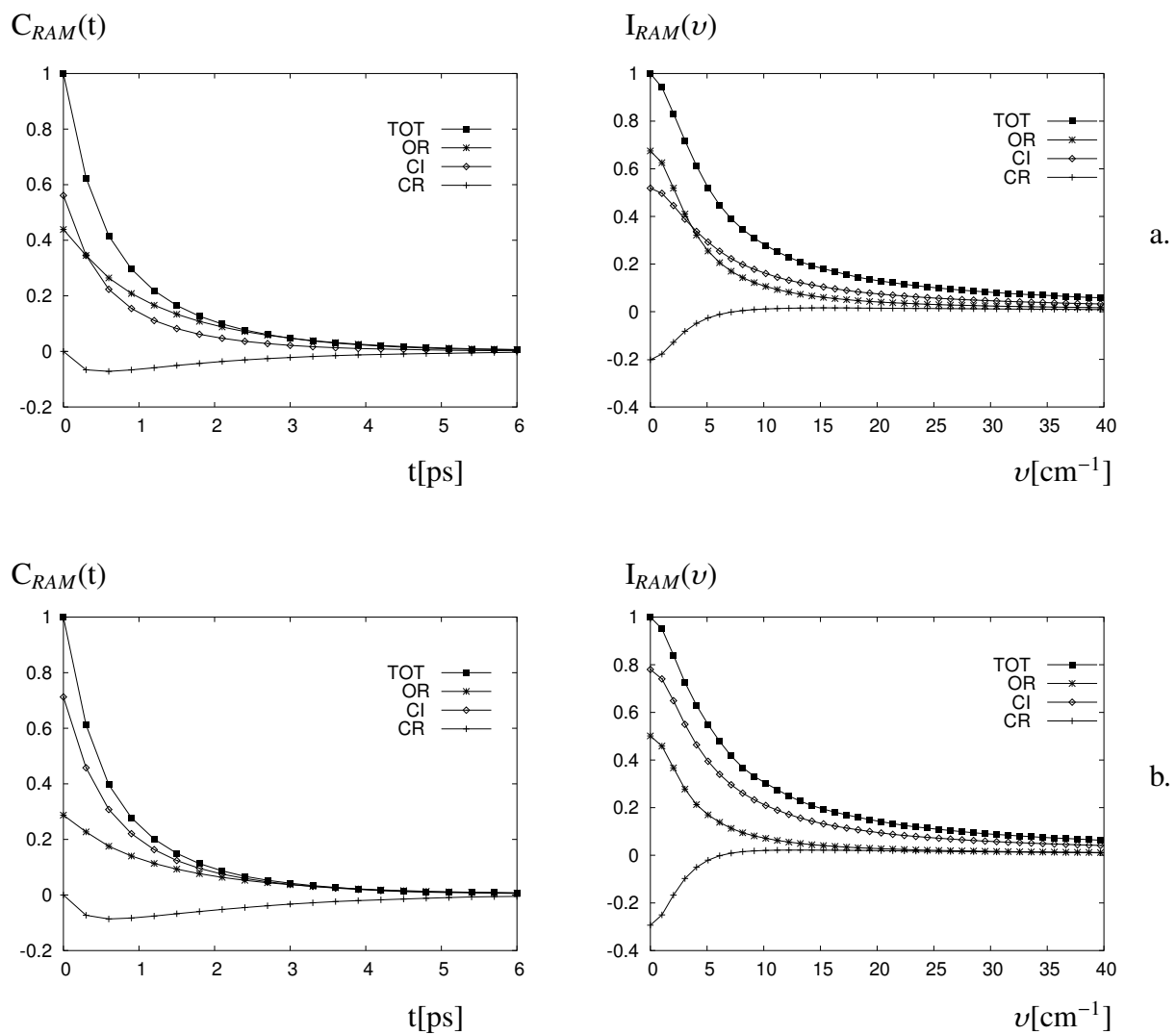


Figura 4.25: Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizadas em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o CS_2 . (a) LJQ, (b) LJC

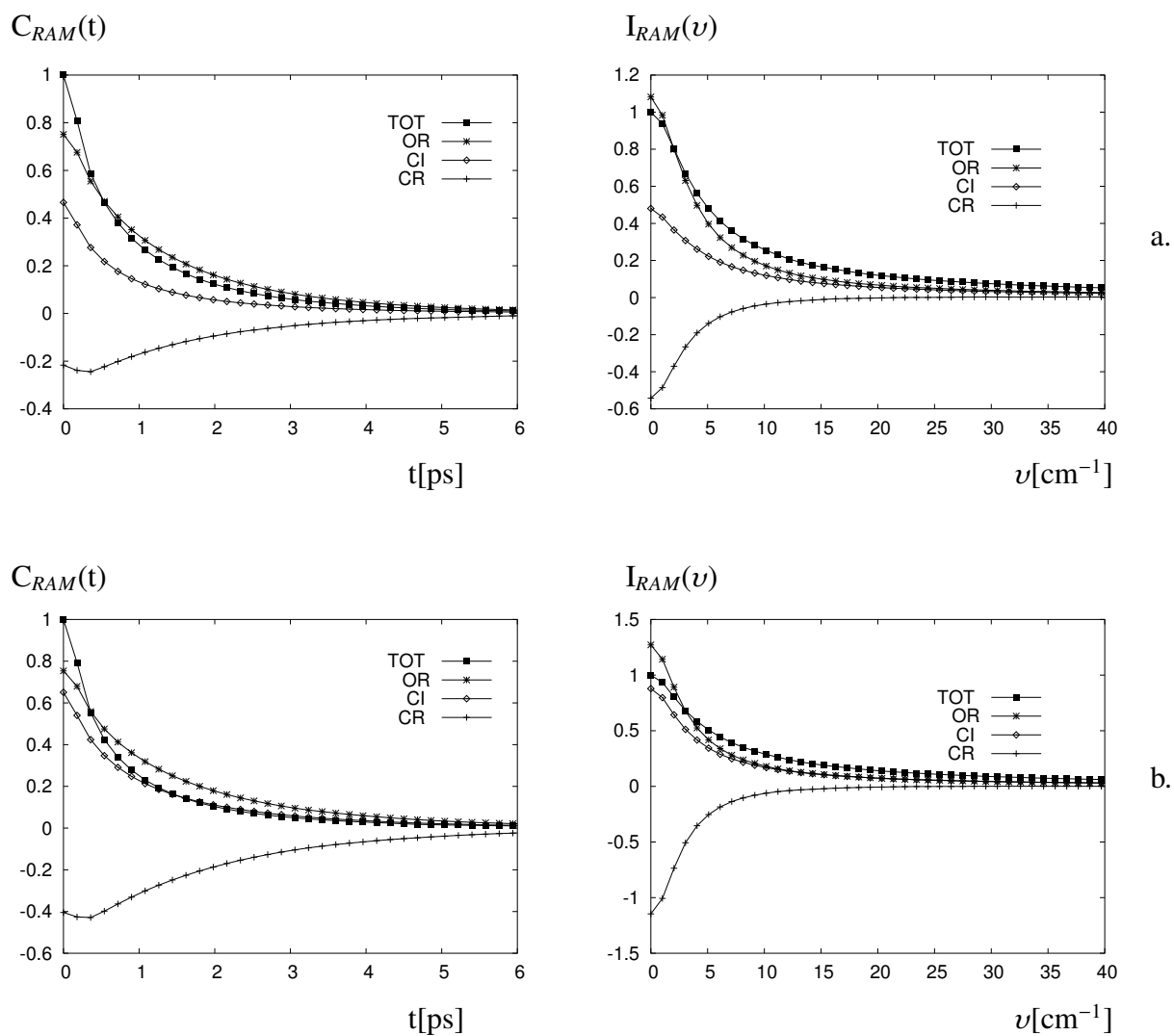


Figura 4.26: Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o CS_2 na mistura de composição $x_B = 0,25$. (a) LJQ, (b) LJC

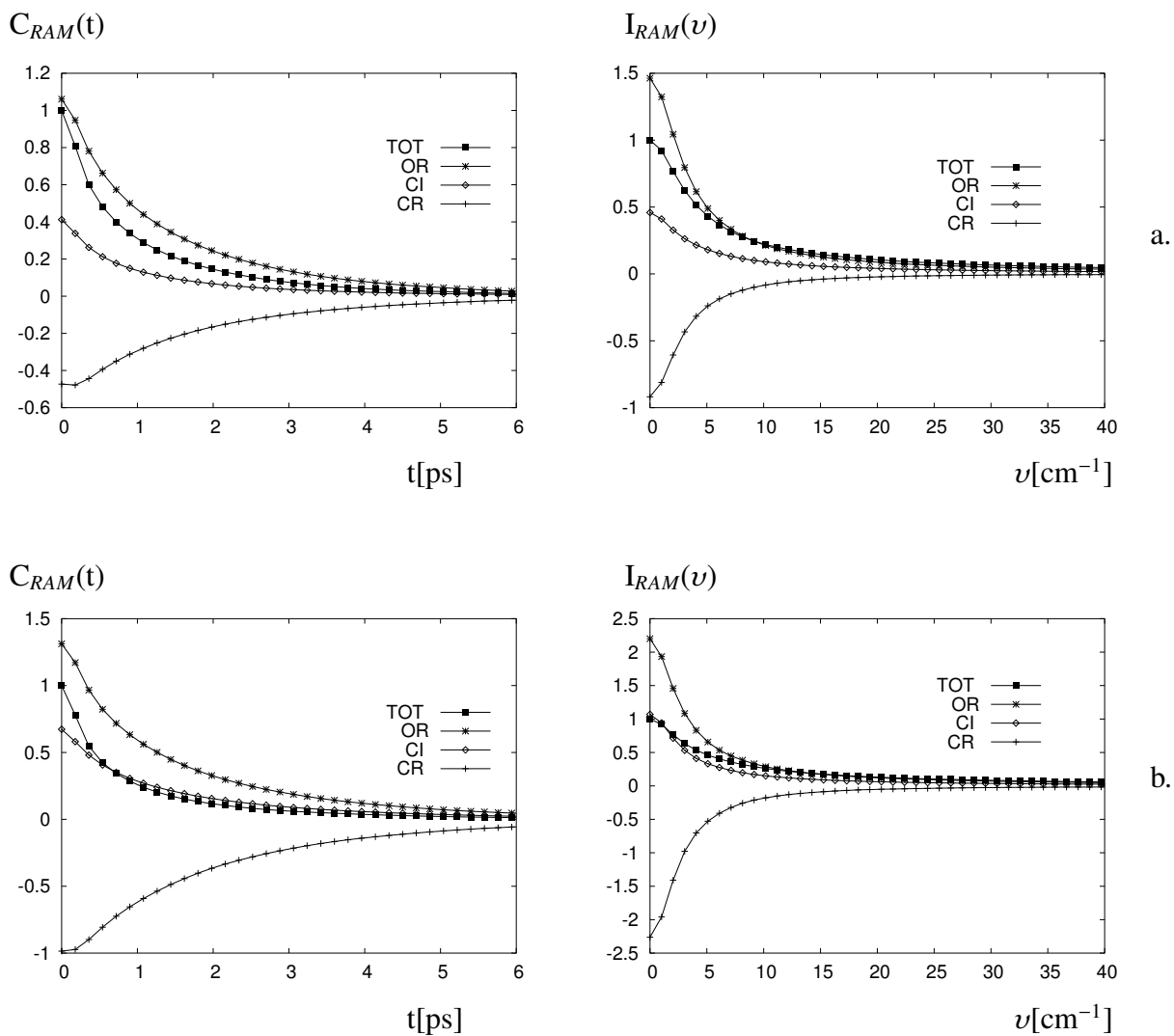


Figura 4.27: Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o CS_2 na mistura de composição $x_B = 0,50$. (a) LJQ, (b) LJC

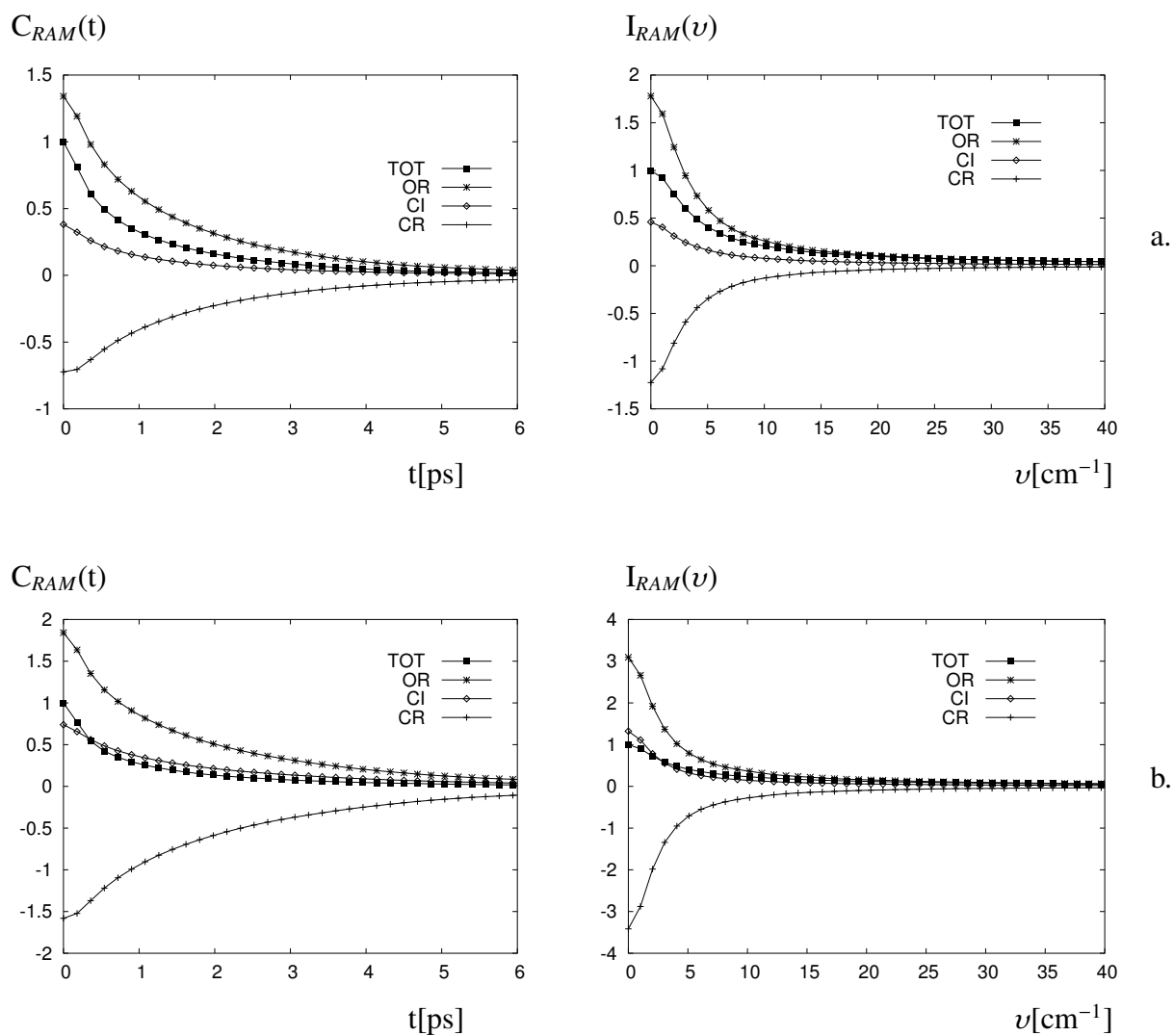


Figura 4.28: Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o CS_2 na mistura de composição $x_B = 0,75$. (a) LJQ, (b) LJC

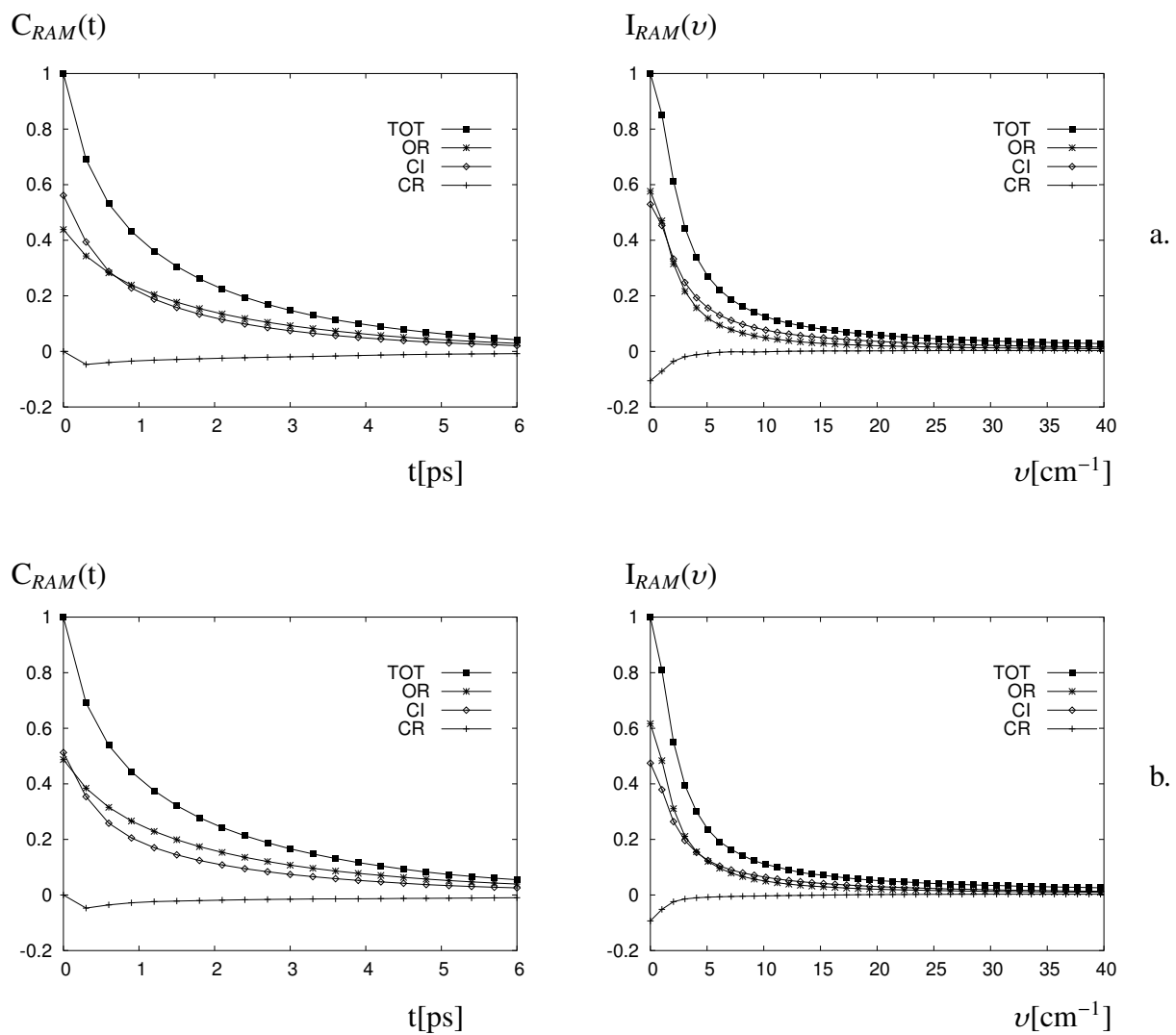


Figura 4.29: Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o C_6H_6 . (a) LJQ, (b) LJC

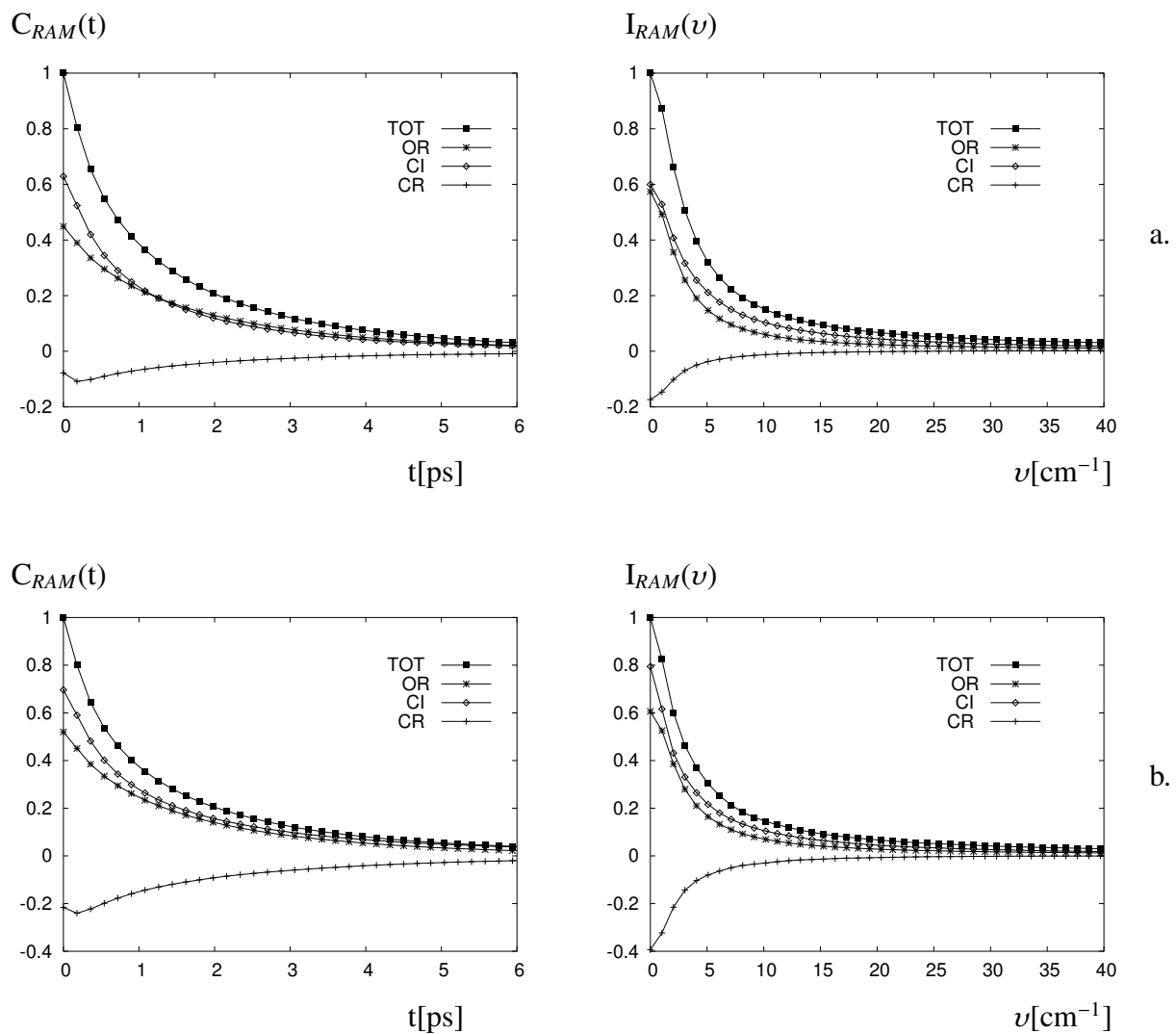


Figura 4.30: Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o C_6H_6 na mistura de composição $x_B = 0,75$. (a) LJQ, (b) LJC

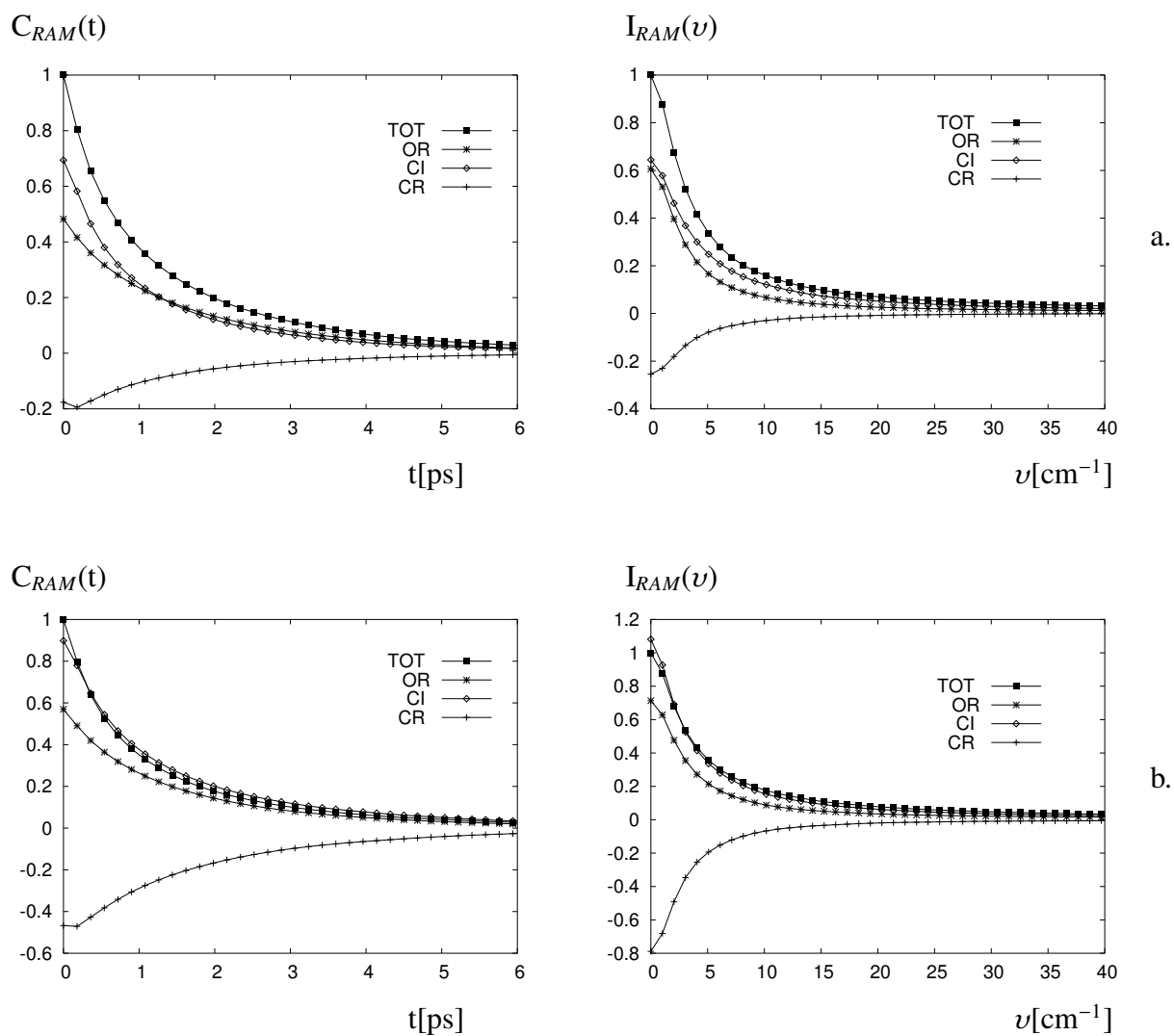


Figura 4.31: Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o C_6H_6 na mistura de composição $x_B = 0,50$. (a) LJQ, (b) LJC

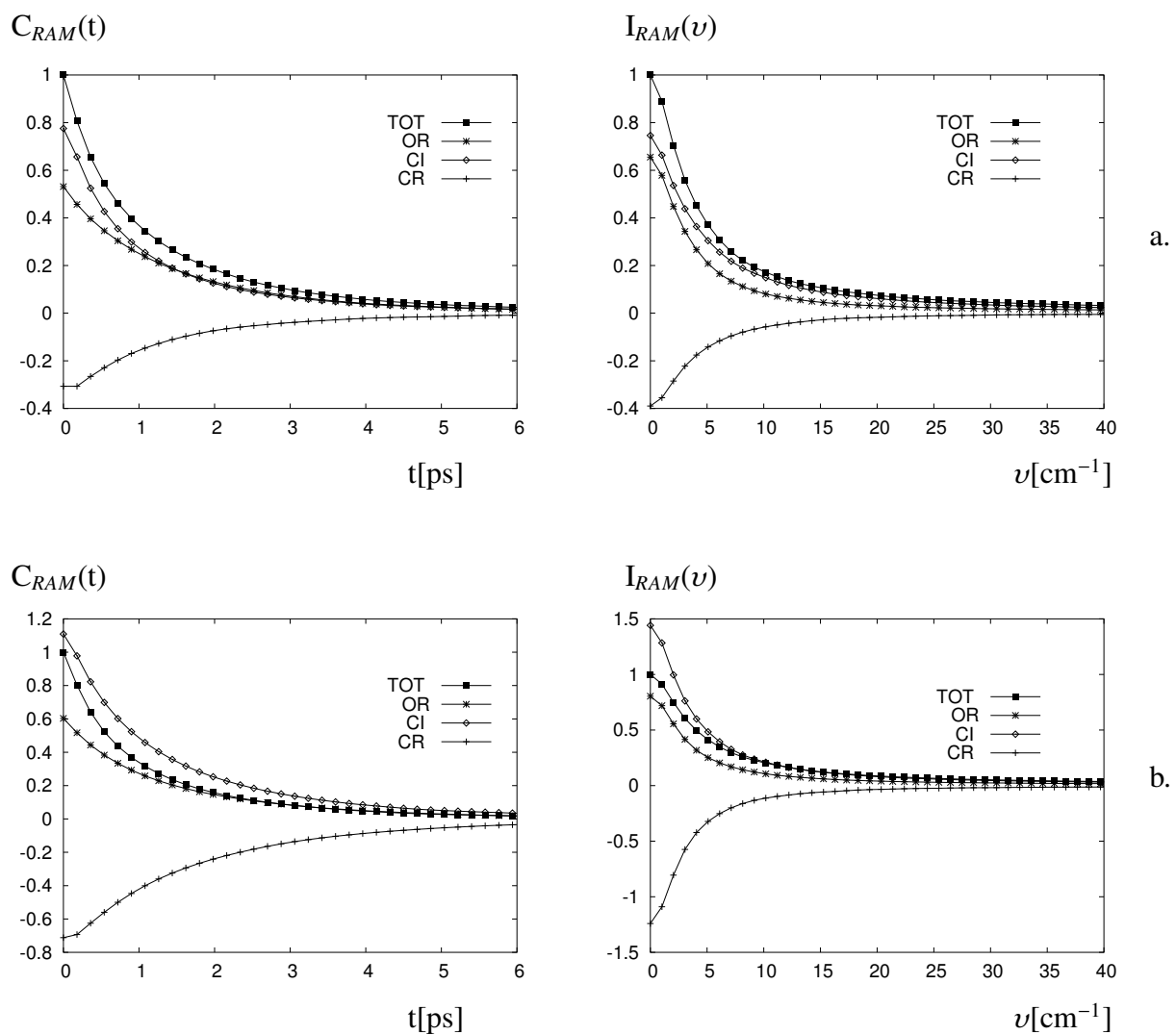


Figura 4.32: Fct's e espectros do espalhamento despolarizado Raman normalizados em relação a $C_{RAM}(0)$ e $I_{RAM}(0)$, respectivamente, para o C_6H_6 na mistura de composição $x_B = 0,25$. (a) LJQ, (b) LJC

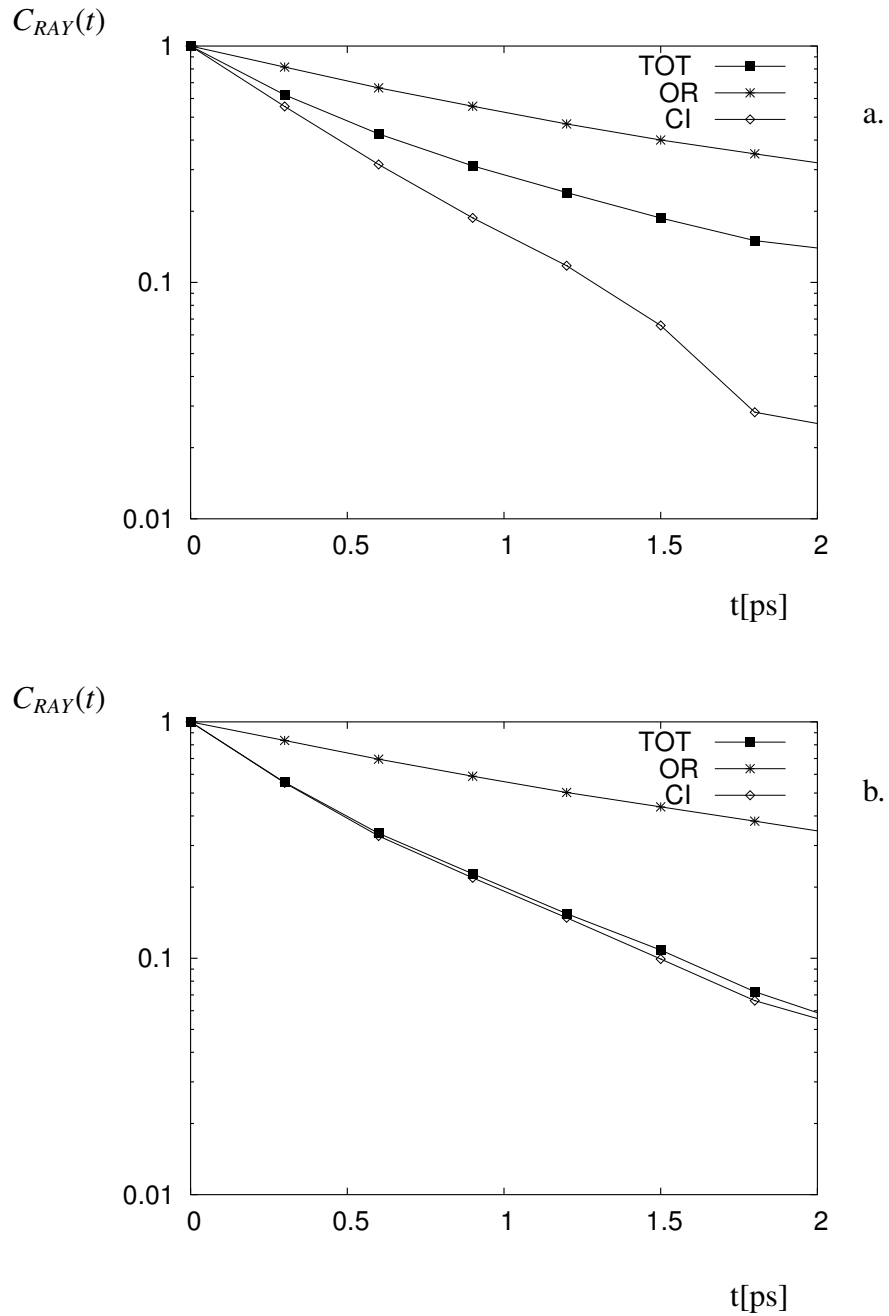


Figura 4.33: Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o CS_2 em escala semi-logarítmica. (a) LJQ (b) LJC

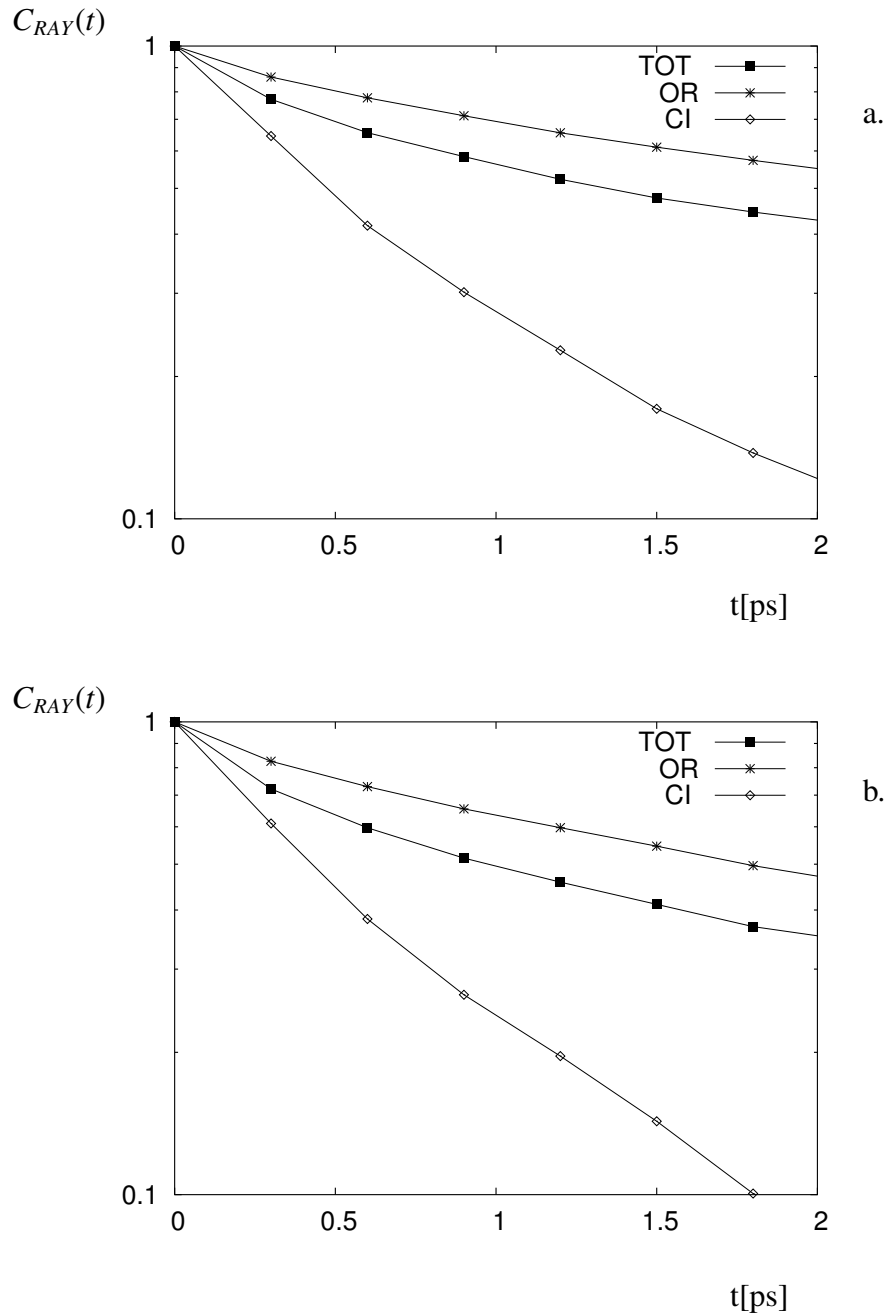


Figura 4.34: Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o C_6H_6 em escala semi-logarítmica. (a) LJQ (b) LJC

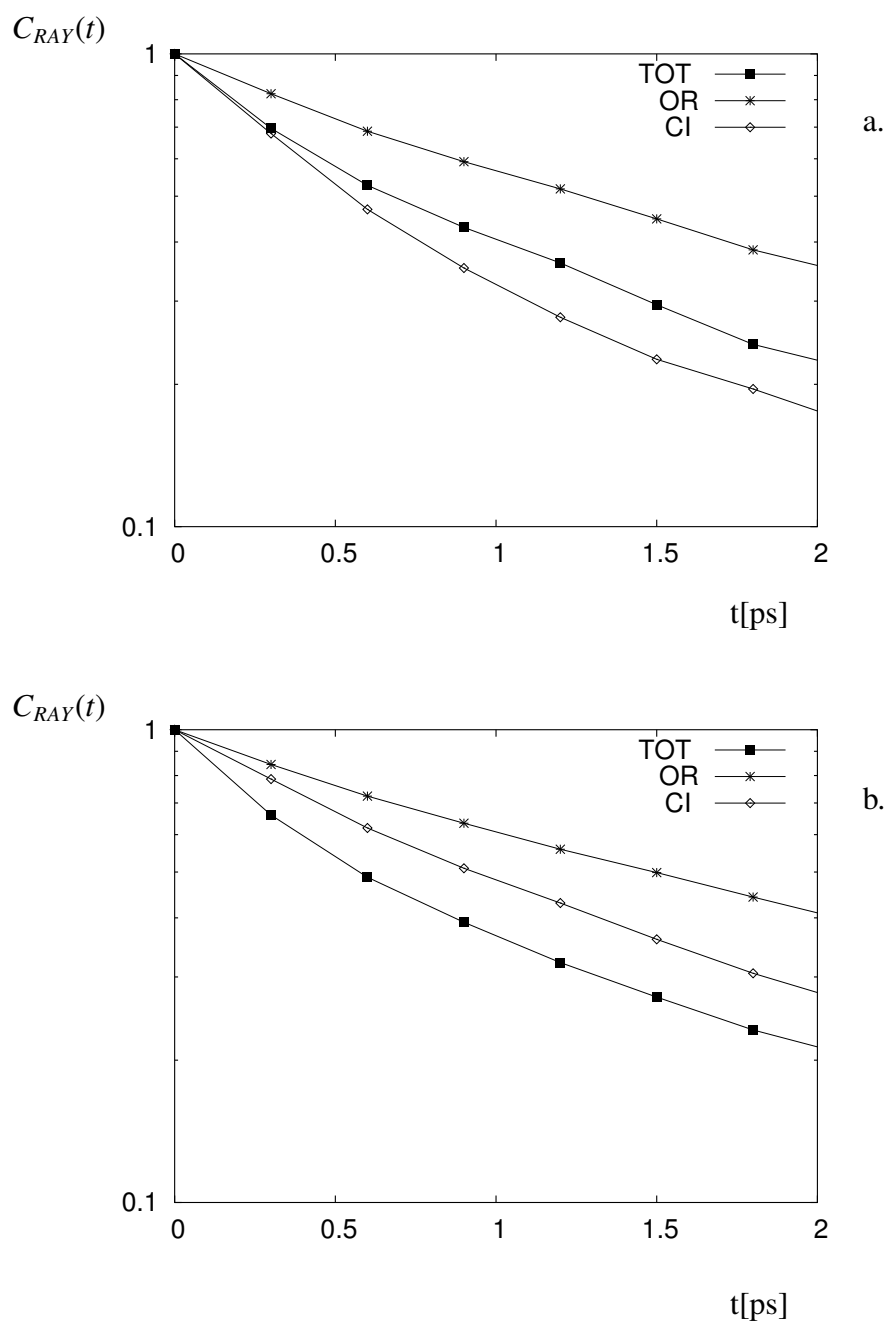


Figura 4.35: Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ em escala semi-logarítmica. (a) LJQ, (b) LJC

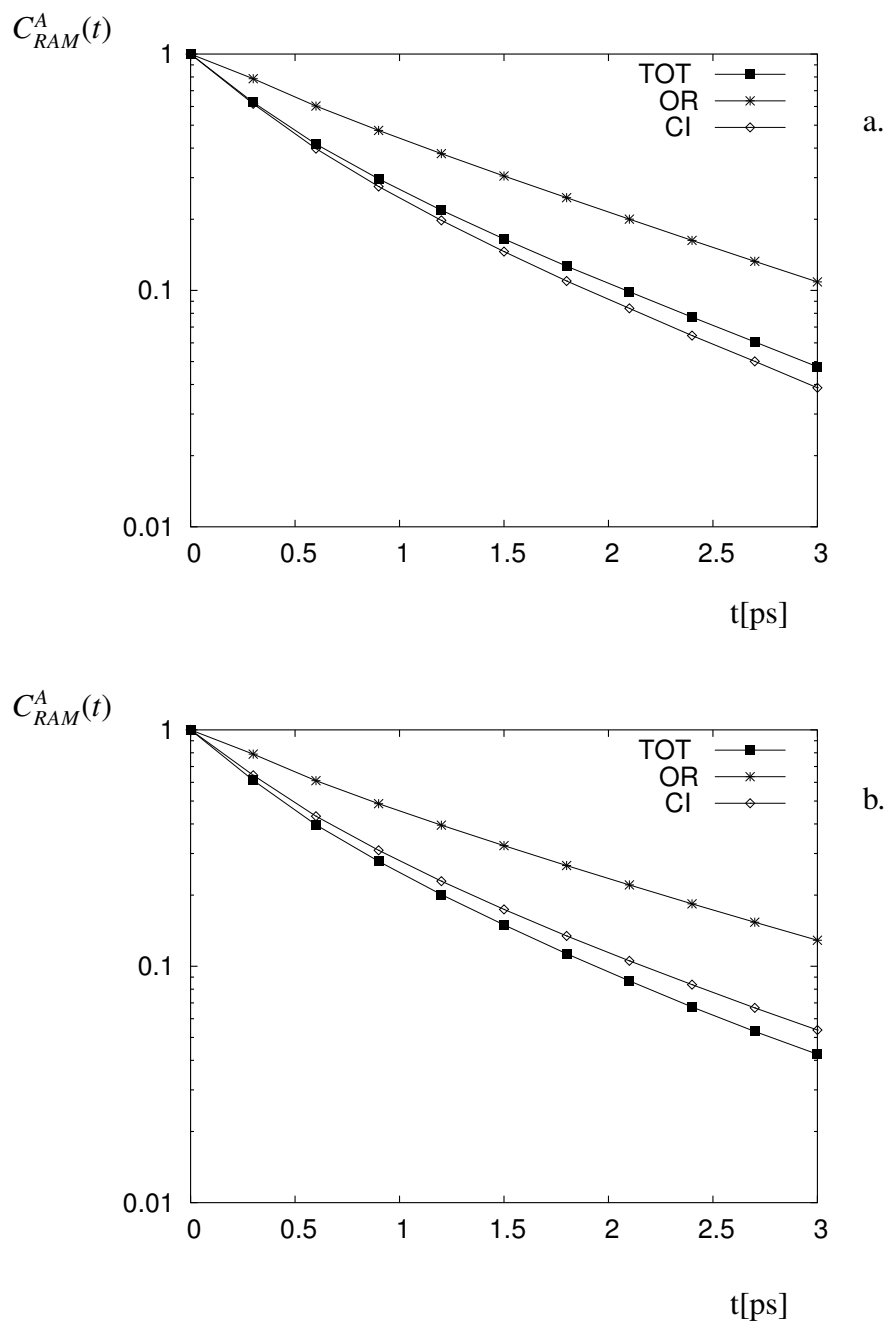


Figura 4.36: Fct's do espalhamento despolarizado Raman normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o CS_2 em escala semi-logarítmica. (a) LJQ (b) LJC

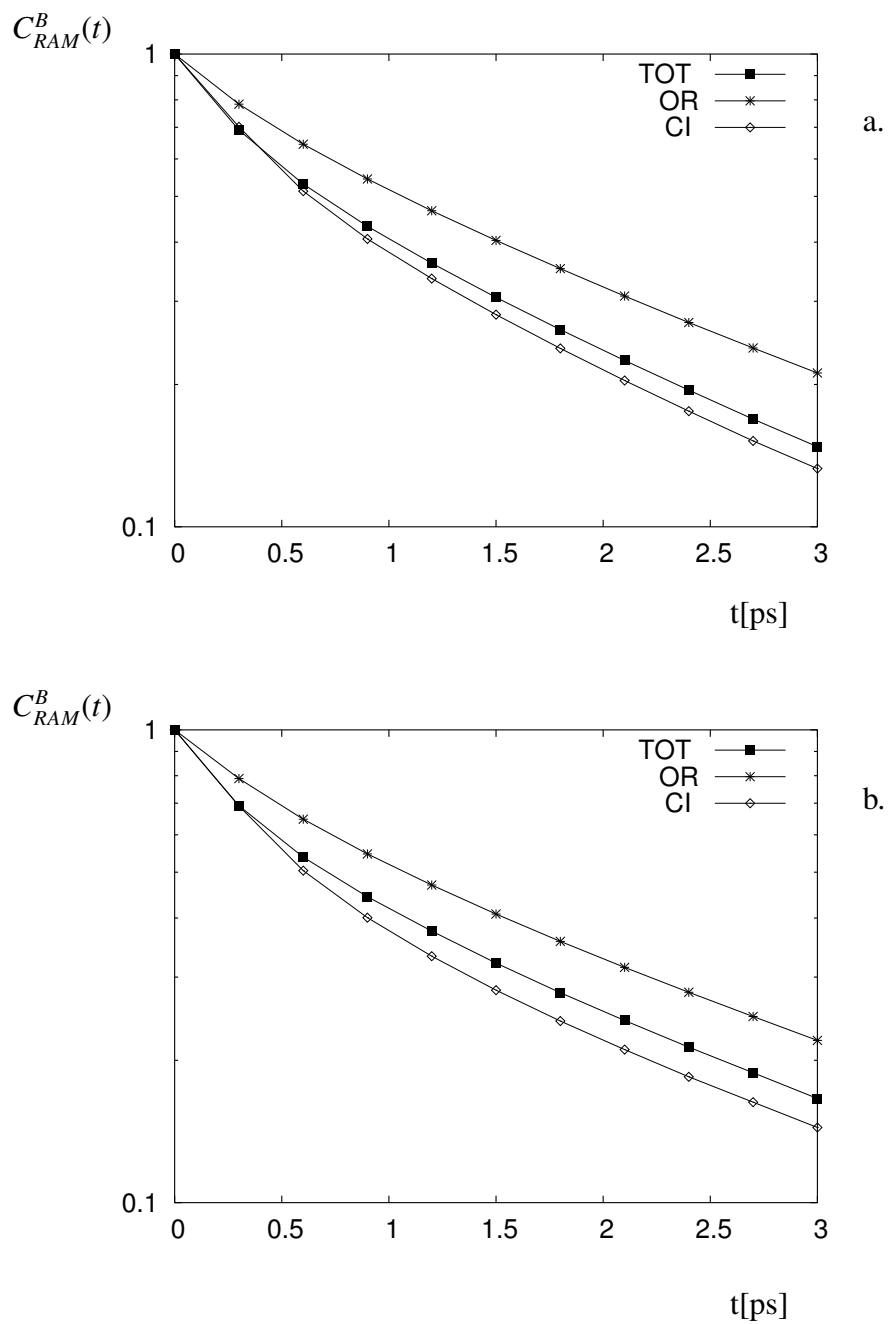


Figura 4.37: Fct's do espalhamento despolarizado Raman normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o C_6H_6 em escala semi-logarítmica. (a) LJQ, (b) LJC

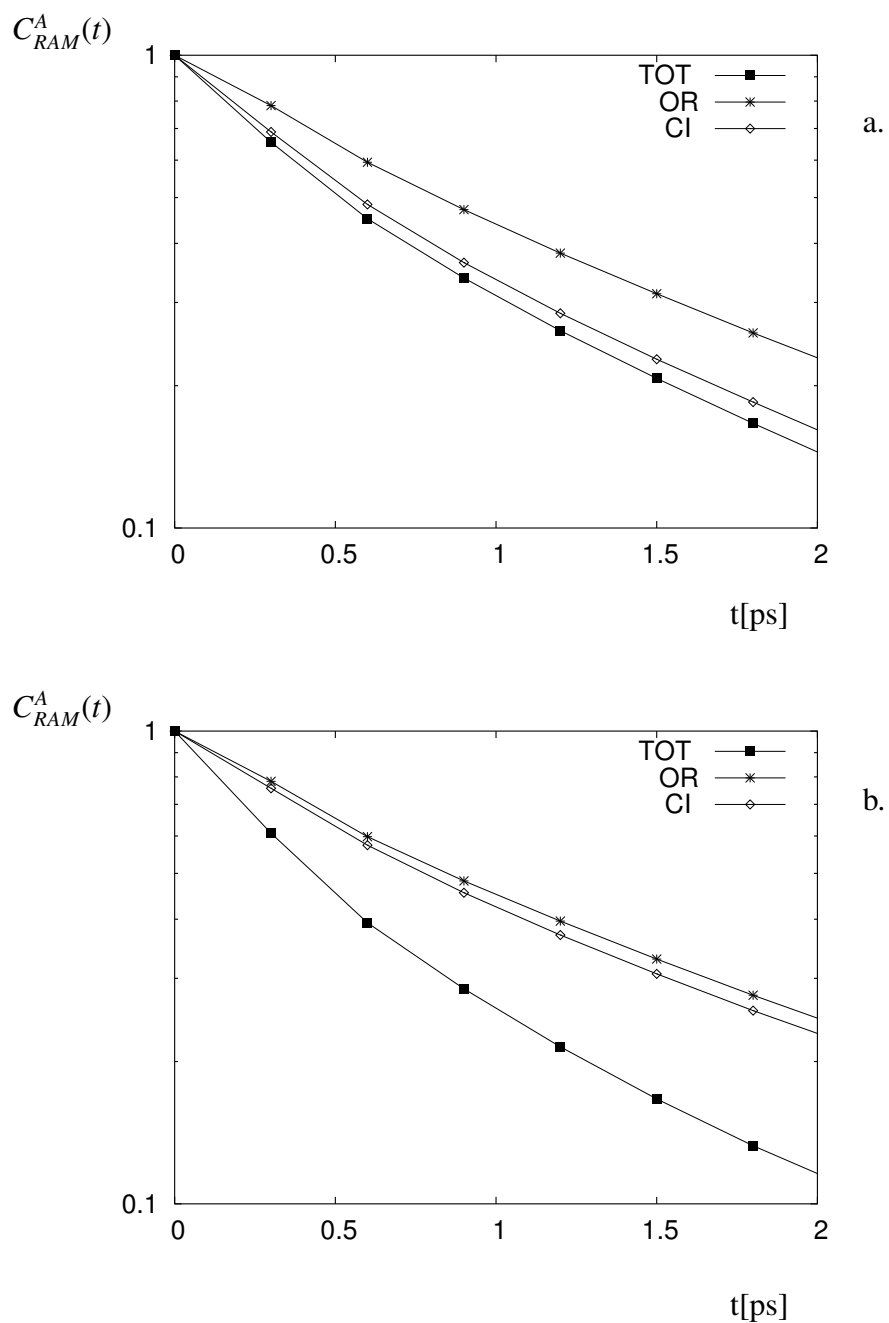


Figura 4.38: Fct's do espalhamento despolarizado Raman normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o CS_2 na mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,50$ em escala semi-logarítmica. (a) LJQ, (b) LJC

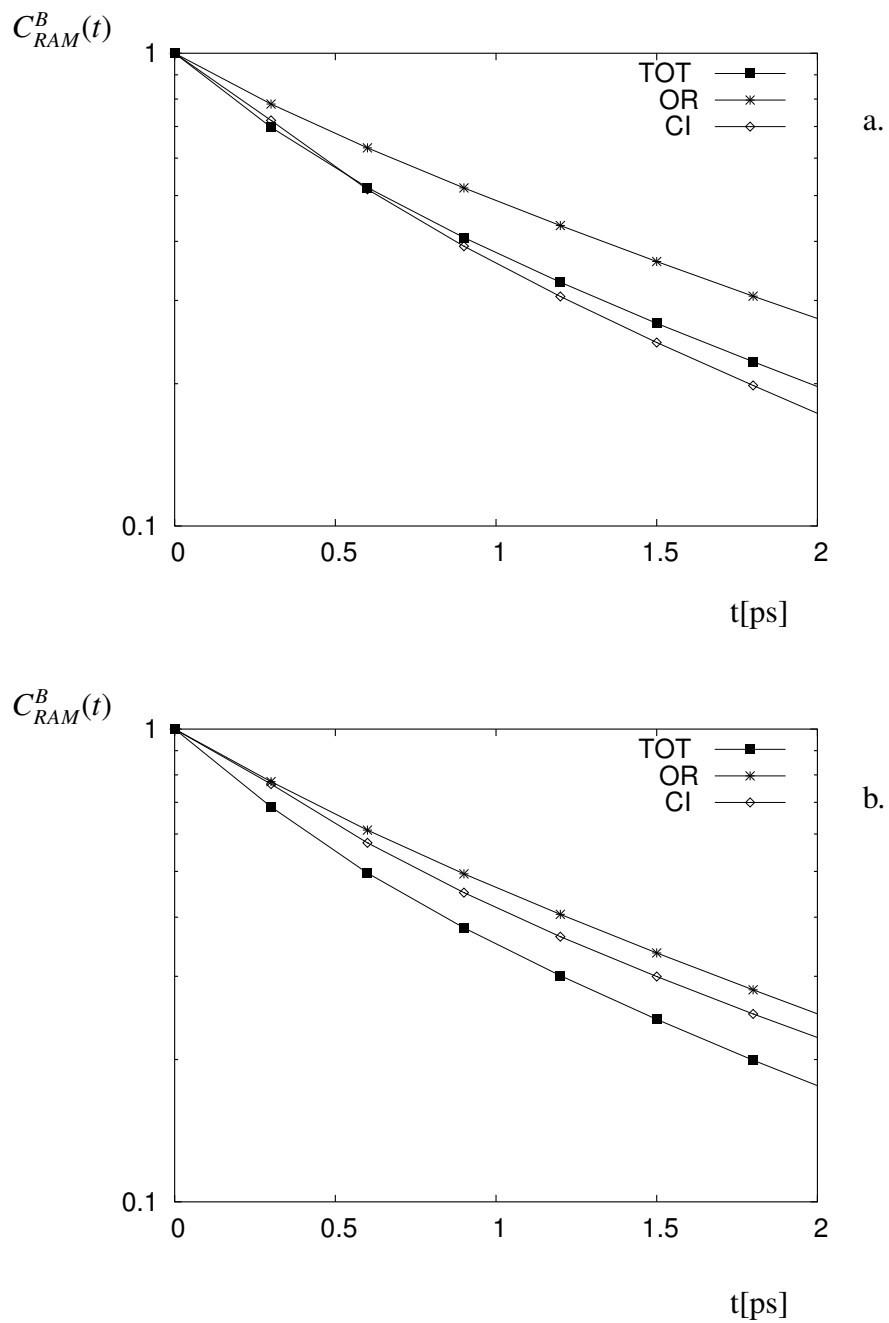


Figura 4.39: Fct's do espalhamento despolarizado Raman normalizadas em relação ao valor inicial $t = 0$ para o C_6H_6 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ em escala semi-logarítmica. (a) LJQ, (b) LJC

Tabela 4.12: Tempos de correlação do espalhamento despolarizado Rayleigh em ps das contribuições orientacional e induzida por colisão das misturas CS₂/C₆H₆ e dos líquidos puros

x_B	τ_{OR}^a	τ_{CI}^a	τ_{OR}^b	τ_{CI}^b	τ_{OR}^{exp} 40	τ_{CI}^{exp} 40
0	2,24	0,55	1,94	0,61	1,73	0,27
0.25	1,70	0,78	2,17	1,45	1,74	0,30
0.50	2,14	1,29	2,15	1,59	1,82	0,31
0.75	3,12	0,84	3,01	1,83	2,1	0,32
1	4,49	0,81	3,23	0,75	2,5	0,27

x_B : fração molar de benzeno

a - LJQ

b - LJC

Tabela 4.13: Tempos de correlação do espalhamento despolarizado Raman em ps das contribuições orientacional e induzida por colisão do CS₂ e C₆H₆ nas misturas CS₂/C₆H₆ e nos líquidos puros

x_B	τ_{OR}^A a	τ_{CI}^A a	τ_{OR}^B a	τ_{CI}^B a	τ_{OR}^A b	τ_{CI}^A b	τ_{OR}^B b	τ_{CI}^B b	τ_{OR}^{exp}
0	1,32	0,77	-	-	1,42	0,89	-	-	1,45, ¹³ 1,5 ⁷²
0.25	1,34	0,95	1,49	1,15	1,44	1,15	1,46	1,42	
0.50	1,41	1,13	1,61	1,19	1,51	1,43	1,51	1,45	
0.75	1,42	1,28	1,69	1,26	1,63	1,74	1,61	1,52	
1	-	-	1,94	1,39	-	-	2,05	1,50	2,6, ⁷² 2,8 ⁷³

x_B : fração molar de benzeno, A: CS₂, B: C₆H₆

a - LJQ

b - LJC

Os maiores tempos de correlação da contribuição induzida para as misturas em relação aos líquidos puros obtidos experimentalmente, evidenciam a formação de agregados de tempo de vida curto. Um comportamento semelhante de τ_{CI} com a composição de benzeno é encontrado na simulação. No entanto, ocorrem diferenças nas magnitudes dos valores computacionais e experimentais. Enquanto no experimento a relação τ_{OR}/τ_{CI} é de aproximadamente 6 para as misturas, o valor calculado com o potencial LJQ oscila entre 2 e 4 e é aproximadamente 1,5 com o potencial LJC. A ordem de separação na escala temporal entre as contribuições orientacional e induzida por colisão encontrada no experimento não é a mesma na simulação. A correlação entre a dinâmica orientacional e translacional, atribuída ao termo cruzado, está presente nas misturas, como foi visto nas figuras 4.11 a 4.13, principalmente nos resultados obtidos com o potencial LJC. Considerando, portanto, a separação na escala temporal, os valores obtidos com o potencial LJQ estão em maior concordância com os resultados experimentais. Os tempos de correlação orientacionais para os líquidos puros calculados com o potencial LJC, no entanto, reproduzem melhor o experimento.

O tempo de correlação τ_{CI} para as misturas no espalhamento Raman (tabela 4.13) aumenta gradualmente com a concentração de benzeno, sem mostrar evidências de formação de agregados. A proximidade nos valores de τ_{OR} e τ_{CI} indica menor separação da dinâmica orientacional e translacional na escala temporal em relação ao espalhamento Rayleigh. Os valores mais elevados para a contribuição induzida por colisão com o potencial LJC refletem o efeito mais pronunciado que este potencial confere a esta contribuição, como já visto anteriormente.

Com o objetivo de investigar a origem do decaimento mais lento da contribuição induzida das misturas em relação aos líquidos puros no espalhamento Rayleigh, uma análise da relaxação das fct's induzidas dos componentes é feita a partir das figuras 4.43 a 4.45. Também estão incluídas as fct's individuais orientacionais nas figuras 4.40 a 4.42, a fim de acrescentar a discussão a possível separação na escala temporal das contribuições orientacional e induzida por colisão.

Da análise destas figuras é evidente o decaimento mais lento das fct's $C_{RAY,CI}^{IJKL}$ em relação as fct's orientacionais $C_{RAY,OR}^{IJKL}$. Se a diferença na escala temporal é indicada pela maior relação τ_{OR}/τ_{CI} , a mesma não se verifica para os tempos de correlação das fct's $C_{RAY,CI}^{IJKL}$ e

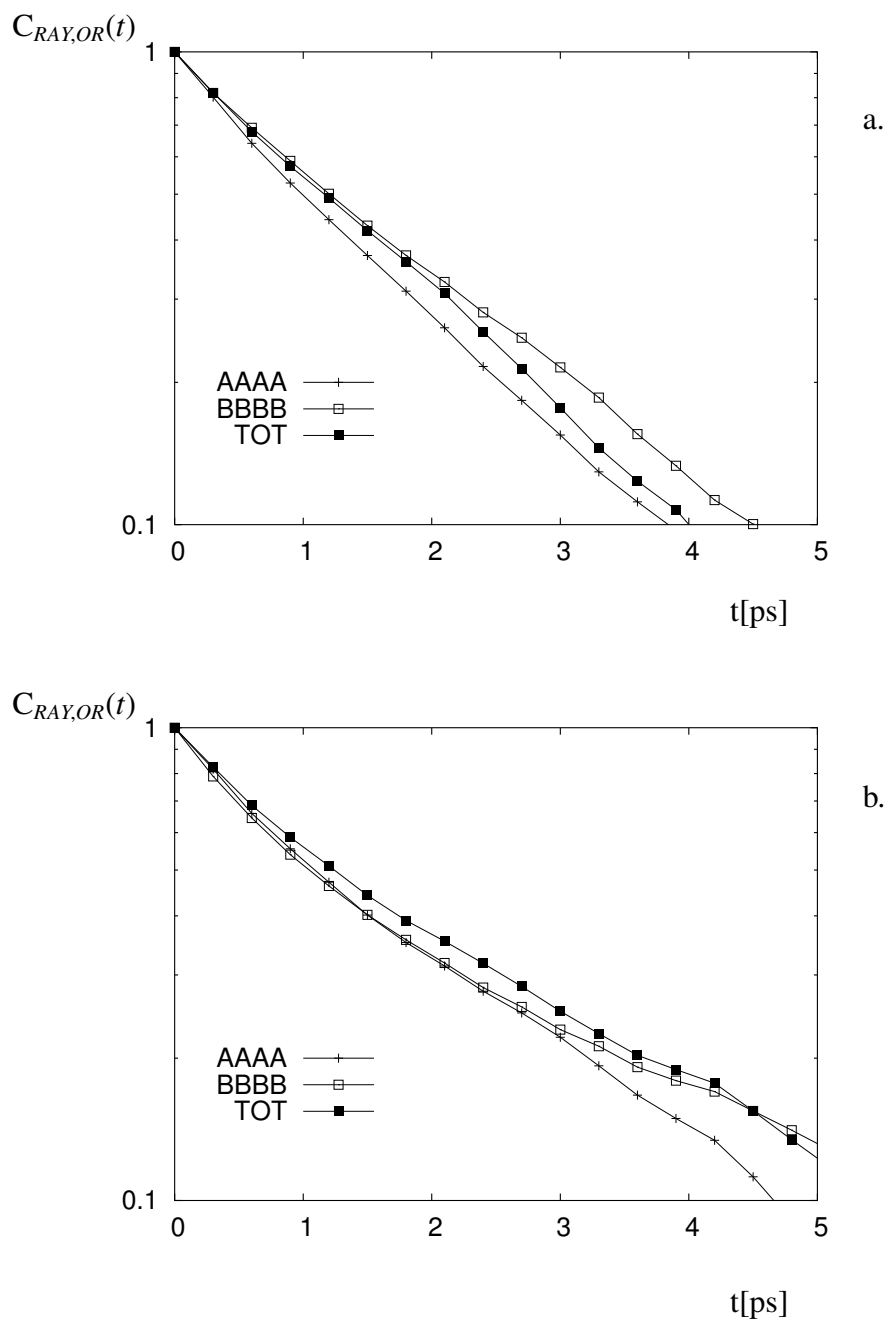


Figura 4.40: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,OR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$. (a) LJQ, (b) LJC

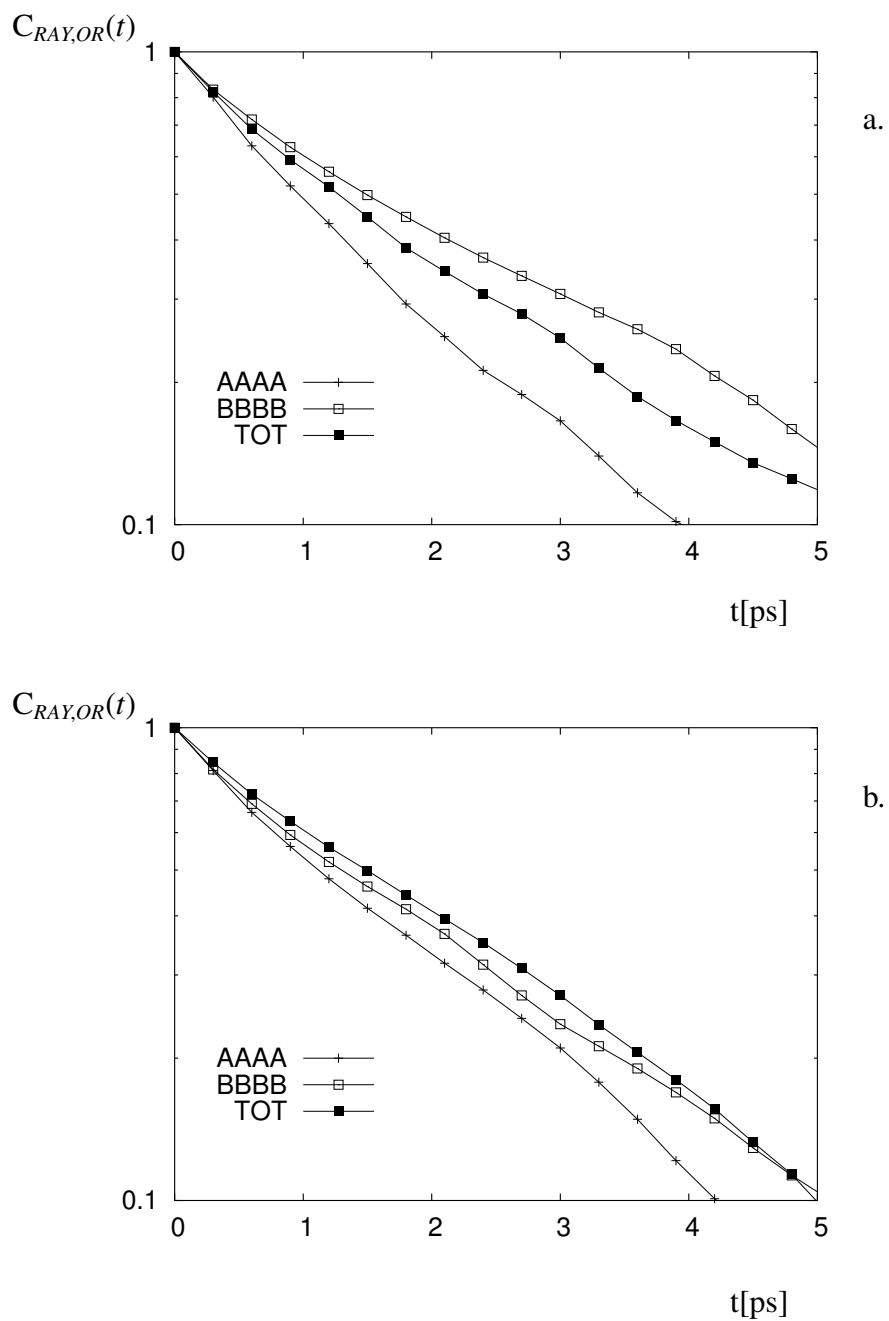


Figura 4.41: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,OR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$. (a) LJQ, (b) LJC

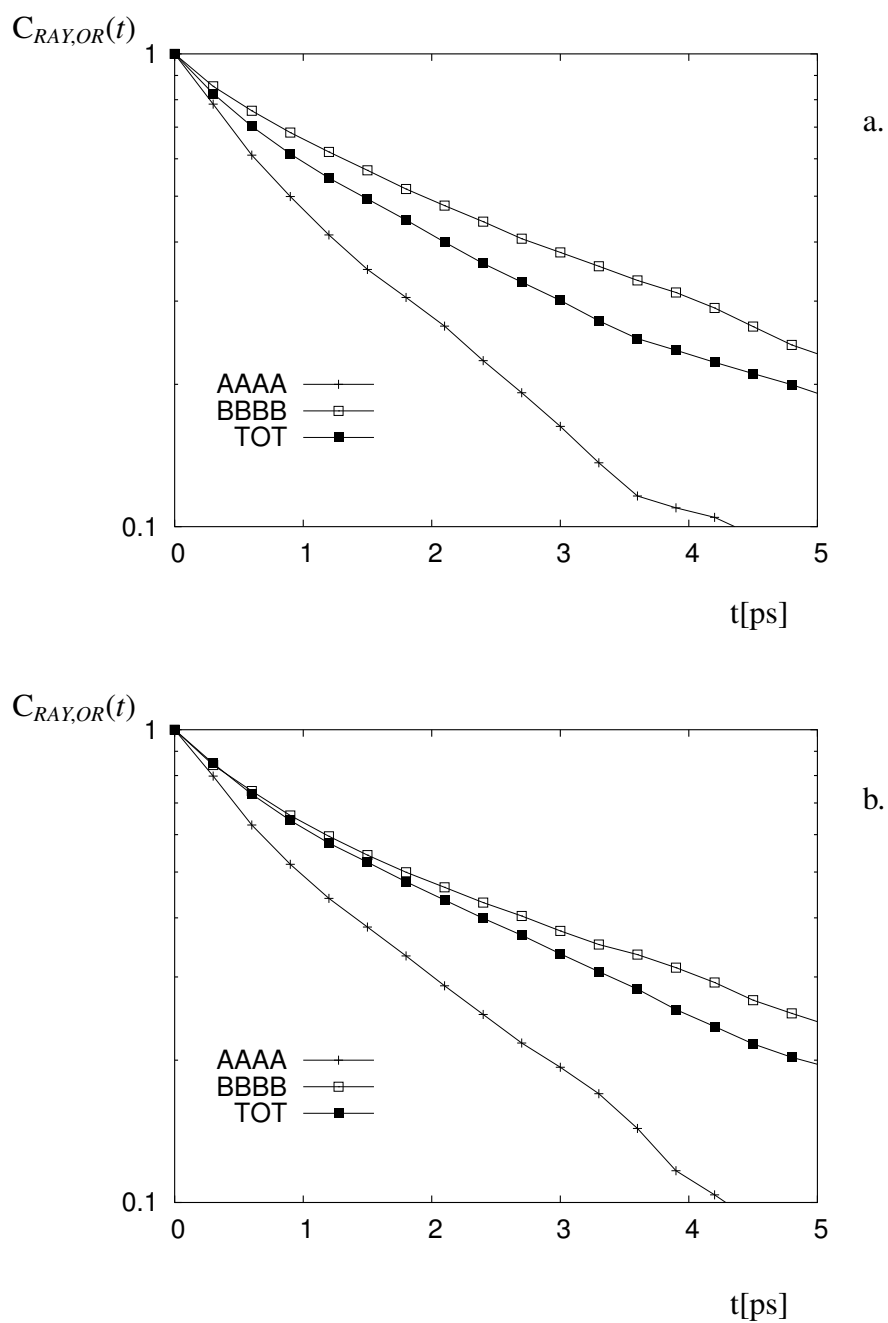


Figura 4.42: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,OR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,75$. (a) LJQ, (b) LJC

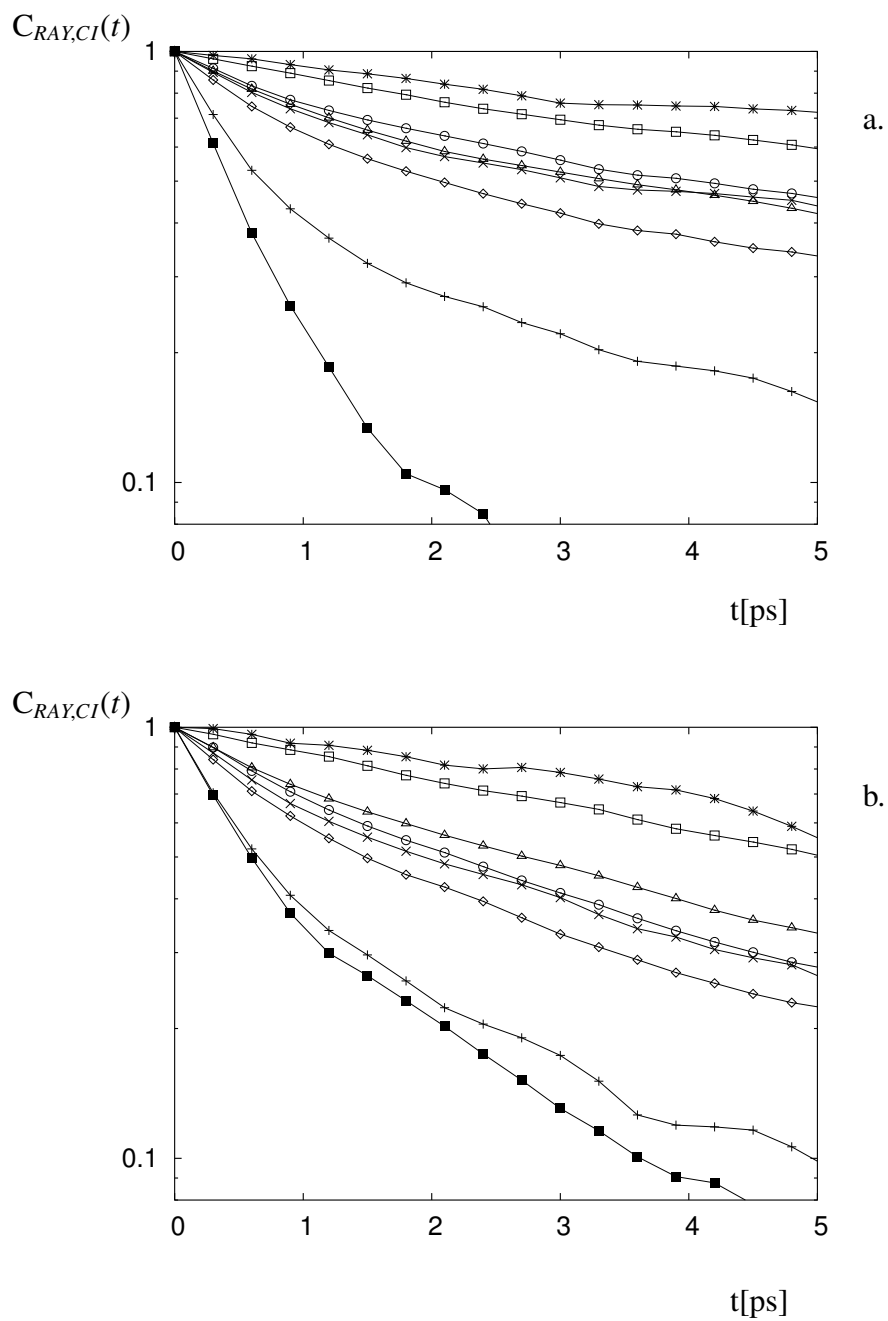


Figura 4.43: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$. (a) LJQ, (b) LJC. Fct's de índices AAAA, AAAB, AABB, BABB, ABAB, ABBA, BBBB e total representadas por +, x, *, □, ○, ◇, △ e ■

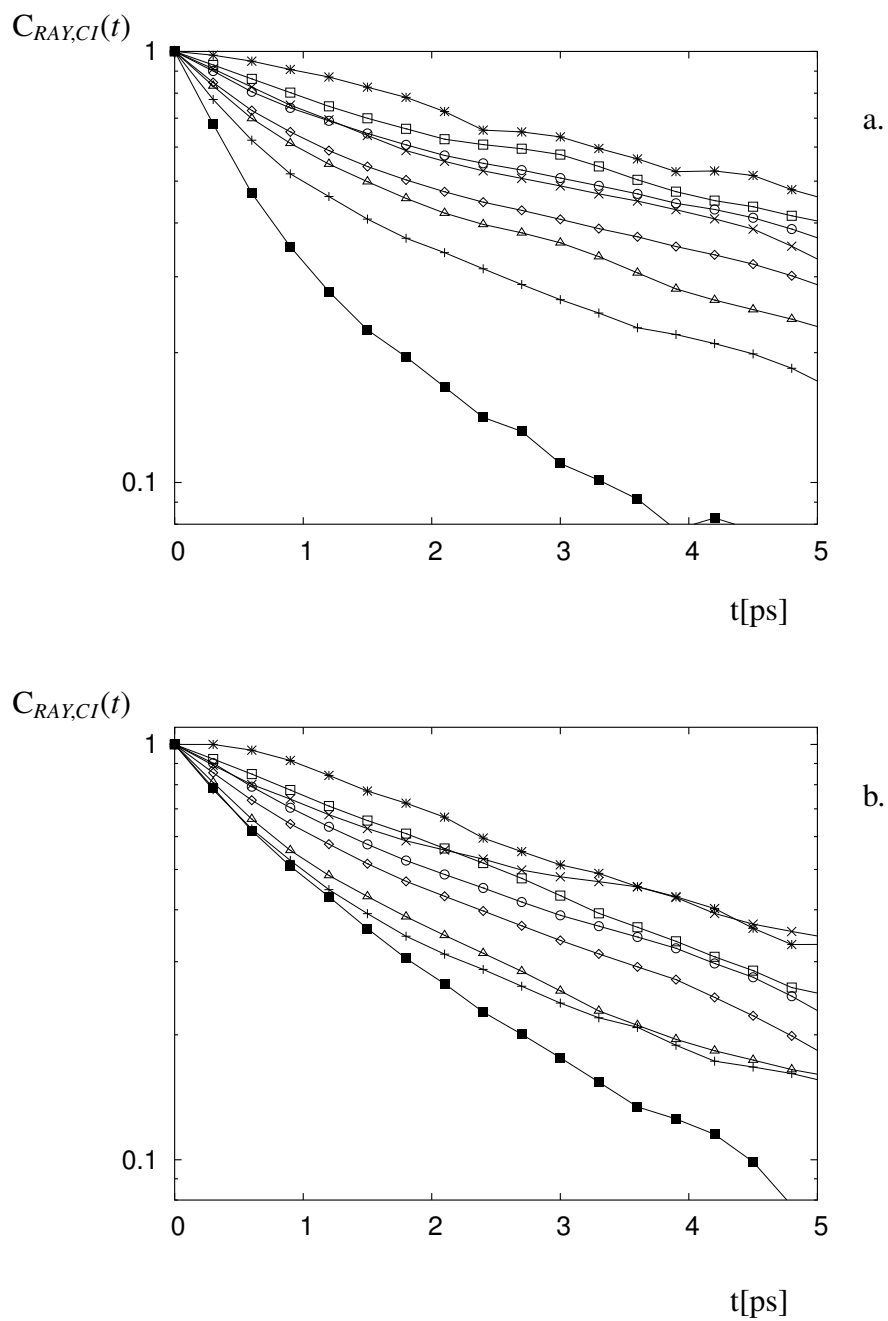


Figura 4.44: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$. (a) LJQ, (b) LJC. Fct's de índices AAAA, AAAB, AABB, BABB, ABAB, ABBA, BBBB e total representadas por +, x, *, □, ○, ◇, △ e ■

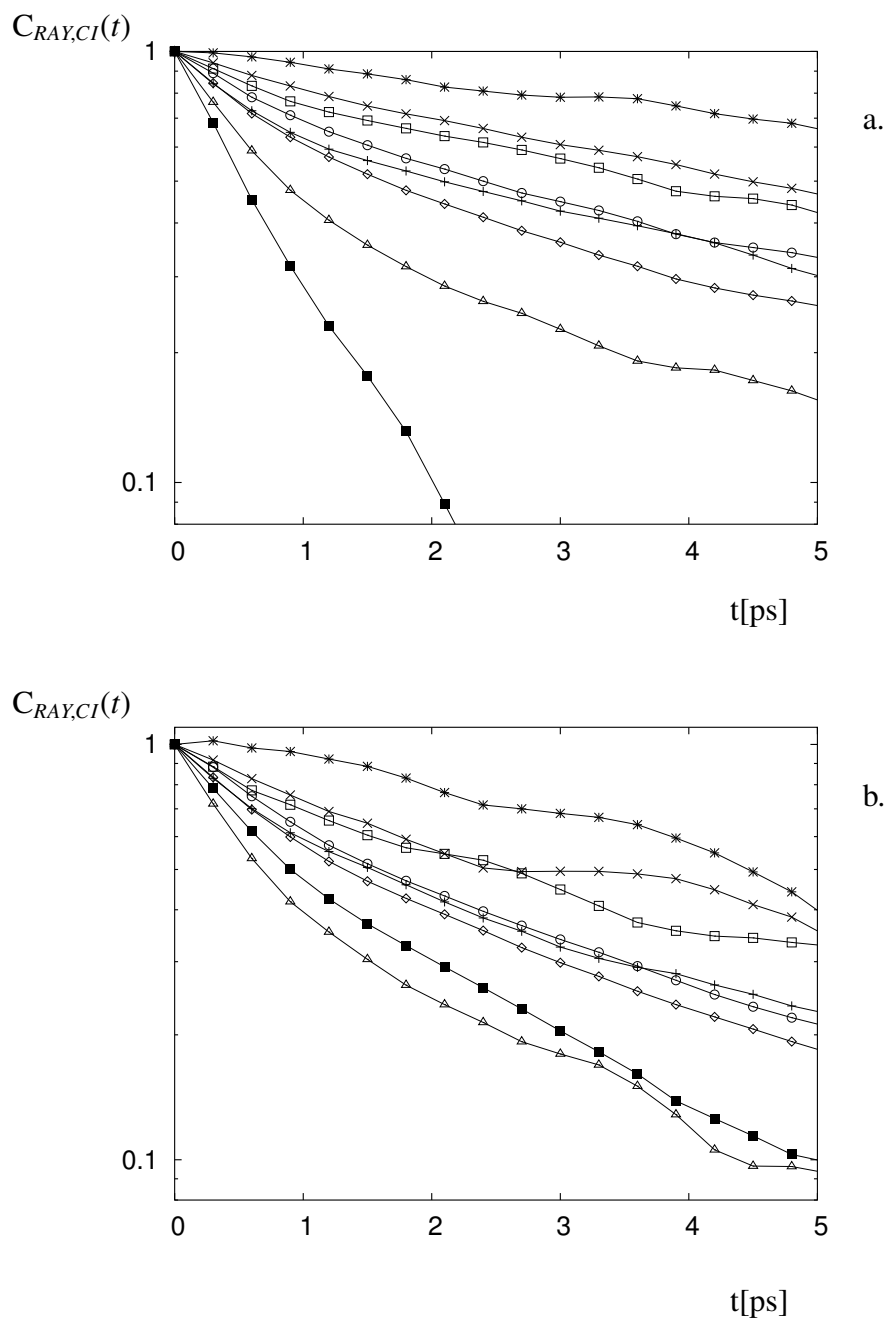


Figura 4.45: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,75$. (a) LJQ, (b) LJC. Fct's de índices AAAA, AAAB, AABB, BABB, ABAB, ABBA, BBBB e total representadas por +, ×, *, □, ○, ◇, △ e ■

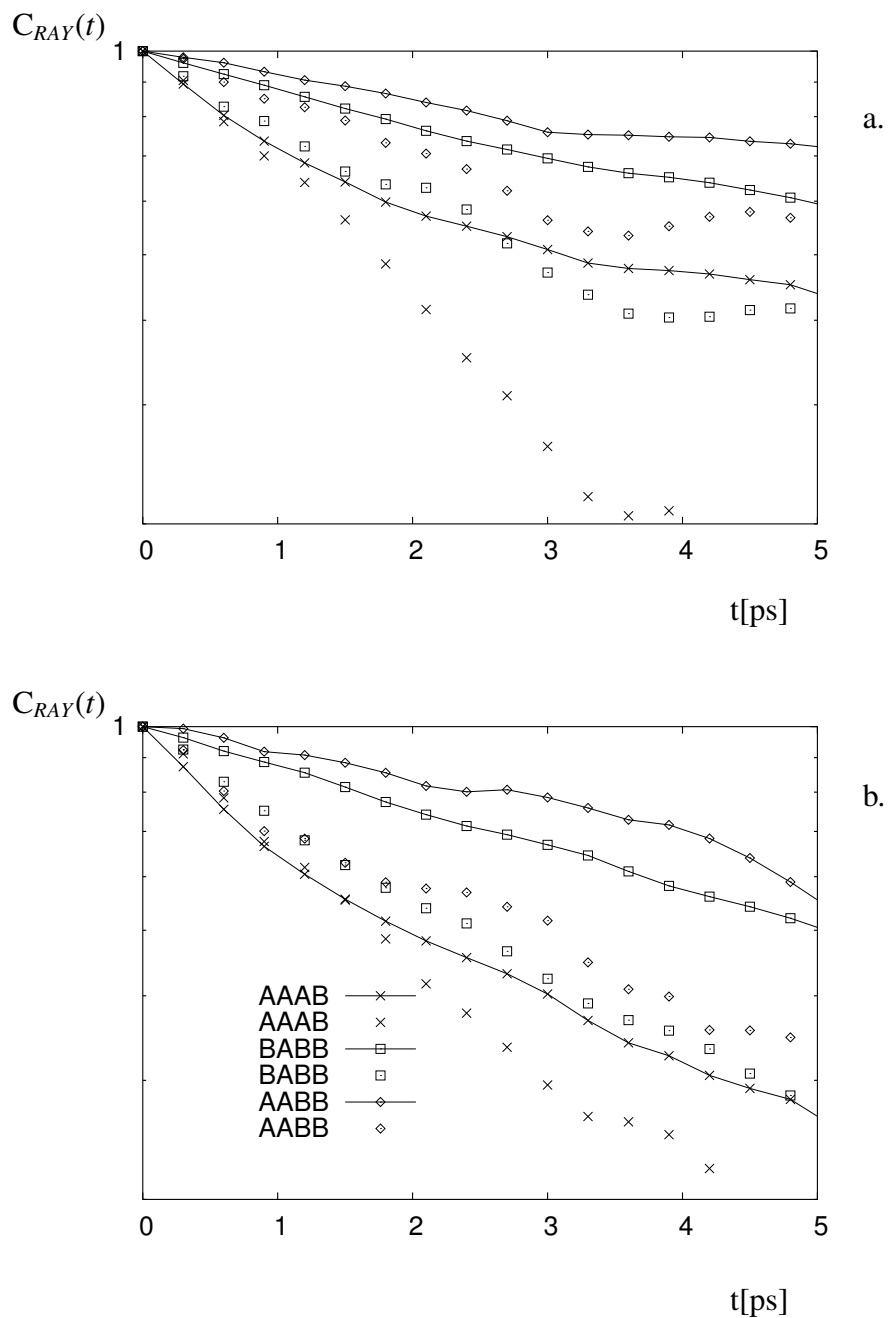


Figura 4.46: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ e $C_{RAY,CR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$. (a) LJQ, (b) LJC. A legenda em (a) é a mesma de (b). Os pontos representam as fct's $C_{RAY,CR}(t)$ e as linhas correspondentes as fct's $C_{RAY,CI}(t)$.

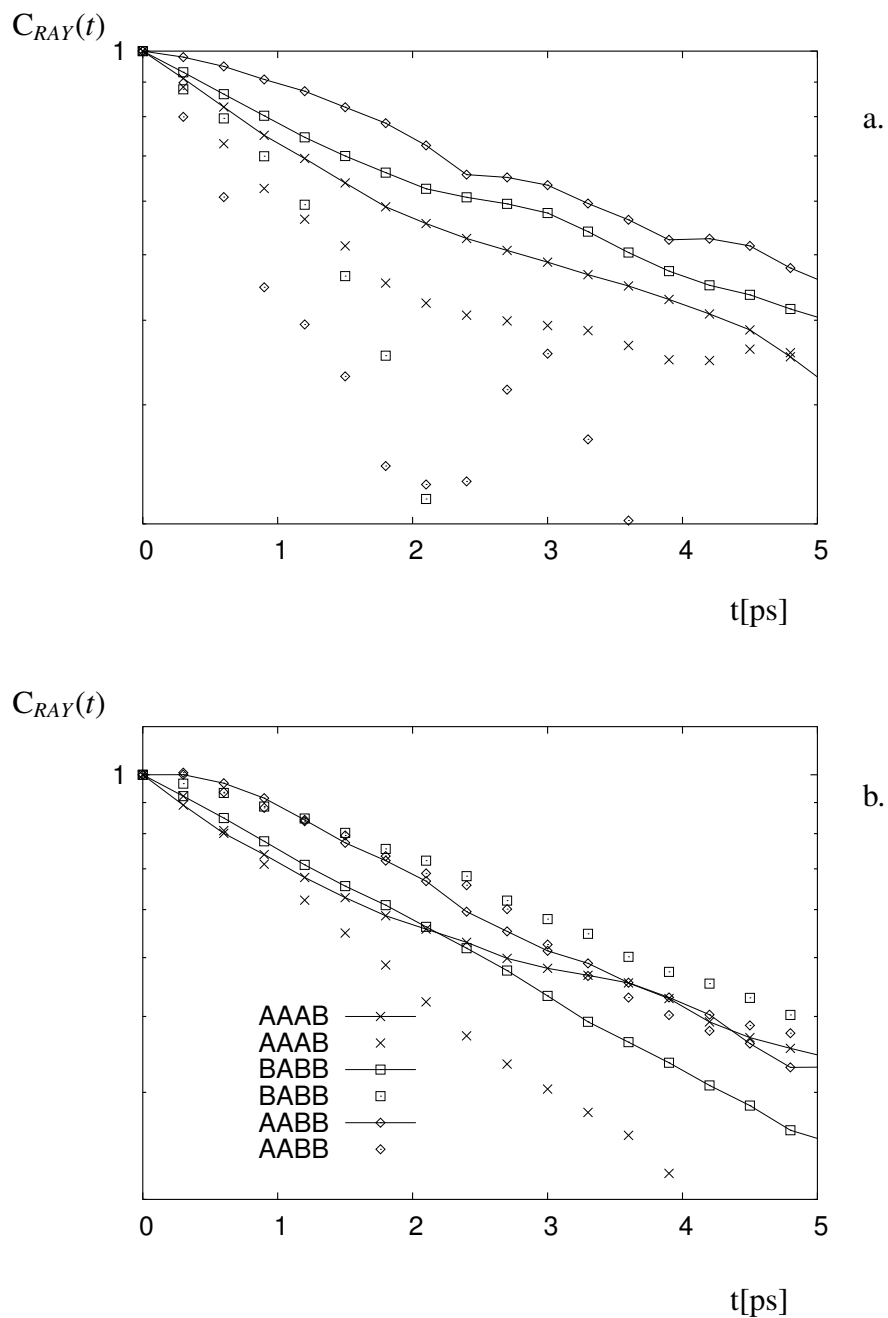


Figura 4.47: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ e $C_{RAY,CR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$. (a) LJQ, (b) LJC. A legenda em (a) é a mesma de (b). Os pontos representam as fct's $C_{RAY,CR}(t)$ e as linhas correspondentes as fct's $C_{RAY,CI}(t)$.

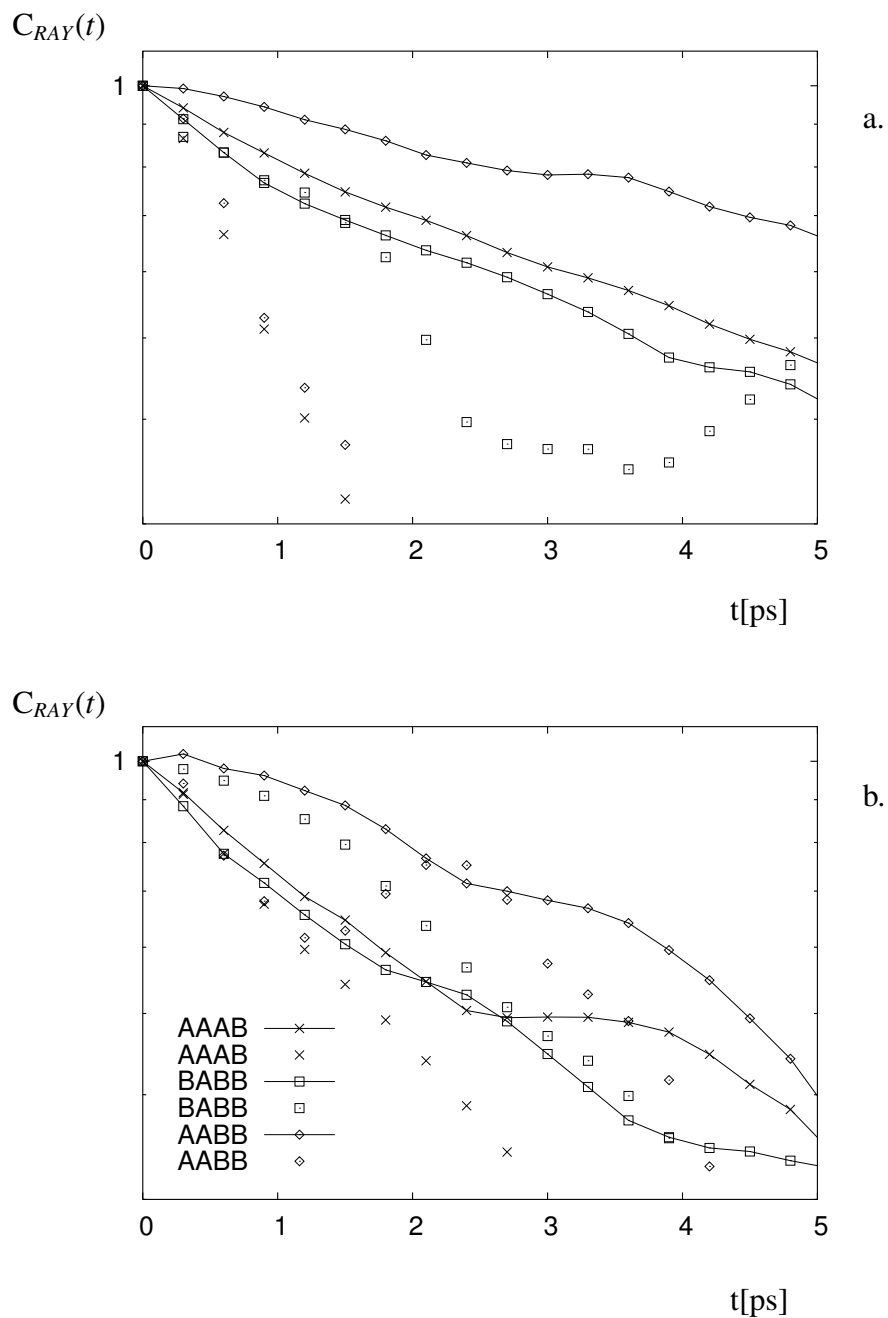


Figura 4.48: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAY,CI}(t)$ e $C_{RAY,CR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,75$. (a) LJQ, (b) LJC. A legenda em (a) é a mesma de (b). Os pontos representam as fct's $C_{RAY,CR}(t)$ e as linhas correspondentes as fct's $C_{RAY,CI}(t)$.

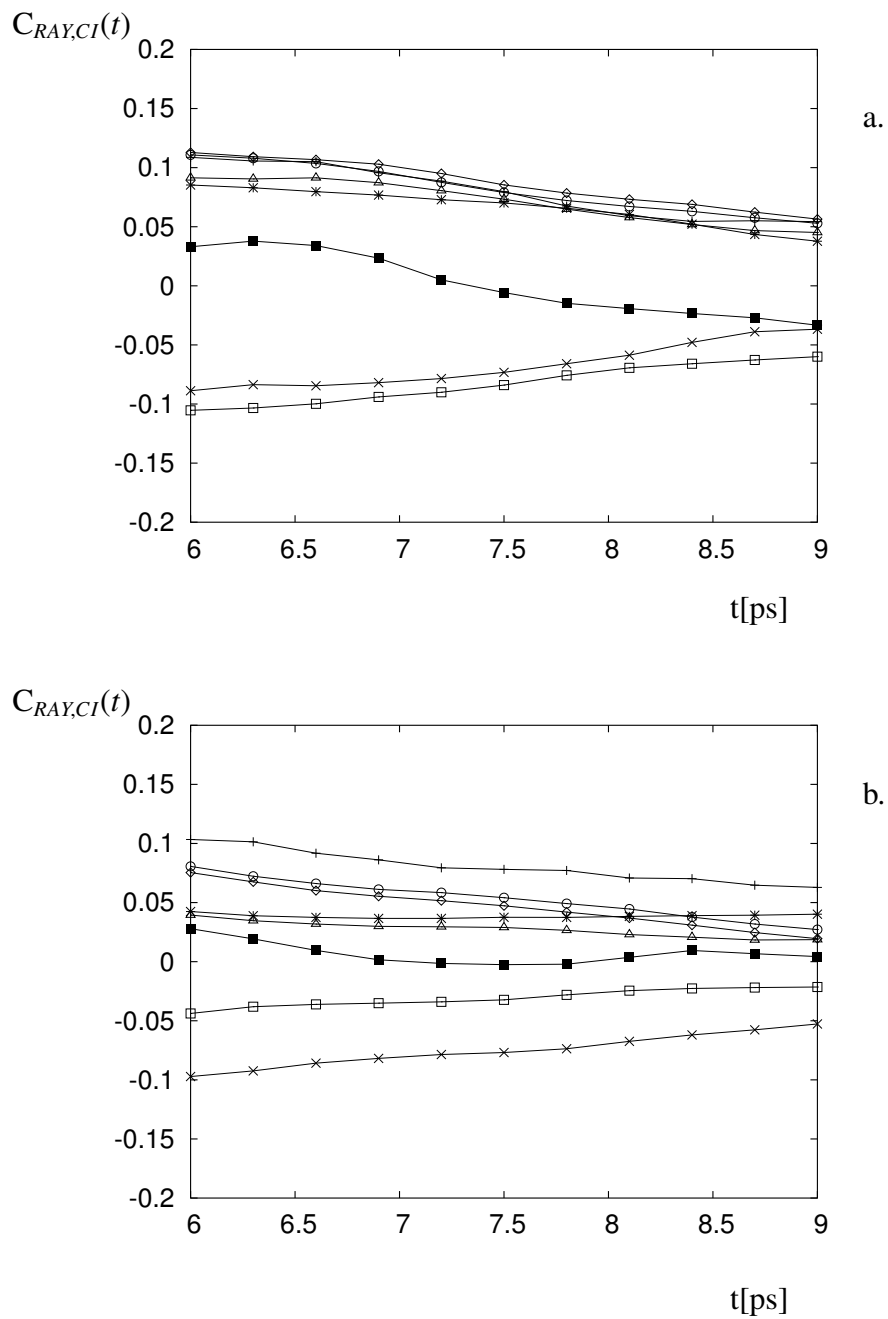


Figura 4.49: Fct's do espalhamento despolarizado Rayleigh da contribuição induzida por colisão para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,50$ a tempo longo. (a) LJQ, (b) LJC. Fct's de índices AAAA, AAAB, AABB, BABB, ABAB, ABBA, BBBB e total representadas, respectivamente, por +, x, *, \square , \circ , \diamond , \triangle e \blacksquare

$C_{RAY,OR}^{IJKL}$. O cancelamento que ocorre entre estas funções é o que determina a correspondência entre as dinâmicas orientacional e translacional e a escala temporal. Assim também, o decaimento mais rápido da contribuição induzida por colisão com o potencial LJQ em relação ao potencial LJC, resulta de um maior cancelamento entre as contribuições dos componentes com este potencial. De fato, de acordo com as figuras 4.43 a 4.45, são as fct's induzidas por colisão dos componentes, calculadas com o potencial LJQ, aquelas que apresentam decaimento mais lento em todas as composições das misturas.

Ao comparar as fct's $C_{RAY,CI}^{IJKL}$ para o potencial LJQ, pode-se verificar que aquelas de índices com termos cruzados - BABB, AAAB, ABAB, ABBA, apresentam relaxação mais lenta em relação a ambos os componentes puros na concentração $x_B = 0, 50$. Nas demais composições, algumas destas apresentam o mesmo comportamento. De acordo com as figuras 4.46 a 4.48, as fct's de mesmo índice correspondentes à correlação entre dinâmica orientacional e de separação intermolecular, $C_{RAY,CR}^{IJKL}$, apresentam decaimento bem mais rápido. Portanto, a dinâmica investigada nas fct's $C_{RAY,CI}^{IJKL}$ corresponde à correlação na separação intermolecular e que, conforme os resultados, mantém-se por um maior tempo para moléculas de natureza diferente - A e B. O decaimento destas fct's não normalizadas, indicado na figura 4.49, colaboram com estes resultados. São as fct's de índices BABB, ABAB e ABBA aquelas que apresentam maior magnitude a tempo longo.

Com o potencial LJC, o decaimento das fct's cruzadas $C_{RAY,CR}^{IJKL}$ é mais lento em relação ao potencial LJQ, configurando uma maior correlação entre as dinâmicas orientacional e translacional.

As fct's dos componentes do espalhamento Raman, $C_{RAM}^{IJLL}(t)$, também decaem mais lentamente em relação às fct's totais $C_{RAM,CI}^I$, como mostram as figuras 4.51 e 4.52, e em relação às fct's orientacionais $C_{RAM,OR}^{IJLL}(t)$ (figura 4.50). O cancelamento entre estas fct's parciais resulta nos tempos de correlação encontrados para a contribuição induzida com os dois potenciais (tabela 4.13). A comparação entre as diferentes contribuições dos componentes também permite compreender o comportamento de τ_{CI} com a composição da mistura.

Inicialmente é importante considerar a redução no número de fct's dos componentes de termos cruzados no espalhamento Raman. Considerando os componentes puros, a contribuição do benzeno para o espalhamento induzido é consideravelmente maior em relação ao espalhamento Rayleigh, como mostram os valores de correlação $C_{RAM,CI}^B(0)$ da tabela 4.11. Analisando os

resultados obtidos com o potencial LJQ, de acordo com a figura 4.52, a relaxação da polarizabilidade induzida deste componente - fct de índice BBBB, apresenta mais lento decaimento em relação ao espalhamento Rayleigh, sendo superior ao decaimento das fct de índice BABA. No entanto, fct's de índices BABB e AAAB apresentam relaxação comparável ao do espalhamento Rayleigh. O lento decaimento das fct's de índices AAAB e BABB é favorável à redução na correlação entre polarizabilidades de moléculas de dissulfeto de carbono e de benzeno, respectivamente, como mostram as figuras 4.54 e 4.55. Apenas as fct's de índices cruzados ABAB e BABA contribuem para uma relaxação mais lenta. Portanto, a redução no número de fct's de índices cruzados favorece um cancelamento maior entre as contribuições dos componentes. Embora as fct's de termos cruzados apresentem relaxação comparável ao espalhamento Rayleigh, o decréscimo na correlação das polarizabilidades intermoleculares não conduz a tempos de correlação τ_{CI} do CS₂ e benzeno superiores nas misturas em relação aos líquidos puros.

A diferença na velocidade de decaimento das fct's $C_{RAM,CI}^{IJIL}$ e $C_{RAM,CR}^{IJIL}$, evidenciada na figura 4.53, caracteriza a correlação nas fct's de maior amplitude a tempo longo como praticamente translacional.

O potencial LJC apresenta resultados que levam as mesmas conclusões dadas acima.

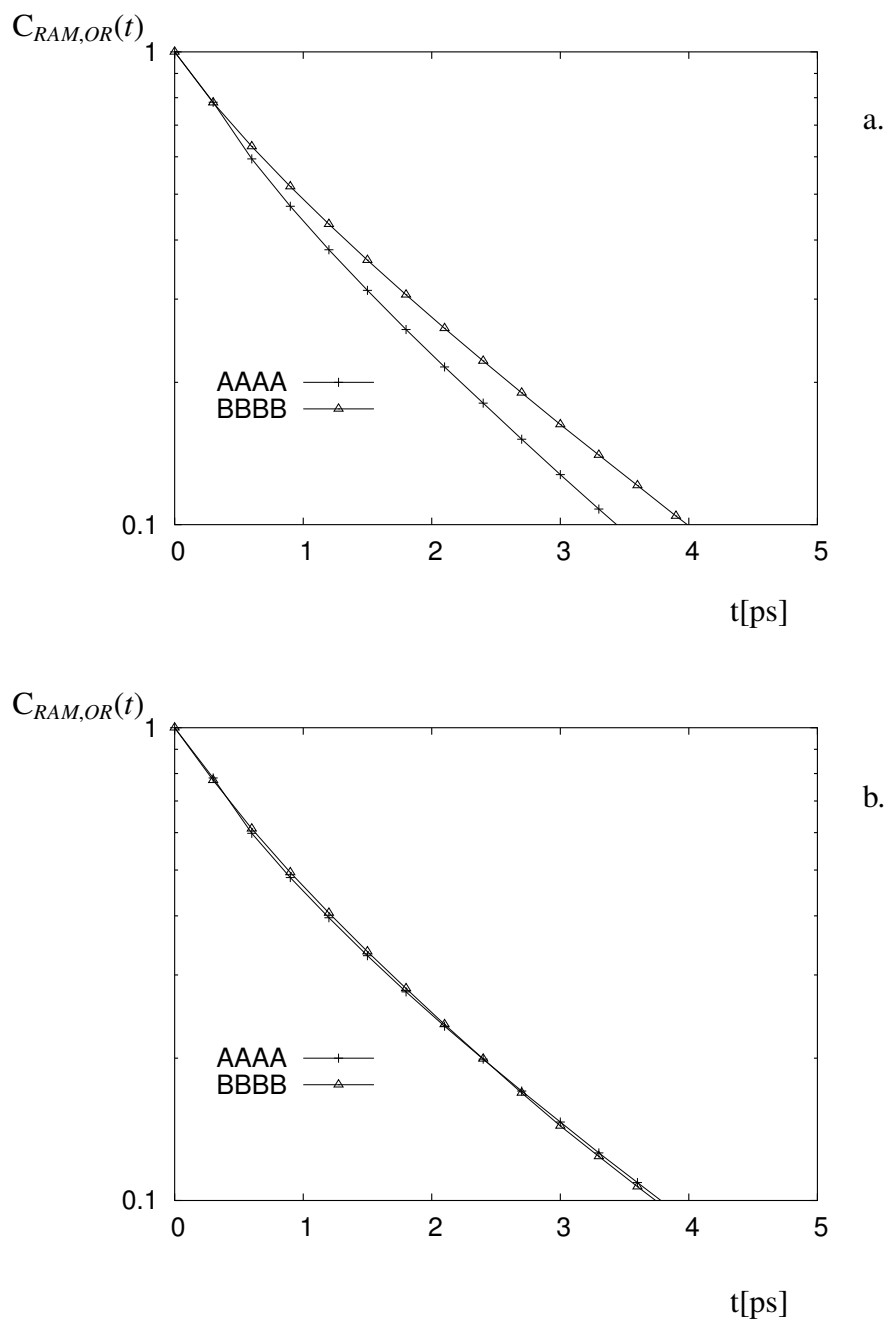


Figura 4.50: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAM,OR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para o CS_2 e C_6H_6 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$. (a) LJQ, (b) LJC

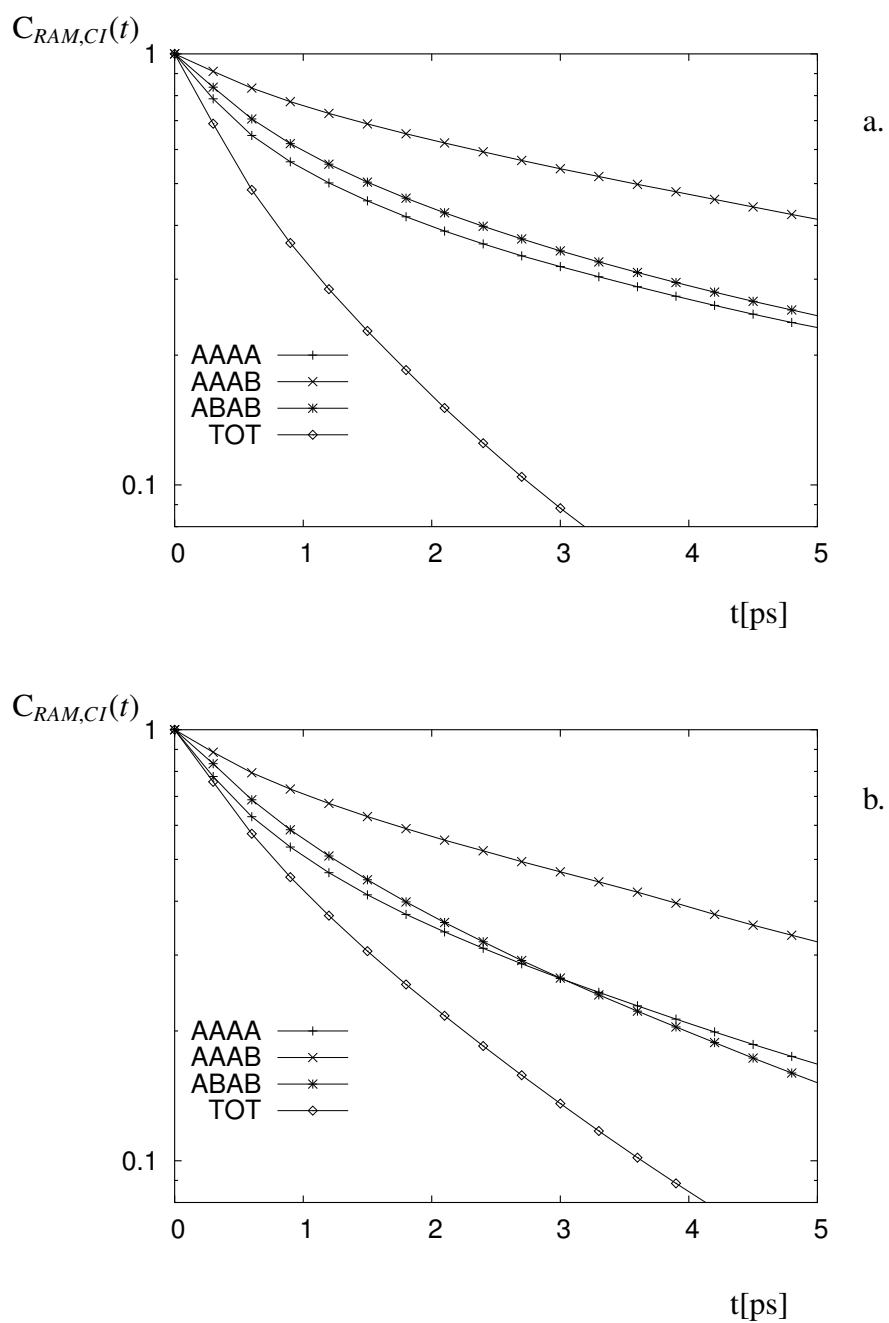


Figura 4.51: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAM,CI}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para o CS_2 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$. (a) LJQ, (b) LJC

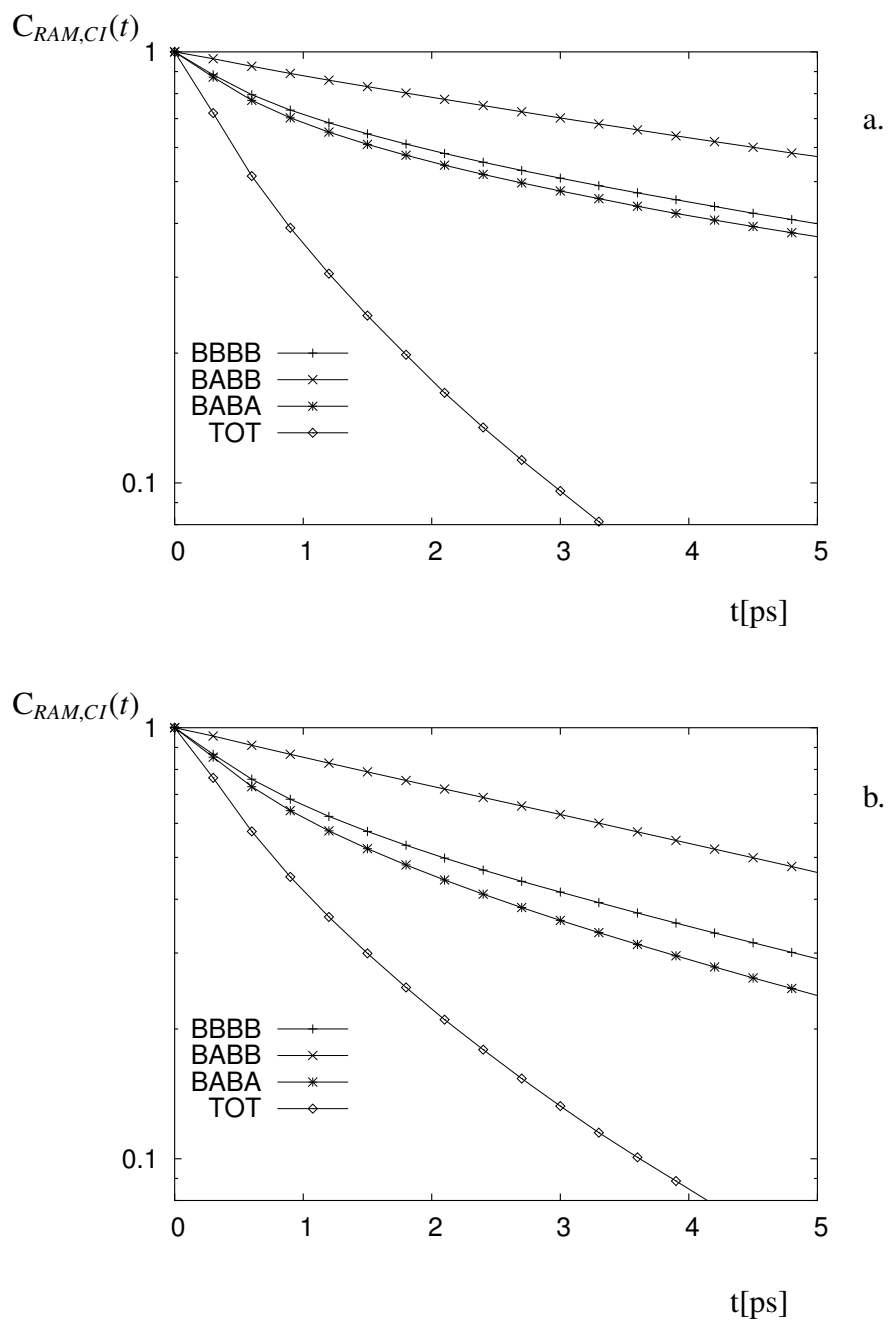


Figura 4.52: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAM,CI}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para o C_6H_6 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$. (a) LJQ, (b) LJC

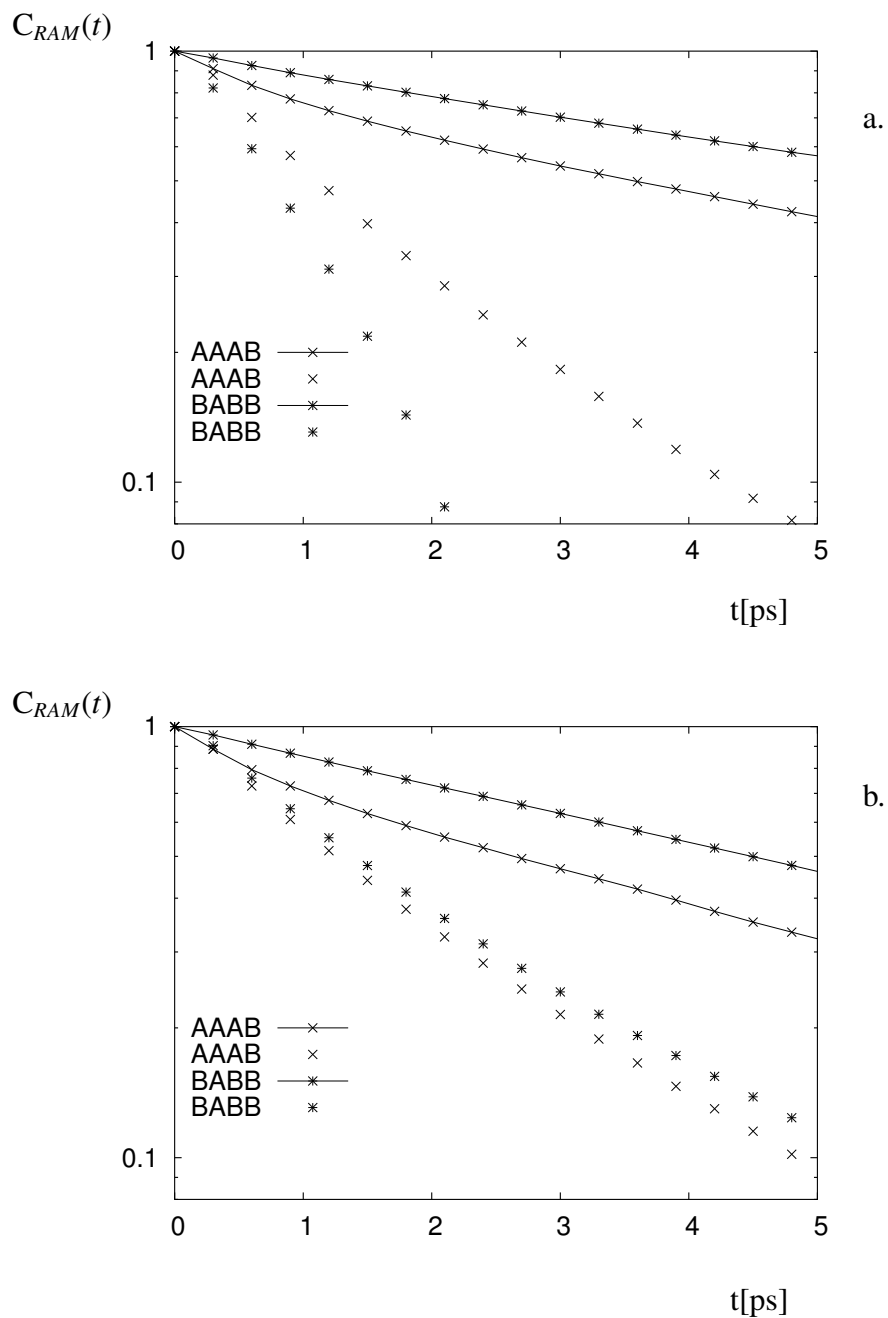


Figura 4.53: Escala semi-logarítmica das fct's $C_{RAM,CI}(t)$ e $C_{RAM,CR}(t)$ dos componentes normalizadas em relação aos valores iniciais $t = 0$ para o CS_2 e C_6H_6 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$. (a) LJQ, (b) LJC. Os pontos representam as fct's $C_{RAM,CR}(t)$ e as linhas correspondentes as fct's $C_{RAM,CI}(t)$.

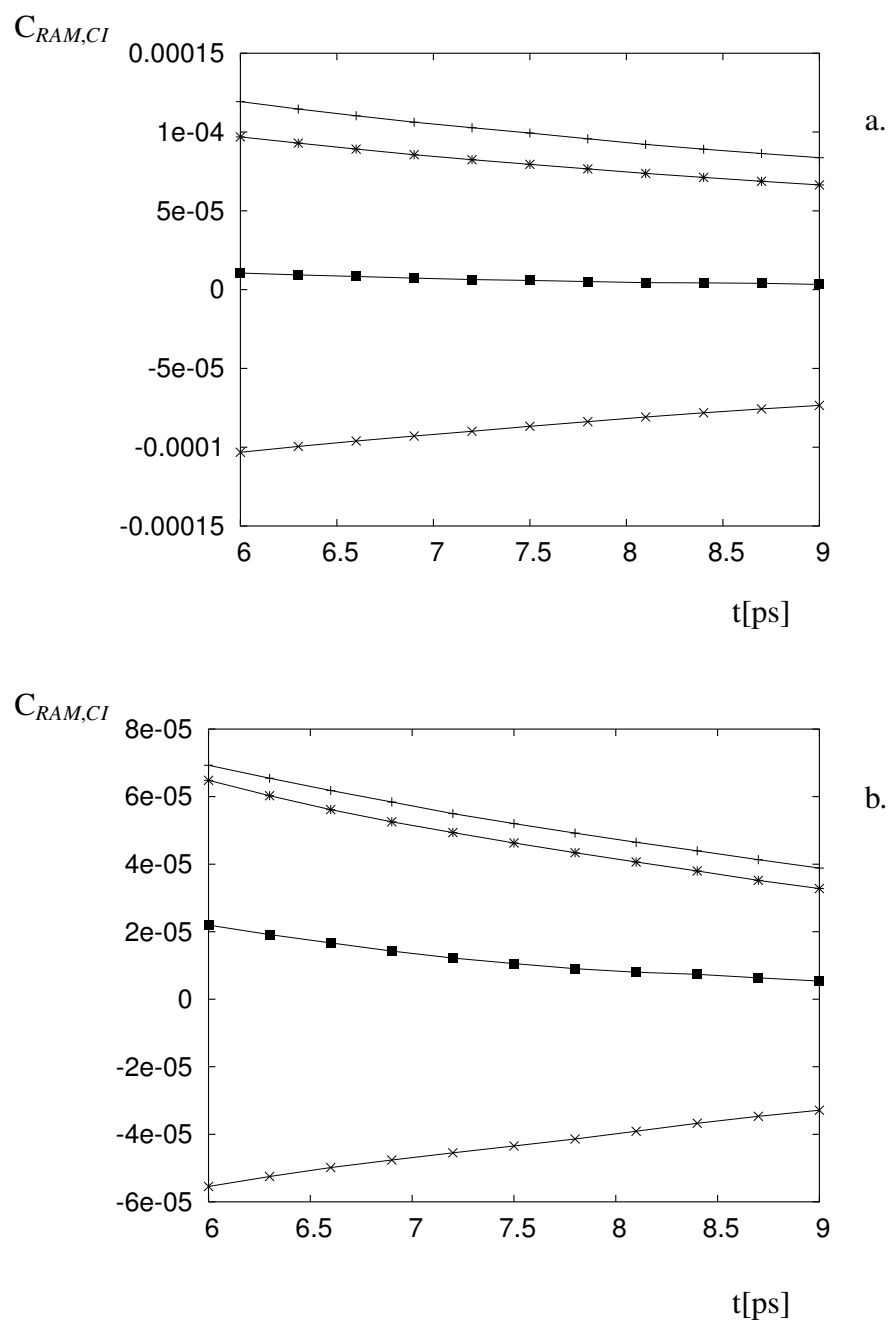


Figura 4.54: Fct's $C_{RAM,CI}(t)$ dos componentes do espalhamento despolarizado Raman para o CS_2 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ a tempo longo. (a) LJQ, (b) LJC. Fct's de índices AAAA, AAAB, ABAB e total representadas por +, ×, * e ■

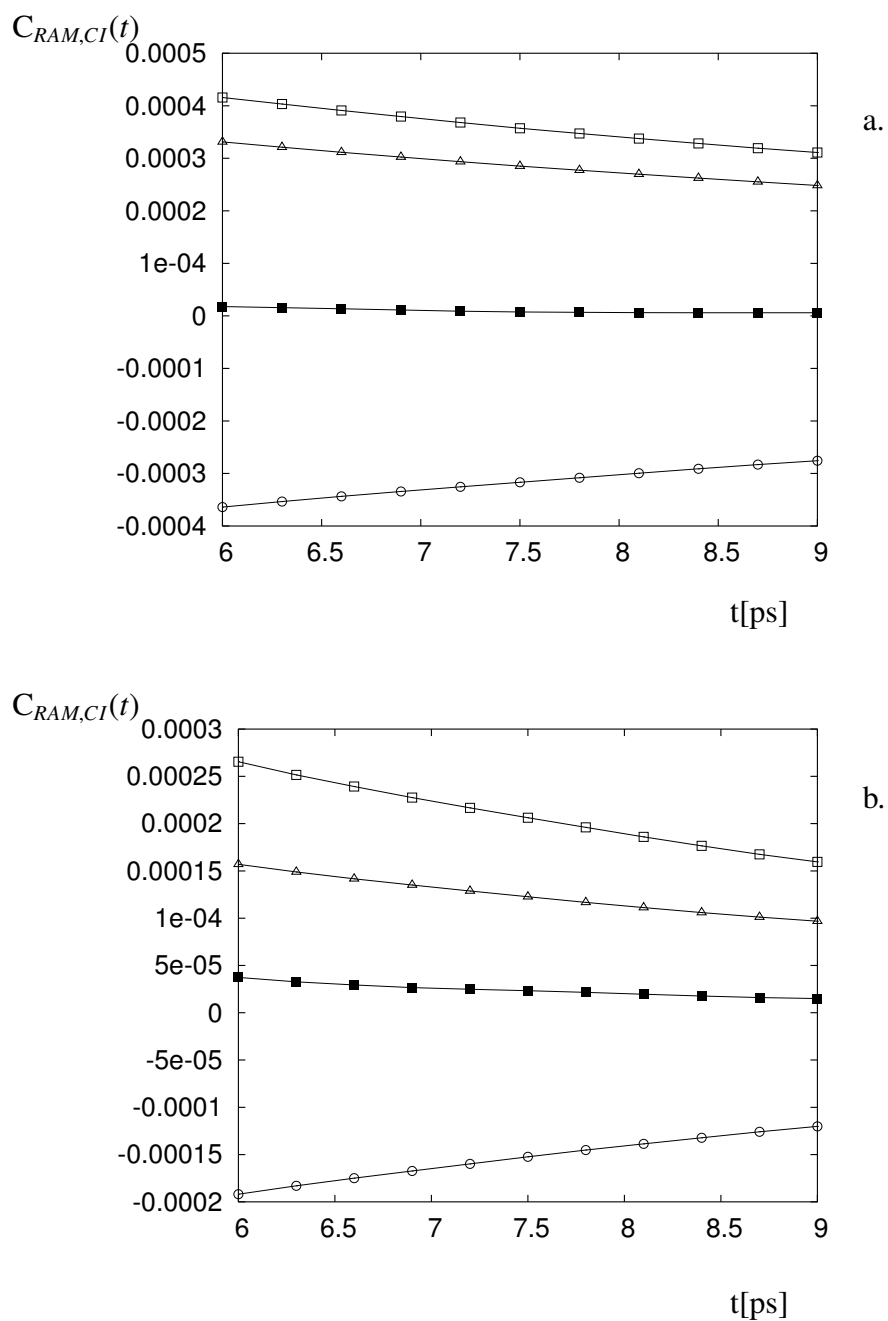


Figura 4.55: Fct's $C_{RAM,CI}(t)$ dos componentes do espalhamento despolarizado Raman para o C_6H_6 na mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$ a tempo longo. (a) LJQ, (b) LJC. Fct's de índices BBBB, BBBA, BABA e total representadas por Δ , \circ , \square e \blacksquare

4.4 Infravermelho Longínquo

O valor a $t = 0$ da fct do infravermelho longínquo, $C_{IVL}(0)$, corresponde ao momento dipolar efetivo, $C_{IVL}(0) = \mu_{eff}^2$, acessível experimentalmente. As magnitudes das fct's dependem fortemente dos valores de quadrupolo usados no mecanismo de indução. Como estes diferem significativamente na literatura,^{125,126} valores extremos foram usados na simulação para o CS_2 e C_6H_6 e um quadro comparativo é dado na tabela 4.14. Para as misturas e benzeno puro a maior concordância com o experimento ocorre com os quadrupolos mais baixos, mas a diferença ainda existente também pode ser atribuída aos modelos simplificados de polarizabilidade e quadrupolos pontuais usados no cálculo.

Tabela 4.14: Momentos dipolares efetivos do infravermelho longínquo em unidades de $10^{-31}Cm$ das misturas CS_2/C_6H_6 e dos líquidos puros

x_B	μ_{eff}^1		μ_{eff}^2		μ_{eff}^{37}
0	4,22 ^c	1,82 ^d	4,34 ^c	1,87 ^d	3,66
0.25	9,90	4,08	10,97	4,52	5,69
0.50	11,94	4,91	12,63	5,19	5,98
0.75	11,6	4,77	12,2	5,03	5,87
1	11,08	4,57	10,44	4,31	5,52

x_B : fração molar de benzeno

1 - LJQ, 2 - LJC

c - $Q_{o_a} = +9.3 \cdot 10^{-40}Cm^2$, $Q_{o_b} = -29.1 \cdot 10^{-40}Cm^2$

d - $Q_{o_a} = +4 \cdot 10^{-40}Cm^2$, $Q_{o_b} = -12 \cdot 10^{-40}Cm^2$

Q_{o_a} : quadrupolo do CS_2 , Q_{o_b} : quadrupolo do C_6H_6

As diferenças nos espectros de absorção obtidos através da simulação com o uso dos valores máximos e mínimos de quadrupolos e os resultados experimentais³⁷ são dados nas figuras 4.56 a 4.65. Os espectros foram calculados de acordo com a equação 2.91, com as fct's totais do IVL, $C_{IVL}(t)$, não normalizadas, ajustadas a funções do tipo:

$$f(t) = ae^{-a_2t} + e^{-a_1t} [bsin(b_1t) + ccos(b_1t)], \quad (4.11)$$

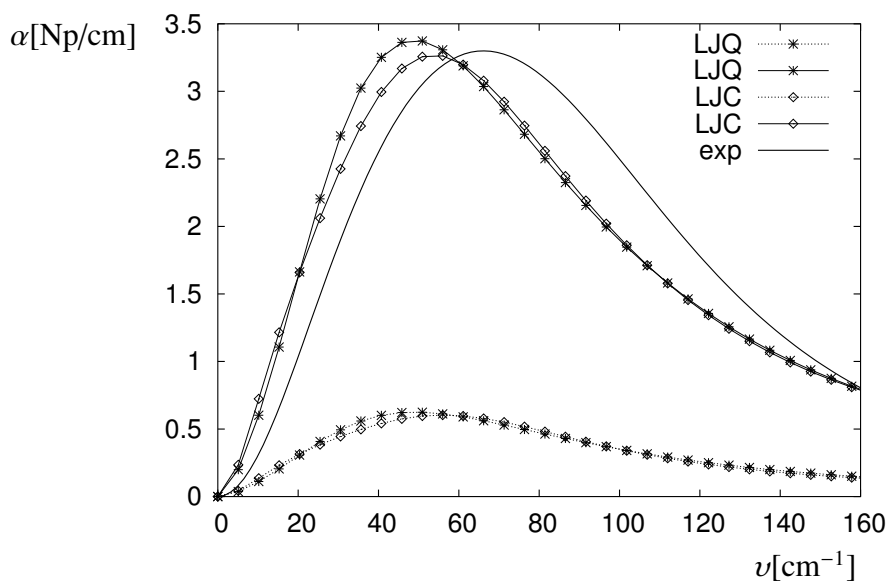


Figura 4.56: Espectros de absorção do infravermelho longínquo do CS_2 calculados na simulação e experimental. As linhas cheias com pontos correspondem aos valores mais elevados de quadrupolos do CS_2 e benzeno.

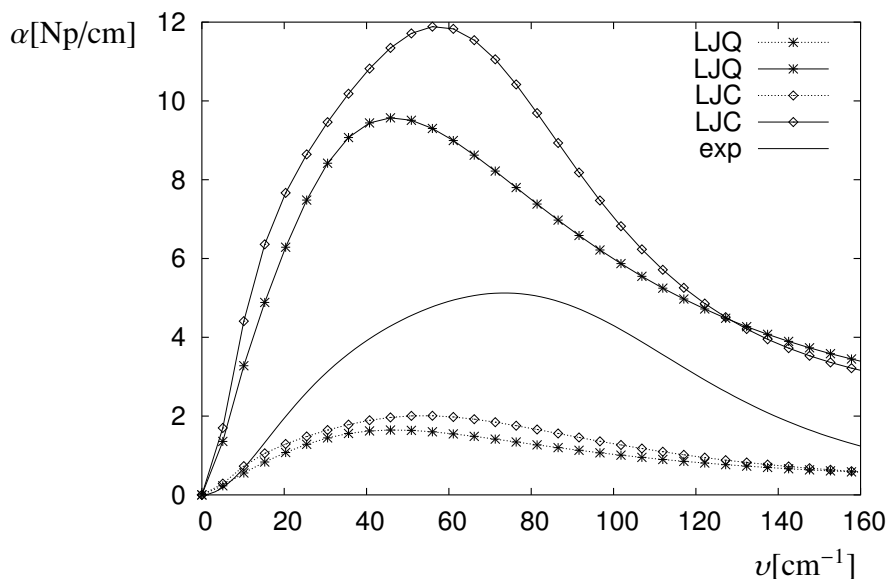


Figura 4.57: Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,25$ calculados na simulação e experimental. As linhas cheias com pontos correspondem aos valores mais elevados de quadrupolos do CS_2 e benzeno.

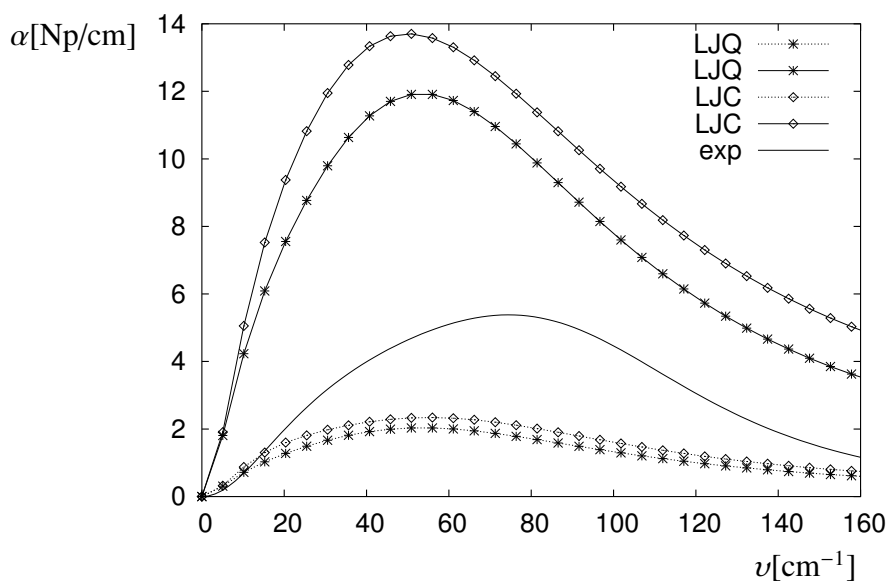


Figura 4.58: Espectros de absorção do infravermelho longínquo mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,50$ calculados na simulação e experimental. As linhas cheias com pontos correspondem aos valores mais elevados de quadrupolos do CS_2 e benzeno.

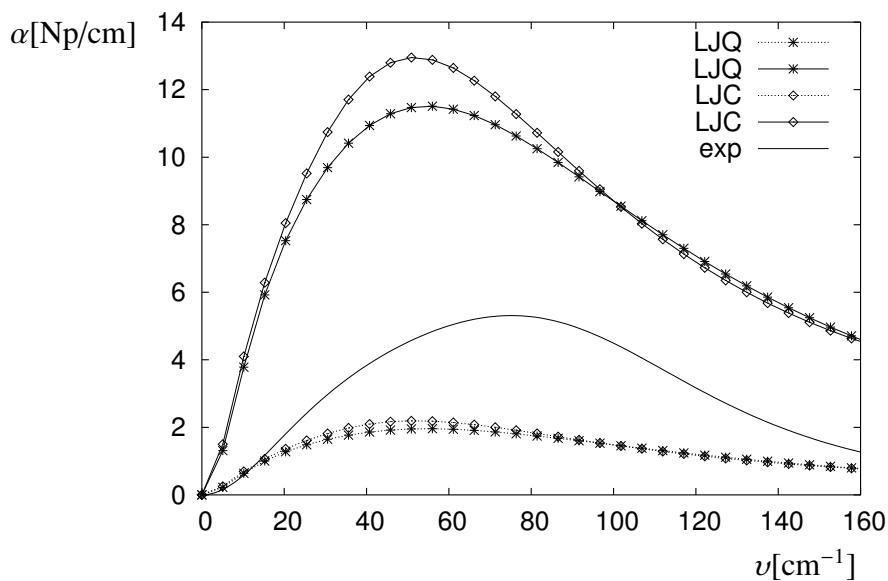


Figura 4.59: Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,75$ calculados na simulação e experimental. As linhas cheias com pontos correspondem aos valores mais elevados de quadrupolos do CS_2 e benzeno.

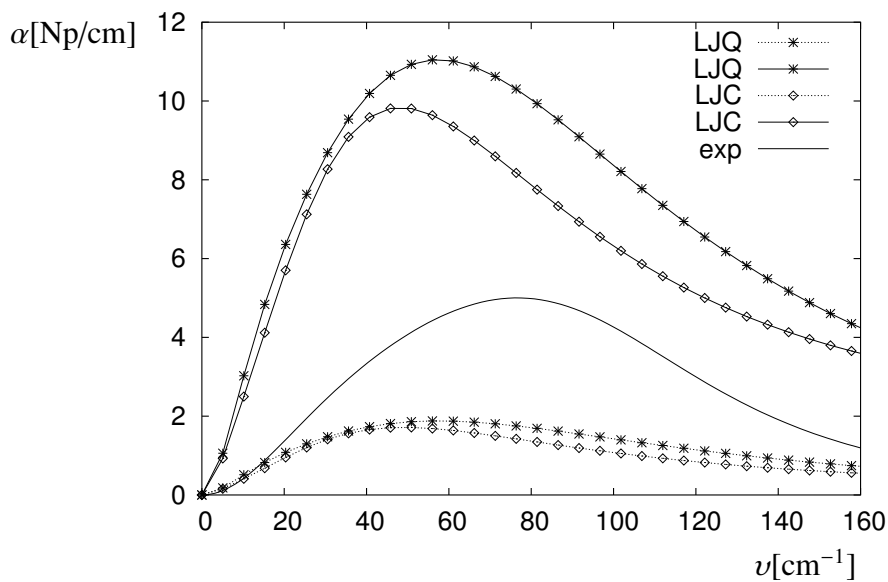


Figura 4.60: Espectros de absorção do infravermelho longínquo do C_6H_6 calculados na simulação e experimental. As linhas cheias com pontos correspondem aos valores mais elevados de quadrupolos do CS_2 e benzeno.

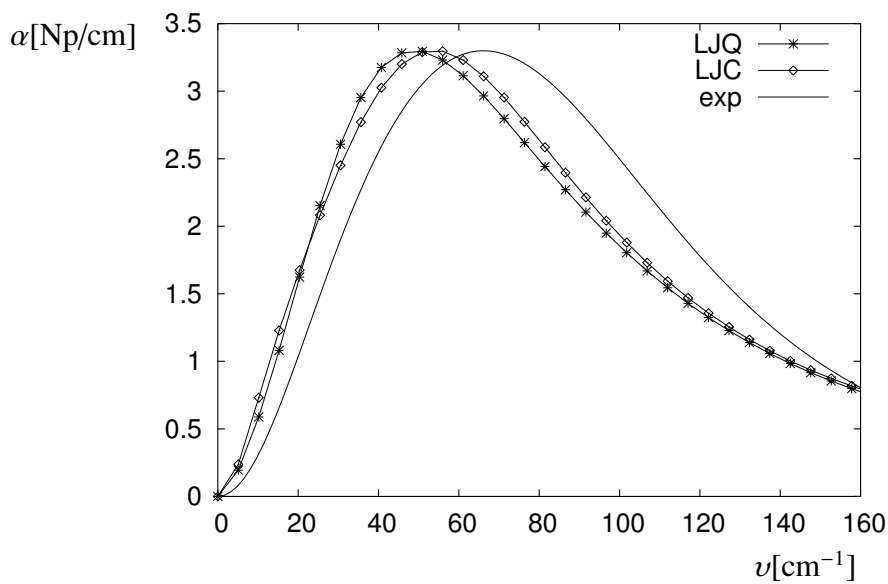


Figura 4.61: Espectros de absorção do infravermelho longínquo do CS_2 normalizados de acordo com α_{max} experimental.

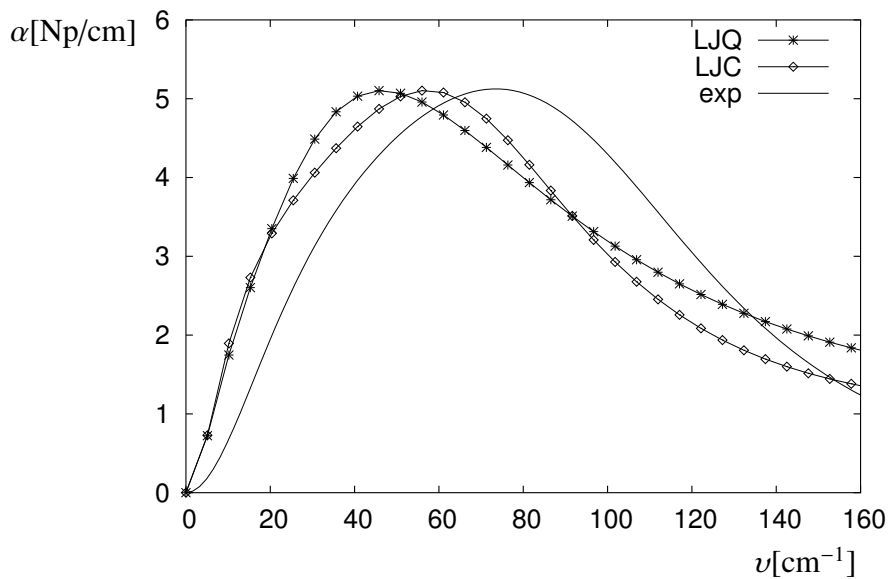


Figura 4.62: Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,25$ normalizados de acordo com α_{max} experimental.

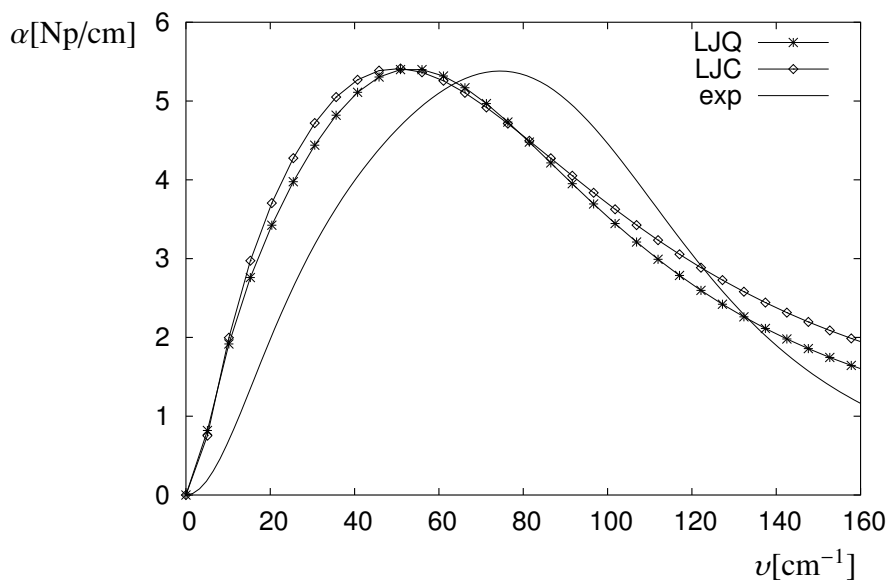


Figura 4.63: Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,50$ normalizados de acordo com α_{max} experimental.

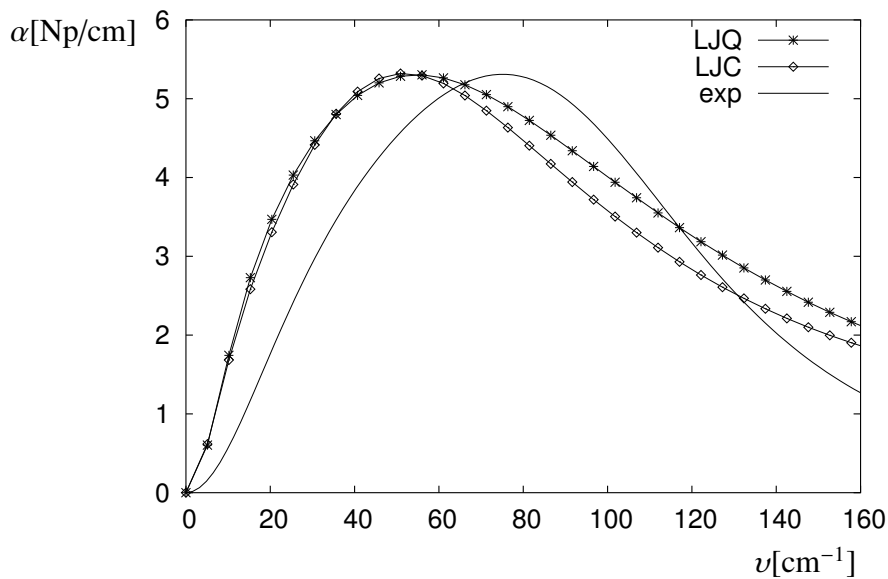


Figura 4.64: Espectros de absorção do infravermelho longínquo da mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,75$ normalizados de acordo com α_{max} experimental.

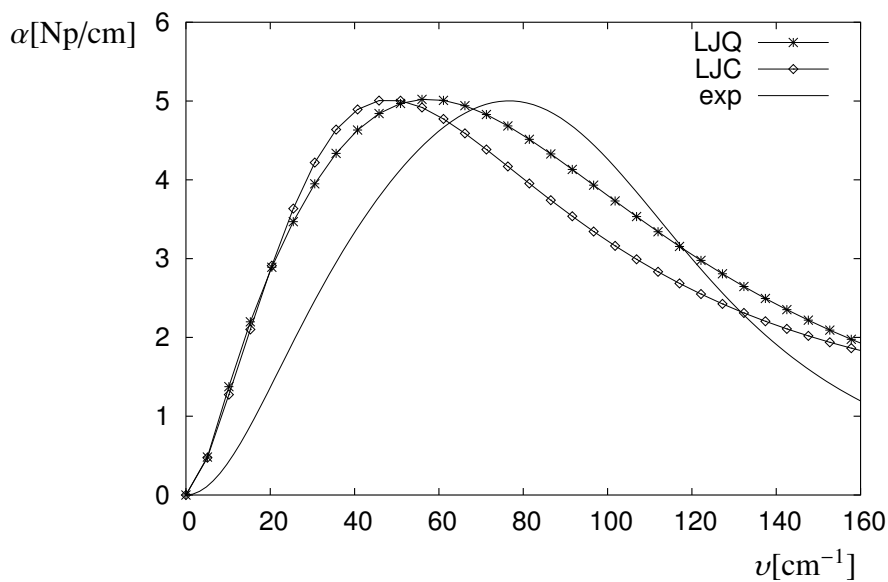


Figura 4.65: Espectros de absorção do infravermelho longínquo do C_6H_6 normalizados de acordo com α_{max} experimental.

de acordo com o algoritmo de mínimos quadrados não lineares.¹²³ As transformadas de Fourier destas funções foram, então, determinadas numericamente.

Da análise das figuras 4.56 a 4.60 é evidente que os espectros obtidos a partir dos quadrupolos usados no mecanismo de indução DIQ não correspondem aos espectros experimentais para as misturas e benzeno puro. Apenas o espectro do CS₂ apresenta boa concordância na magnitude com o experimento para o valor de quadrupolo igual a $+9,3 \cdot 10^{-40} \text{Cm}^2$, como mostram resultados anteriores de simulação.²⁴ No caso do benzeno, o excesso na intensidade em relação ao experimento para o valor mais elevado de quadrupolo também foi encontrado por Guillot e colaboradores²⁵ com um valor de quadrupolo igual a $-28,8 \cdot 10^{-40} \text{Cm}^2$. Usando um modelo de interação intermolecular de Williams,¹¹² encontraram um máximo próximo de 60cm^{-1} com absorção de 8Npcm^{-1} . Os resultados obtidos com os potenciais de interação LJQ e LJC são semelhantes, no entanto, o deslocamento do espectro de absorção para frequências mais baixas em relação ao experimento é maior para o potencial de interação LJC.

As diferenças encontradas na comparação com o espectro experimental também incluem os máximos de frequências e regiões de frequências dos espectros. Nas figuras 4.61 a 4.65, $\alpha(\nu)$ é normalizado de acordo com a intensidade máxima do espectro experimental. O deslocamento dos máximos de frequências para regiões mais baixas dos espectros é encontrado para os líquidos puros e misturas para os dois potenciais de interação. Este comportamento está relacionado ao modelo simplificado de indução do dipolo, descrito através de um quadrupolo pontual, localizado no centro da molécula.^{24,25,61} O erro com esta aproximação é maior para o benzeno em relação ao CS₂, como mostram as figuras 4.61 e 4.65. Guillot e colaboradores²⁵ obtiveram ótimos resultados com o espectro do benzeno ao considerar distribuição de cargas no mecanismo de indução, concordante com o valor do quadrupolo molecular. A simplificação ao considerar tanto o quadrupolo como o tensor de polarizabilidade localizados no centro da molécula não responde a dinâmica investigada em uma região de mais curto domínio como é o caso do IVL. O deslocamento para regiões de mais baixa frequência está relacionado a uma relaxação mais lenta das fct's do momento dipolar coletivo e a um modelo de indução, que descreve estas fct's, menos sensível a contribuição que diferentes arranjos moleculares tem no processo de indução dos dipolos.

Apesar das diferenças significativas na intensidade e forma dos espectros calculados e experimentais, a absorção de excesso das misturas em relação aos líquidos puros encontrada nos

estudos de Zoidis e colaboradores,³⁷⁻³⁹ conforme mostra a figura 4.66, também está presente nos resultados computacionais. Com o modelo LJQ, de acordo com a figura 4.67(a), apenas as misturas de concentração $x_B = 0,50$ e $0,75$ apresentam excesso, ao contrário do modelo LJC, onde este comportamento ocorre para todas as misturas, como mostra a figura 4.67(b). No entanto, a razão entre as intensidades máximas dos espectros experimentais da mistura de composição $x_B = 0,50$ e do benzeno puro é aproximadamente igual a 1,1, valor este também encontrado nos espectros calculados com o potencial LJQ, mas inferior aquele dado com o potencial LJC, aproximadamente igual a 1,4. O excesso para as misturas é superestimado com o potencial LJC, em acordo com os valores de μ_{eff} da tabela 4.14.

Uma razoável concordância também é encontrada com os tempos de relaxação das misturas em relação aos líquidos puros, conforme mostram os da tabela 4.15, calculados com o potencial LJQ. Os valores experimentais foram obtidos por integração numérica da transformada de Fourier dos espectros.³⁷

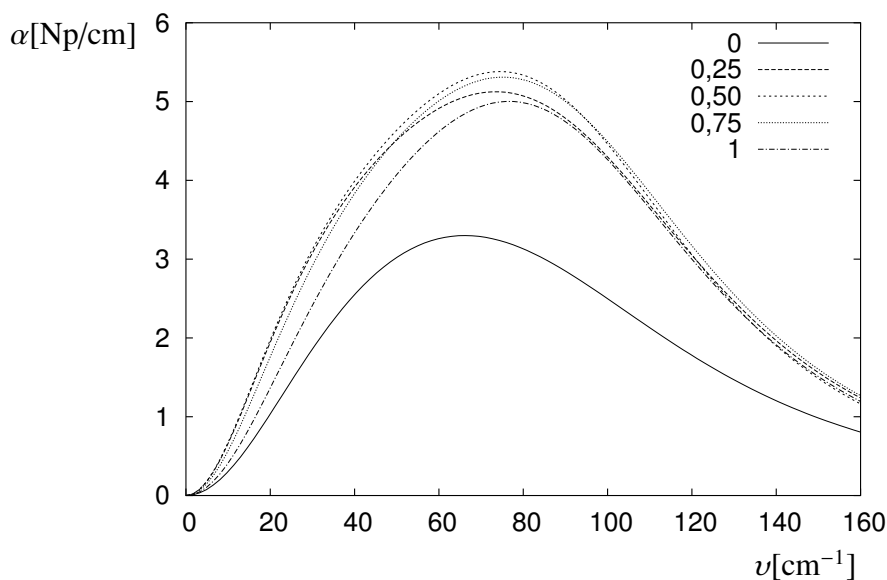


Figura 4.66: Espectros de absorção do infravermelho longínquo experimentais dos líquidos puros e misturas

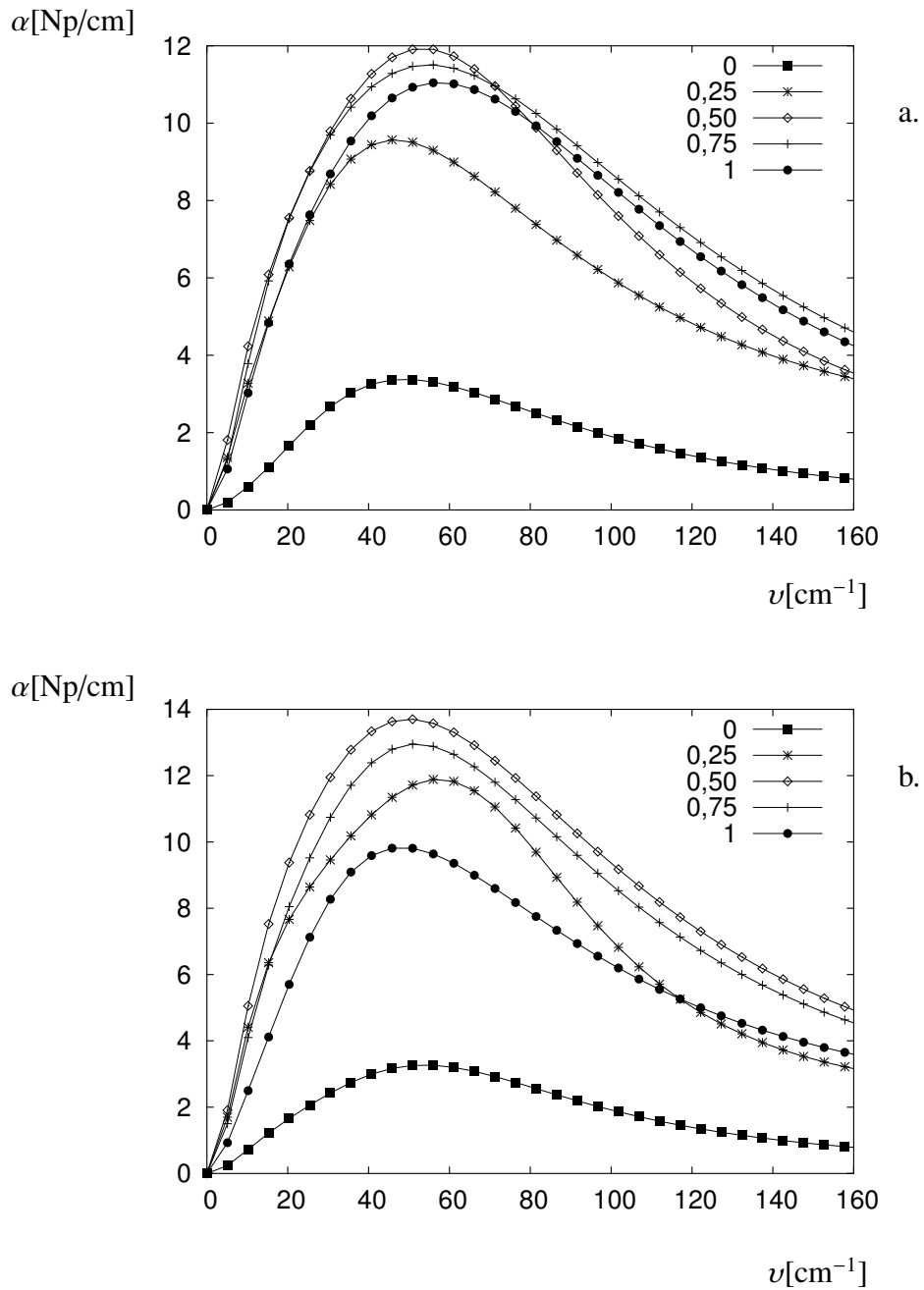


Figura 4.67: Espectros de absorção do infravermelho longínquo dos líquidos puros e misturas.
(a) LJO, (b) LJC

O maior tempo de decaimento corresponde a mistura de concentração $x_B = 0,25$. A esta composição é atribuída a formação de uma estrutura mais estável do que aquela encontrada nos líquidos puros e que resulta de um parcial cancelamento dos dipolos induzidos.³⁷

Tabela 4.15: Tempos de correlação do infravermelho longínquo em ps das misturas CS₂/C₆H₆ e dos líquidos puros

x_B	τ_{IVL}	τ_{IVL}^{37}
0	0,32	0,27
0,25	0,57	0,37
0,50	0,44	0,36
0,75	0,41	0,31
1	0,39	0,30

x_B : fração molar de benzeno

De acordo com 2.4.4 as fct's totais são analisadas em termos de contribuições isotrópicas, anisotrópicas e cruzadas. Os valores a $t = 0$ são dados na tabela 4.16. Como a proporção entre as fct's é a mesma, independente do quadrupolo usado no mecanismo de indução, a análise destes valores corresponde somente aos quadrupolos dados em (c) na tabela 4.14. Entre os líquidos puros, a maior contribuição é a isotrópica para o benzeno e anisotrópica para o CS₂. O termo cruzado negativo no meio concentrado em benzeno leva a um cancelamento entre as contribuições. Este termo é máximo no benzeno puro. Os dois potenciais apresentam comportamento semelhante com a adição de benzeno, mas enquanto no potencial LJC, as misturas apresentam maiores valores a $t = 0$ para a fct total, no potencial LJQ a fct do benzeno é superior a da mistura de concentração $x_B = 0,25$, conforme já discutido.

O efeito da composição sobre as contribuições de cada componente é indicado na tabela 4.17. Os valores das fct's estão relacionados aos parâmetros moleculares como polarizabilidade e quadrupolo e aos termos de separação e orientação intermoleculares, como indica a equação 2.80. Considerando apenas o efeito destes parâmetros nas fct's, os valores mais elevados de quadrupolo e coeficiente de polarizabilidade ($\alpha - \gamma/3$) para o benzeno em relação ao CS₂, devem conduzir a maiores valores a $t = 0$ para as funções de

Tabela 4.16: Valores a $t = 0$ das fct's do infravermelho longínquo em unidades de $10^{-62}\text{C}^2\text{m}^2$ das misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ e dos líquidos puros

x_B	0	0,25	0,50	0,75	1
$C_{IVL}(0)^a$	17,8	97,9	142,6	134,2	122,8
$C_{IVL,AA}(0)^a$	10,4	55,2	70,8	46,7	9,8
$C_{IVL,II}(0)^a$	5,0	33,2	71,1	108,8	144,1
$C_{IVL,IA}(0)^a$	2,4	9,5	0,7	-21,3	-31,1
$C_{IVL}(0)^b$	18,8	120,4	159,4	149,4	109,0
$C_{IVL,AA}(0)^b$	10,0	67,7	78,8	58,8	10,4
$C_{IVL,II}(0)^b$	5,3	32,1	65,7	105,1	128,4
$C_{IVL,IA}(0)^b$	3,5	20,6	15,0	-14,5	-29,8

x_B : fração molar de benzeno

a - LJQ

b - LJC

correlação isotrópicas do benzeno puro. A razão entre o quadrado dos produtos $(\alpha - \gamma/3)Q_0$ do benzeno e CS_2 é ≈ 50 . Nos líquidos puros, de acordo com a tabela 4.16 a razão entre as fct's isotrópicas do benzeno e CS_2 é ≈ 30 . Também na mistura de composição $x_B = 0,50$, aproximadamente a mesma razão é encontrada. Os resultados são concordantes com a análise simplificada proposta, uma vez que os termos de separação e orientação da molécula indutora do momento dipolar não foram considerados. Uma diferença de $\approx 40\%$ é, portanto, atribuída a estes termos. As propriedades moleculares γ e Q_0 do benzeno e dissulfeto de carbono definem uma razão de ≈ 3 entre as fct's anisotrópicas destes componentes. Nos líquidos puros, como mostra a tabela 4.15, a razão entre as fct's é ≈ 1 , menor em relação ao valor encontrado na mistura de composição $x_B = 0,50$, ≈ 2 . O valor a $t = 0$ da correlação dos dipolos induzidos anisotropicamente é, portanto, mais sensível a adição de um segundo componente. A redução considerável na relação entre as fct's anisotrópicas do benzeno e CS_2 , devido a menor anisotropia do benzeno, é refletida nas fct's de dipolos induzidos em moléculas de benzeno de índices BBBB, BBAB e BABA em todas as concentrações, com maior intensidade nas frações

Tabela 4.17: Valores de correlação a $t = 0$ das fct's do infravermelho longínquo em unidades de $10^{-62} \text{C}^2 \text{m}^2$ nas três frações molares de benzeno

Índices de $C_{IVL}(t)$	$x_B = 0,25$			$x_B = 0,50$			$x_B = 0,75$		
	AA	II	IA	AA	II	IA	AA	II	IA
AAAA	5,84	5,36	3,67	2,39	3,11	2,17	0,57	0,87	0,60
AAAB	-0,65	-0,63	-0,013	-0,83	-0,75	-0,83	-0,19	-0,23	-0,24
AABA	0,44	-3,89	-1,20	0,32	-2,98	-0,62	0,098	-0,90	-0,22
AABB	-0,10	0,0078	0,089	-0,23	0,54	0,80	-0,046	0,22	0,27
ABAA	-0,65	-0,63	-0,013	-0,83	-0,75	-0,83	-0,19	-0,23	-0,24
ABAB	49,50	27,28	40,74	64,29	40,65	61,95	38,26	30,36	40,07
ABBA	-2,12	-4,03	-5,43	-2,99	-4,95	-7,06	-1,72	-3,29	-4,39
ABBB	1,19	-14,69	-3,96	3,10	-31,68	-9,21	20,60	-28,37	-8,67
BAAA	0,44	-3,89	-1,20	0,32	-2,98	-0,62	0,098	-0,90	-0,22
BAAB	-2,12	-4,03	-5,43	-2,99	-4,95	-7,06	-1,72	-3,29	-4,39
BABA	1,03	11,99	-3,98	1,28	12,23	-4,18	0,79	6,37	-2,03
BABB	-0,045	-1,40	0,41	-0,17	-3,67	1,46	-0,14	-1,38	0,79
BBAA	-0,10	0,0078	0,089	-0,23	0,54	0,80	-0,046	0,22	0,27
BBAB	1,19	-14,69	-3,96	3,10	-31,68	-9,21	20,60	-28,37	-8,67
BBBA	-0,045	-1,40	0,41	-0,17	-3,67	1,46	-0,14	-1,38	0,79
BBBB	1,40	37,88	-10,70	4,47	102,06	-28,34	6,94	139,14	-34,98

x_B : fração molar de benzeno, A: CS_2 , B: C_6H_6

AA: $C_{IVL,AA}(0)$, II: $C_{IVL,II}(0)$, IA: $C_{IVL,IA}(0)$

molares x_B iguais a 0,25 e 0,50. A fct anisotrópica de maior valor corresponde a correlação entre dipolos induzidos em moléculas de dissulfeto de carbono por moléculas de benzeno, fct de índice ABAB, onde a anisotropia e quadrupolo moleculares são os mais elevados. Esta função é máxima em todas as composições das misturas. Também a máxima correlação cruzada é encontrada na fct de índice ABAB.

Fct's de valores negativos correspondem a uma dada orientação relativa das moléculas que apresenta vetores momentos dipolares em direções opostas. Fct's de componentes de 3 e 4

corpos apenas, tem maior probabilidade de apresentar valores negativos.¹⁹ A contribuição maior e positiva é a de 2 corpos, incluída em fct's de índices AAAA,BBBB,ABAB, BABA e AABB. A fct de índice ABBA tem na contribuição de 2 corpos o valor mais negativo e de maior efeito de cancelamento, dada a orientação oposta dos vetores momentos dipolares induzidos.

As fct's totais e contribuições normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ são mostradas nas figuras 4.68 a 4.72 em uma escala de tempo correspondente ao decaimento das funções. O comportamento das fct's é aproximadamente o mesmo com os dois potenciais, e os resultados referem-se apenas ao potencial LJQ. A contribuição anisotrópica é dominante em toda faixa temporal para o CS₂ puro e misturas até composição $x_B = 0,50$. Na composição $x_B = 0,75$ e benzeno puro, a correlação de dipolos induzidos é predominantemente isotrópica.

Uma análise mais detalhada do decaimento da fct total é dada através da decomposição nas contribuições isotrópicas, anisotrópicas e cruzadas dos componentes. Os resultados correspondem às figuras 4.73 a 4.75 para o potencial LJQ e composição $x_B = 0,25$, onde as fct's de maiores valores a $t = 0$ estão representadas. Para as contribuições isotrópicas e cruzadas as fct's parciais apresentam decaimento mais lento em relação às fct's totais. Também é evidente a maior velocidade de decaimento da contribuição isotrópica em relação à anisotrópica.

As fct's de relaxação mais lenta são as fct's isotrópicas de índices BBAB,AABA e ABBA, onde a correlação ocorre em dipolos induzidos em moléculas de naturezas diferentes. A fct de índice ABAB, de elevada fração em relação a fct total, tanto isotrópica, como anisotrópica, também é uma das fct's que decai mais lentamente. A relaxação destas fct's correspondentes a contribuição cruzada, como mostra a figura 4.75, é comparável as contribuições isotrópicas e anisotrópicas, indicando elevada correlação na separação e orientação dos dipolos induzidos.

A amplitude destas fct's a tempo longo, é dada nas figuras 4.76 a 4.78, para as contribuições anisotrópicas, isotrópicas e cruzadas, respectivamente. A fct de índice ABAB apresenta a maior magnitude na correlação de dipolos induzidos anisotropicamente e na contribuição cruzada. Também é uma das mais lentas junto as fct's BBAB, e BABA isotrópicas. Embora a fct de índice BBBB apresente amplitude elevada a tempo longo na contribuição isotrópica, a fct total correspondente a este índice é menor em relação a fct de índice ABAB, como pode ser visto na figura 4.79. Esses resultados, portanto, são concordantes com uma configuração formada por moléculas de CS₂ e C₆H₆ de lenta relaxação.

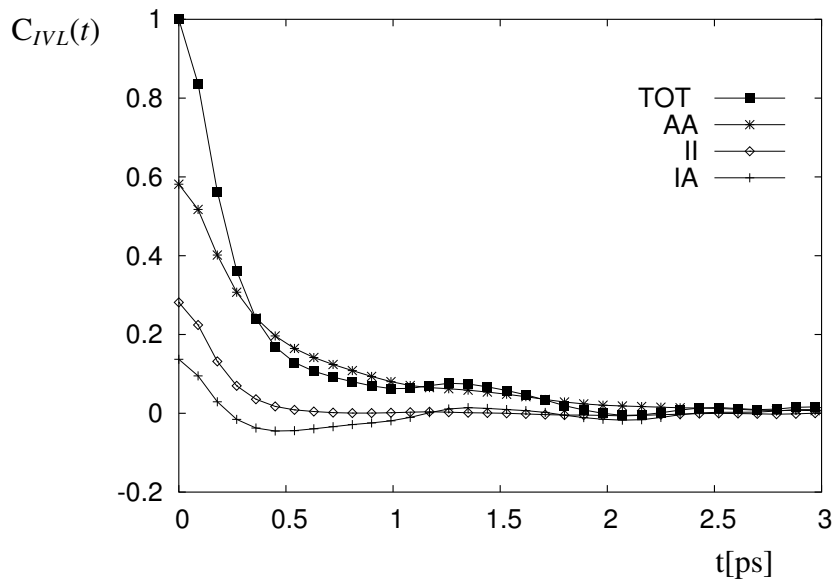


Figura 4.68: Fct's do infravermelho longínquo normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ para o CS_2

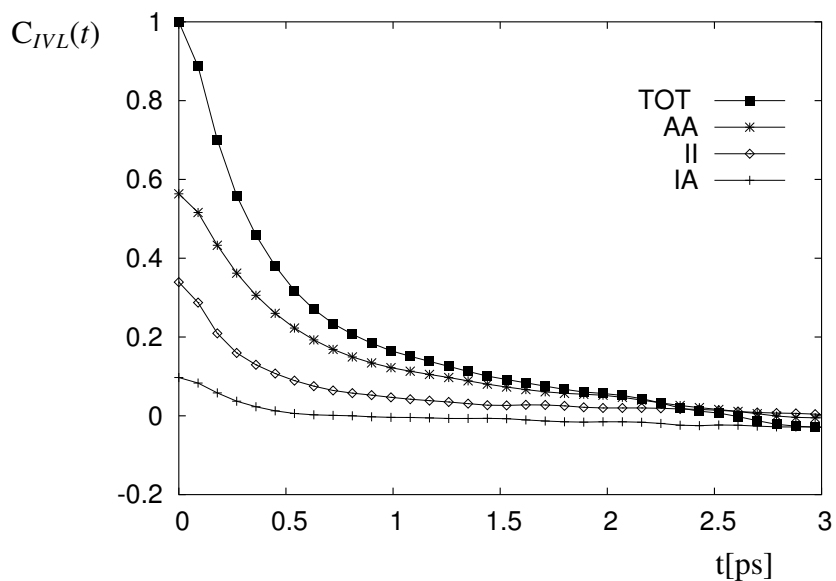


Figura 4.69: Fct's do infravermelho longínquo normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$

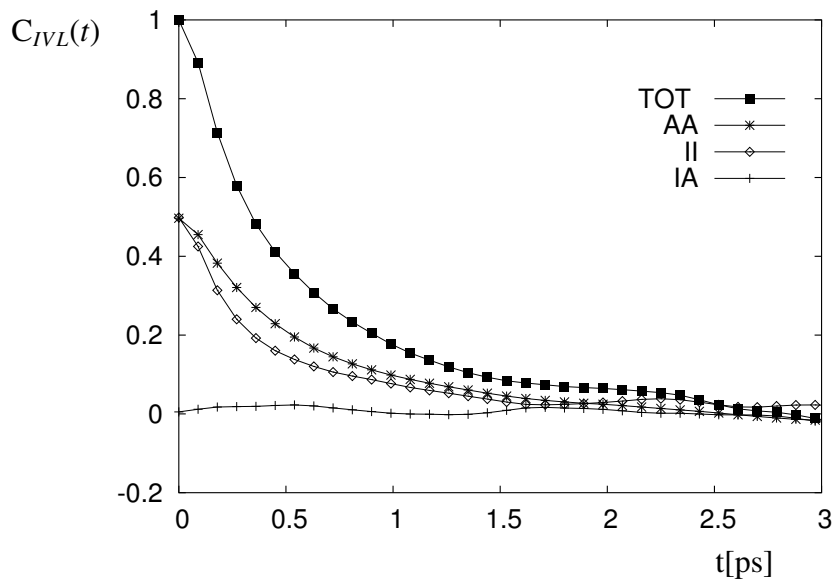


Figura 4.70: Fct's do infravermelho longínquo normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,50$

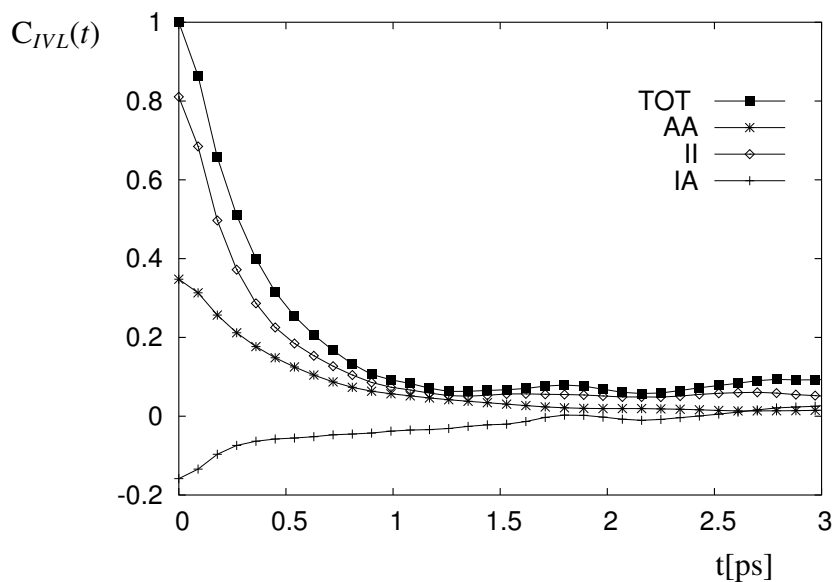


Figura 4.71: Fct's do infravermelho longínquo normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,75$

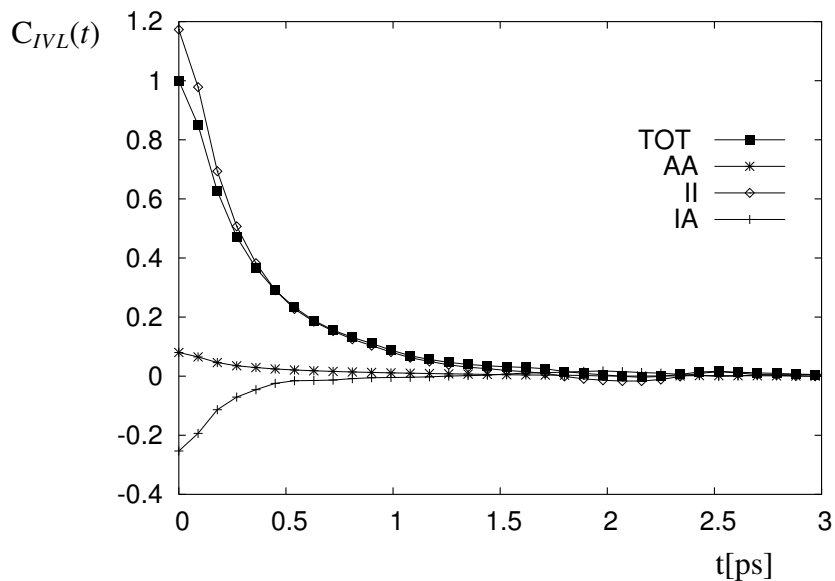


Figura 4.72: Fct's do infravermelho longínquo normalizadas em relação a $C_{IVL}(0)$ para o C_6H_6

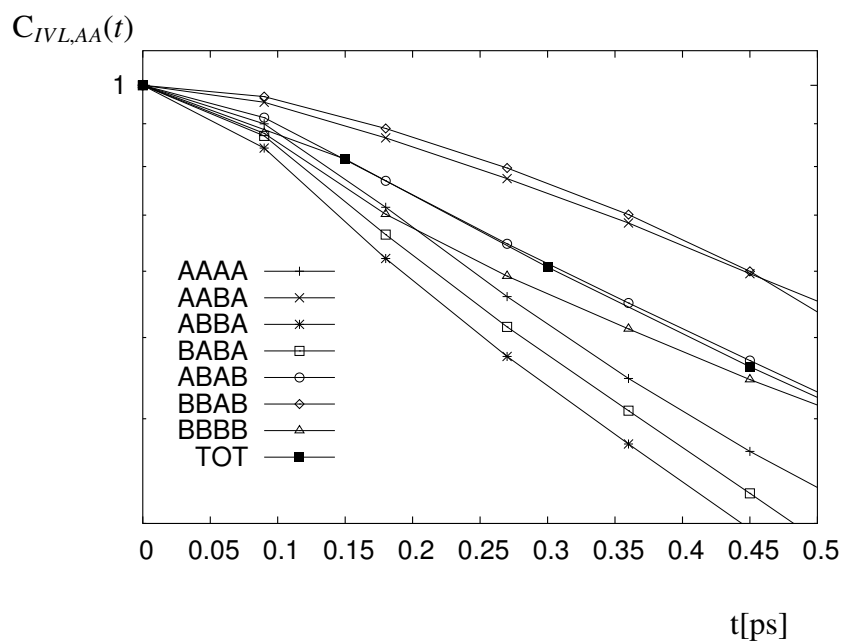


Figura 4.73: Escala semi-logarítmica das fct's dos dipolos induzidos anisotropicamente normalizadas em relação a $C_{IVL,AA}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$

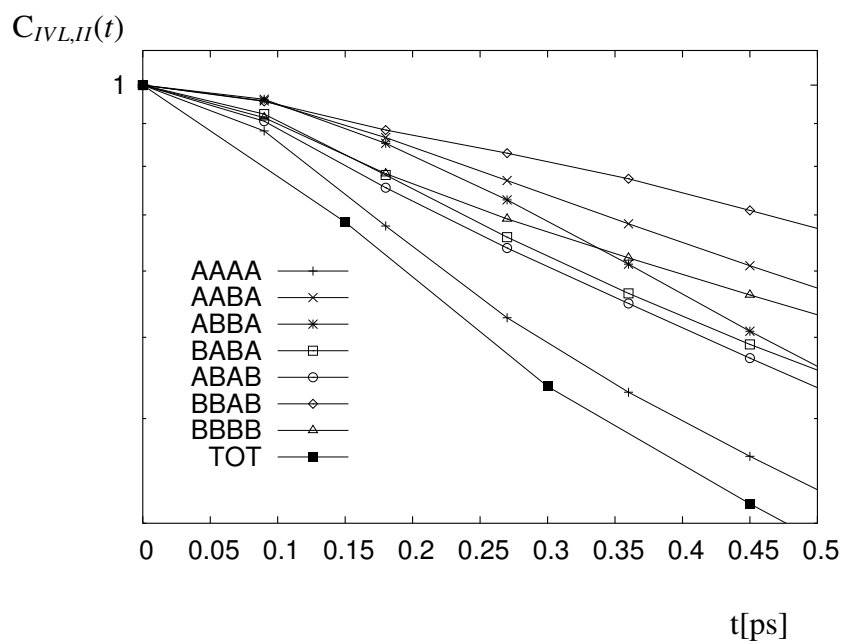


Figura 4.74: Escala semi-logarítmica das fct's dos dipolos induzidos isotropicamente normalizadas em relação a $C_{IVL,II}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$

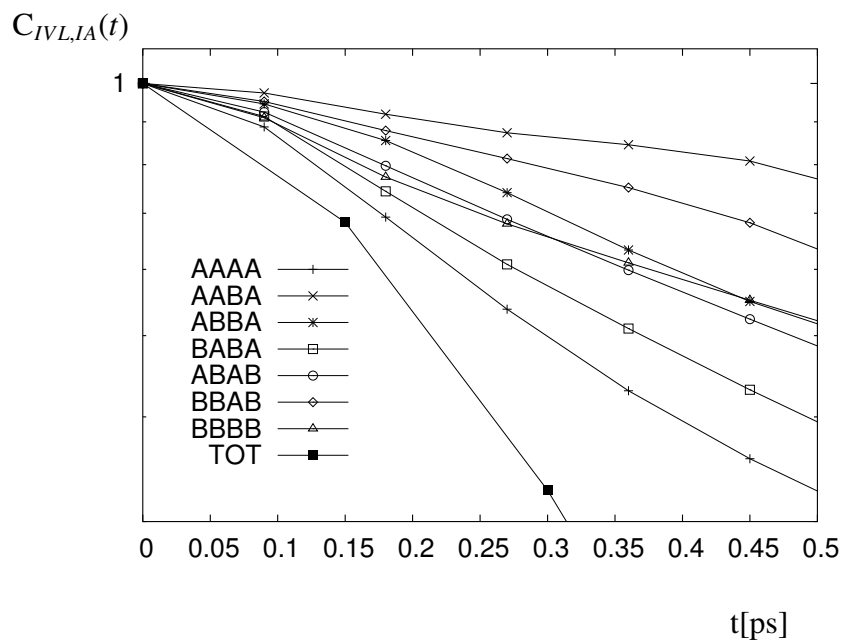


Figura 4.75: Escala semi-logarítmica das fct's da contribuição cruzada do IVL isotropicamente normalizadas em relação a $C_{IVL,IA}(0)$ para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$

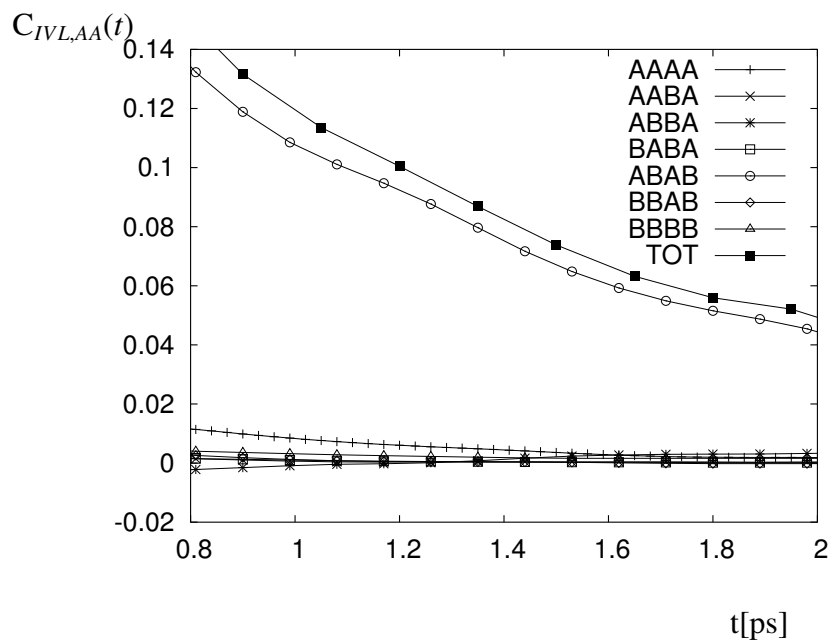


Figura 4.76: Fct's dos dipolos induzidos anisotropicamente para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,25$ a tempo longo

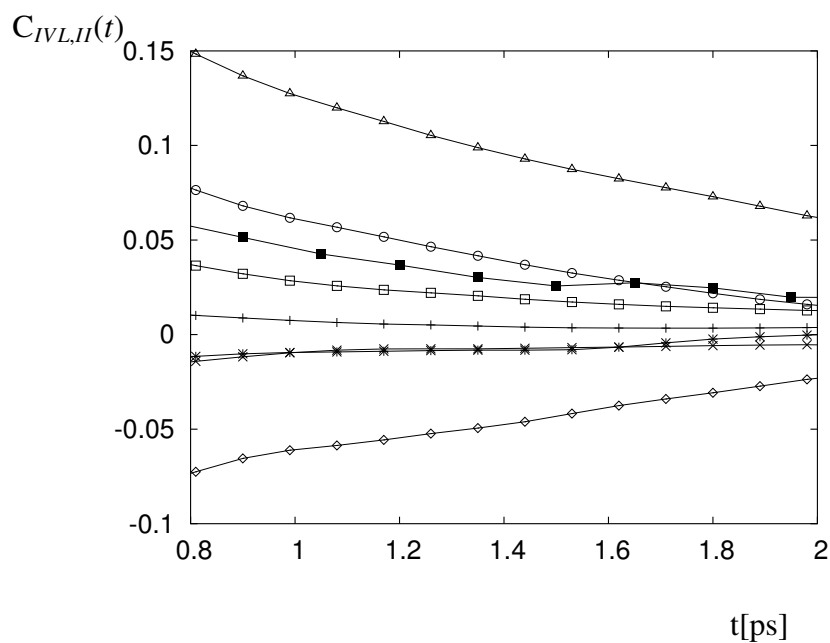


Figura 4.77: Fct's dos dipolos induzidos isotropicamente para a mistura $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ de composição $x_B = 0,25$ a tempo longo. Fct's de índices AAAA, AABA, ABBA, BABA, ABAB, BBAB, BBBB e total são representadas, respectivamente, por +, ×, *, □, ○, ◇, △ e ■

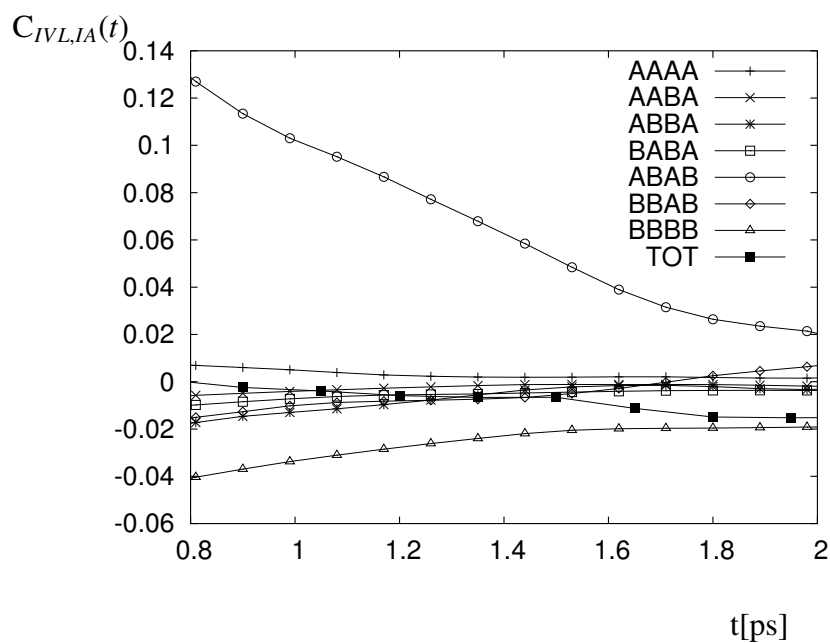


Figura 4.78: Fct's da contribuição cruzada do IVL para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$ a tempo longo

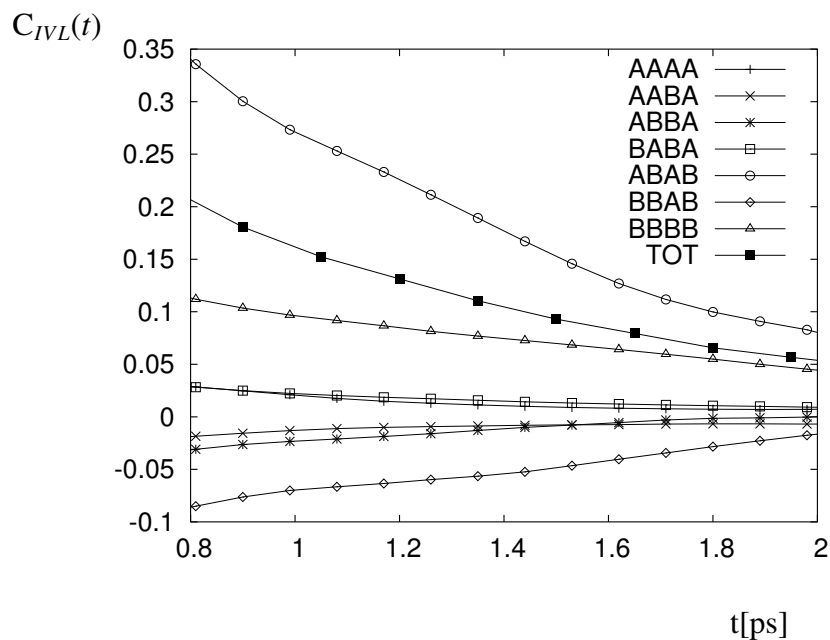


Figura 4.79: Fct's dos componentes do IVL para a mistura CS_2/C_6H_6 de composição $x_B = 0,25$ a tempo longo

Capítulo 5

Conclusões

Propriedades de equilíbrio e propriedades dinâmicas da mistura líquida $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ a 298K e nas frações molares de benzeno iguais a 0,25, 0,50 e 0,75 foram determinadas usando simulação por Dinâmica Molecular.

O potencial usado para descrever as interações intermoleculares nas misturas foi baseado nos potenciais de JS e GL para os líquidos puros benzeno e CS_2 , respectivamente. As interações eletrostáticas foram determinadas a partir de uma expansão em multipolos onde o termo em quadrupolo foi considerado. Os resultados das simulações com o potencial assim contruído (LJQ) foram comparados com aqueles obtidos com os potenciais da literatura de JS e GL (LJC) e com os valores experimentais.

Resultados termodinâmicos obtidos com o potencial descrito por interações quadrupolares são concordantes com os dados experimentais de entalpia de vaporização e comparáveis aos obtidos com o potencial LJC. As mudanças estruturais no domínio das primeiras camadas de coordenação, indicadas pelas alterações nas posições e intensidades dos picos das fdr's de centro de massa, resultam de efeitos de empacotamento das moléculas de CS_2 e de C_6H_6 . Valores de fração molar local indicam uma mistura de comportamento próximo ao ideal. Funções de distribuição átomo-átomo são compatíveis com um arranjo perpendicular entre as moléculas de CS_2 e C_6H_6 na primeira camada de coordenação, como evidenciam resultados experimentais de espalhamento de luz e cálculos ab initio. Funções de correlação angular também indicam um arranjo de 90° , mas fracamente favorecido sobre as demais orientações. Nos líquidos puros, o histograma de ângulos para o CS_2 é bem mais definido, e a configuração perpendicular entre as moléculas na primeira camada de coordenação é mais pronunciada em relação a mesma

configuração no benzeno.

Fct's da polarizabilidade coletiva e da polarizabilidade molecular, correspondentes ao espalhamento Rayleigh e Raman, respectivamente, foram calculadas a partir do modelo de interação DID de 1^a ordem. As fct's foram divididas nas contribuições orientacional, induzida por colisão e cruzada. Propriedades de equilíbrio como anisotropia efetiva e intensidades integradas foram determinadas para as misturas e líquidos puros.

No espalhamento despolarizado Rayleigh e Raman a anisotropia efetiva aumenta com a diminuição da densidade. Os valores a densidade zero próximos aos valores das polarizabilidades moleculares da fase gasosa indicam que a adição de um segundo componente tem um simples efeito de diluição no sistema.

No espalhamento de luz Rayleigh, os valores a $t = 0$ das fct's totais e contribuições orientacional, induzida por colisão e cruzada mostram que ambos os componentes contribuem para o espectro orientacional, no entanto, a maior correlação nas polarizabilidades induzidas por colisão é devido ao CS₂. A contribuição cruzada nas misturas tem o efeito de diminuir a intensidade total e o resultado é uma diminuição na intensidade do espalhamento a medida que benzeno é adicionado.

A contribuição induzida por colisão aumenta nos líquidos puros e misturas no espalhamento Raman, principalmente na correlação entre moléculas de benzeno.

Com o potencial LJC, a contribuição induzida por colisão tem um efeito maior no espalhamento Rayleigh e Raman. Este mesmo comportamento é encontrado com o CS₂ puro em simulações anteriores com o modelo de indução DID de primeira ordem.

A análise da participação dos componentes nas misturas mostrou que a dinâmica reorientacional do CS₂ é a maior responsável por esta contribuição a $t = 0$ do espalhamento Rayleigh e Raman. A maior participação do benzeno ocorre no espalhamento Raman, com uma maior correlação na contribuição induzida por colisão, associada a uma dinâmica de maior caráter translacional.

As frações das contribuições orientacional, induzida por colisão e cruzada em relação à contribuição total no espalhamento Rayleigh e Raman foram obtidas para toda a escala de tempo investigada. Os resultados mostraram que a contribuição orientacional é a mais significativa em toda a faixa de tempo e a fct total resultante apresenta um forte caráter orientacional no espalhamento Rayleigh. O mesmo ocorre no espalhamento Raman com a correlação nas polarizabil-

idades entre moléculas de CS_2 . Já na correlação entre moléculas de benzeno, a contribuição induzida por colisão é dominante na escala temporal avaliada. Com o potencial LJC, um maior cancelamento entre as contribuições orientacional e cruzada ocorre nas misturas, resultando em uma fct total de decaimento muito próximo a fct induzida por colisão, tanto no espalhamento Rayleigh como Raman.

Os espectros determinados por simulação e os espectros experimentais apresentaram boa concordância, principalmente nos resultados obtidos com o potencial LJQ para as misturas, caracterizando o espalhamento Rayleigh com uma forte contribuição orientacional.

A separação na escala temporal encontrada no experimento não é a mesma determinada na simulação. A contribuição cruzada apresenta valores não nulos, como também, a velocidade de decaimento das fct's individuais dos componentes $C_{RAY,CI}^{IJKL}$ é inferior as fct's $C_{RAY,OR}^{IJKL}$, conduzindo, portanto, a valores mais próximos de τ_{OR} e τ_{CI} . A relaxação mais lenta da contribuição induzida com o potencial LJC configura uma separação ainda menor dos eventos dinâmicos em relação ao experimento.

Os maiores tempos de relaxação da contribuição induzida para as misturas em relação aos líquidos puros, está relacionado à baixa velocidade de relaxação das fct's de índices cruzados, concordante com a descrição encontrada no experimento de uma configuração constituída de moléculas de natureza diferente e mais estável.

O aumento gradual em τ_{CI} com a adição de benzeno no espalhamento Raman não caracteriza a formação de agregados. A redução no número de fct's de índices cruzados contribui para um efeito maior de cancelamento e uma relaxação mais rápida da fct total das misturas.

A significativa divergência nos valores obtidos experimentalmente de quadrupolos, aliada ao modelo simplificado de indução usado no cálculo das fct's do momento dipolar coletivo, contribuem para o afastamento encontrado entre os espectros de absorção obtidos na simulação e aqueles determinados experimentalmente. No entanto, os resultados da simulação também indicam absorbância de excesso para as misturas em uma ordem semelhante a do experimento. Também o tempo de relaxação superior da mistura de composição $x_B = 0,25$ está relacionado à relaxação mais lenta das fct's de índices cruzados dos componentes, evidenciando uma configuração constituída de moléculas de CS_2 e benzeno de mais lento decaimento.

A fct total do momento dipolar foi analisada em termos de contribuições isotrópica, anisotrópica e cruzada. Os resultados a $t = 0$ indicaram maior correlação anisotrópica entre dipolos induzi-

dos no CS_2 puro e misturas de composição $x_B = 0,25$ e $0,50$. A contribuição isotrópica é dominante no benzeno puro e na mistura de concentração mais elevada em benzeno. Este comportamento é mantido em toda a faixa de tempo e é concordante com os parâmetros moleculares de polarizabilidade e quadrupolo. Os valores a $t = 0$ para as fct's individuais dos componentes também são decorrentes dos valores mais elevados de anisotropia molecular do CS_2 e momento quadrupolar do benzeno.

O sucesso dos resultados obtidos com o potencial LJQ na descrição dos espectros no espalhamento Rayleigh e a concordância no excesso de absorção e ordem de relaxação das misturas no IVL, confirmam a validade do modelo de interação intermolecular das misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$, baseado nos modelos de potenciais de interação LJ para os líquidos puros incluindo interações quadrupolares.

A descrição da polarizabilidade induzida pelo mecanismo DID de 1ª ordem e do dipolo induzido através do mecanismo DIQ também mostraram-se válidas nas misturas $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$, mas no segundo caso, de acordo com Guillot e colaboradores, melhores resultados podem ser obtidos com a substituição de um quadrupolo central por cargas distribuídas na molécula,²⁵ como também, com a distribuição de polarizabilidades na molécula. Também a influência do gradiente do campo elétrico no modelo DIQ pode conduzir a resultados mais sofisticados. Alternativamente, uma dependência maior na separação intermolecular e, conseqüentemente, uma descrição mais detalhada da dinâmica da estrutura local, pode ser obtida a partir da inclusão ao modelo DIQ de termos de mais alta ordem na polarizabilidade e momento multipolar.

A perturbação que um segundo componente provoca no sistema representa um objeto de estudo interessante na tentativa de elucidar a dinâmica da estrutura local dos líquidos. Várias outras misturas apresentam resultados experimentais de IVL,^{38,39,127,128} espalhamento de luz,²⁷⁻³¹ efeito Kerr,³²⁻³⁶ onde o acompanhamento com simulação computacional pode fornecer dados adicionais na compreensão da dinâmica do líquido e na avaliação de possíveis modelos de interação intermoleculares. Particularmente interessante é o efeito Kerr, onde a comparação com o experimento se dá diretamente na escala temporal.

Abordagens diferentes quanto a contribuições à fct podem ser propostas em novos estudos. A separação na escala temporal também pode ser avaliada na determinação de fct's puramente orientacional e translacional.¹⁹ A possibilidade de determinar fct's de 2,3 e 4 corpos também pode ser útil na compreensão do efeito de cancelamento que decorre destas contribuições.¹⁹⁻²¹

O sistema descrito neste estudo pode ser considerado um modelo para estudos posteriores de simulação de CS₂ e sistemas fenílicos. Soluções de poliestireno atático em CS₂, por exemplo, formam géis, possivelmente devido a formação de um complexo polímero-solvente com uma estrutura semelhante a uma escada, onde as moléculas de CS₂ representam os degraus.⁴¹⁻⁴⁴ As interações intermoleculares definidas para as misturas CS₂/C₆H₆ podem ser usadas como um modelo para a compreensão a nível computacional de interações mais complexas, como CS₂-poliestireno.

Bibliografia

- [1] D.Frenkel and J.P.McTague. Molecular dynamics studies of orientational and collision-induced light scattering in molecular fluids. *Journal of Chemical Physics*, 72:2801–2818, 1980.
- [2] B.M.Ladanyi. Molecular dynamics study of Rayleigh light scattering from molecular fluids. *Journal of Chemical Physics*, 78:2189–2203, 1983.
- [3] P.A.Madden and D.J.Tildesley. Interaction-induced contributions to Rayleigh and allowed Raman bands. A simulation study of CS₂. *Molecular Physics*, 55:969–998, 1985.
- [4] L.C.Geiger and B.M.Ladanyi. Higher order interaction-induced effects on Rayleigh light scattering by molecular liquids. *Journal of Chemical Physics*, 87:191–202, 1987.
- [5] L.C.Geiger and B.M.Ladanyi. Higher-order interaction-induced effects on the allowed Raman spectra of liquid CS₂. *Journal of Chemical Physics*, 89(11):6588–6599, 1988.
- [6] L.C.Geiger and B.M.Ladanyi. Erratum: Higher order interaction-induced effects on Rayleigh light scattering by molecular liquids. *Journal of Chemical Physics*, 91:2764, 1989.
- [7] L.C.Geiger and B.M.Ladanyi. Erratum: Higher order interaction-induced effects on allowed Raman spectra of liquid CS₂. *Journal of Chemical Physics*, 91:2764, 1989.
- [8] B.J.Berne and R.Pecora. *Dynamic Light Scattering*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1^a edition, 1976.
- [9] J.A.Bucaro and T.A.Litovitz. Rayleigh scattering: Collisional motions in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 54:3846–3853, 1971.

- [10] J.F.Dill and T.A.Litovitz. Molecular reorientation in liquids by Rayleigh scattering: Pressure dependence of rotational correlation functions. *The Journal of Chemical Physics*, 62:3839–3850, 1975.
- [11] W.Danninger and G.Zundel. Reorientational motion and orientational correlation functions in weakly associated organic liquids by depolarized Rayleigh scattering. *Chemical Physics Letters*, 90:69–75, 1982.
- [12] H.D.Dardy, V.Volterra, and T.A.Litovitz. Rayleigh scattering: Orientational motion in highly anisotropic liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 59:4491–4500, 1973.
- [13] M.R.Battaglia, T.I.Cox, and P.A.Madden. The orientational correlation parameter for liquid CS₂, C₆H₆ and C₆F₆. *Molecular Physics*, 37:1413–1427, 1979.
- [14] T.I.Cox, M.R.Battaglia, and P.A.Madden. Properties of liquid CS₂ from the allowed light scattering spectra. *Molecular Physics*, 38:1539–1554, 1979.
- [15] B.M.Ladanyi and N.E.Levinger. Computer simulation of Raman scattering from molecular fluids. *Journal of Chemical Physics*, 81:2620–2633, 1984.
- [16] L.C.Geiger and B.M.Ladanyi. Molecular dynamics simulation study of nonlinear optical response of fluids. *Chemical Physics Letters*, 159:413–420, 1989.
- [17] H.Stassen, Th.Dorfmueller, and B.M.Ladanyi. Molecular dynamics simulations of the depolarized light scattering spectra of liquid OCS in comparison with experiment and simulations of CO₂ and CS₂. *Journal of Chemical Physics*, 100(9):6318–6330, 1994.
- [18] H.Stassen and Th.Dorfmueller. Molecular dynamics simulations of the depolarized Rayleigh spectra of CS₂/ CCl₄ liquid mixtures. *Berichte der Bunsen - Gesellschaft - Physical Chemistry*, 95:995–1001, 1991.
- [19] H.Stassen and W.A.Steele. Many-body correlations in the interaction-induced light scattering from liquid CS₂. *Journal of Chemical Physics*, 103:4408–4417, 1995.
- [20] A.Mueller, W.A.Steele, and H.Versmold. Computer simulation study of the Rayleigh and Raman spectra of fluid N₂. *Journal of Chemical Physics*, 99:4993–5001, 1993.

- [21] M.Keller, A. Mueller, H.Versmold, and W.A.Steele. Computer simulation study of Rayleigh and Raman spectra and spectral moments of fluid C_2H_6 . *Journal of Chemical Physics*, 103:8854–8863, 1995.
- [22] TH.Dorfmueller and J.Samios. A molecular dynamics simulation of interaction-induced dipole correlation functions in liquid CS_2 . *Molecular Physics*, 53:1167–1176, 1984.
- [23] J.Samios, U.Mittag, and T.Dorfmueller. The far infrared absorption spectrum of liquid nitrogen A molecular dynamics simulation study. *Molecular Physics*, 56:541–556, 1985.
- [24] J.Samios, U.Mittag, and T.Dorfmueller. A molecular dynamics simulation of interaction-induced FIR absorption spectra of liquid CS_2 . *Molecular Physics*, 59:65–79, 1986.
- [25] Y.Danten, B.Guillot, and Y.Guissani. Investigation of charge-transfer complexes by computer simulation. I. Iodine in benzene solution. *Journal of Chemical Physics*, 96:3782–3794, 1992.
- [26] H.Stassen and W.A.Steele. Many-body time correlations for the far infrared absorption of liquid CS_2 . *Molecular Physics*, 89:1603–1617, 1996.
- [27] F.Strehle and Th.Dorfmueller. Concentration effects on collision-induced depolarized Rayleigh lineshapes in CS_2/CCl_4 mixtures. *Molecular Physics*, 72:993–997, 1991.
- [28] F.Strehle and Th.Dorfmueller. Concentration effects on absolute depolarized Rayleigh ratios and effective polarizability derivatives of CS_2 in liquid mixtures with CCl_4 . *Molecular Physics*, 77:893–902, 1992.
- [29] F. Strehle and Th. Dorfmueller. Raman spectroscopic study of the single particle dynamics of CS_2 in liquid binary mixtures with CCl_4 . *Molecular Physics*, 80:449–460, 1993.
- [30] H.C.Lucas and D.A.Jackson. The intensity and spectra of depolarized light scattered from benzene-nitrobenzene mixtures. *Molecular Physics*, 20:801–810, 1971.
- [31] G.R.Alms, D.R.Bauer, J.I.Brauman, and R.Pecora. Depolarized Rayleigh scattering and orientational relaxation of molecules in solution. I. Benzene, toluene, and para-xylene. *The Journal of Chemical Physics*, 58:5570–5578, 1973.

- [32] C.Kalpouzos, D.McMorrow, W.T.Lotshaw, and G.A.Kenney-Wallace. Femtosecond laser-induced optical Kerr dynamics in CS₂/alkane binary solutions. *Chemical Physics Letters*, 150:138–242, 1988.
- [33] D.McMorrow, N.Thantu, J.S.Melinger, S.K.Kim, and W.T.Lotshaw. Probing the microscopic molecular environment in liquids: intermolecular dynamics of CS₂ in alkane solvents. *Journal Physical Chemistry*, 100:10389–10399, 1996.
- [34] M.Neelakandan, D.Pant, and E.L.Quitevis. Reorientational and intermolecular dynamics in binary liquid mixtures of hexafluorobenzene and benzene: femtosecond optical Kerr effect measurements. *Chemical Physics Letters*, 265:283–292, 1997.
- [35] T.Steffen, N.A.C.M.Meinders, and K.Duppen. Microscopic origin of the optical Kerr effect response of CS₂-pentane binary mixtures. *Journal Physical Chemistry A*, 102:4213–4221, 1998.
- [36] A.Idrissi, M.Ricci, P.Bartolini, and R.Righini. Optical Kerr-effect investigation of the reorientational dynamics of CS₂ in CCl₄ solutions. *Journal of Chemical Physics*, 111:4148–4152, 1999.
- [37] E.Zoidis, J.Samios, and T.Dorfmueller. Far-infrared interaction-induced absorption spectra of CS₂-C₆H₆ liquid mixtures. *Chemical Physics*, 168:349–356, 1992.
- [38] E.Zoidis and T.Dorfmueller. Far infrared interaction induced absorption spectra of CS₂-C₆H₆ liquid mixtures. A low concentration study. *Chemical Physics*, 196:171–178, 1995.
- [39] E.Zoidis. An experimental study of the influence of the molecular symmetry upon the FIR interaction induced absorption intensities in binary liquid mixtures. *Chemical Physics*, 205:407–419, 1996.
- [40] E.Zoidis and T.Dorfmueller. A depolarized Rayleigh-scattering study of CS₂-benzene liquid mixtures and the comparison of the interaction induced dynamics with far infrared. *Journal of Molecular Liquids*, 64:263–281, 1995.
- [41] J.Francois, J.Y.S.Gan, and J.-M. Guenet. Sol-gel transition and phase diagram of the system atactic polystyrene-carbon disulfide. *Macromolecules*, 19:2755–2760, 1986.

- [42] J.M.Guenet, M.Klein, and A.Menelle. Evidence by neutron diffraction of ordered structures in atactic polystyrene/carbon disulfide physical gels. *Macromolecules*, 22:493–494, 1989.
- [43] N.Lehsaini, J.Francois, and G.Well. Anisotropic light scattering study of the physical gelation of atactic polystyrene in carbon disulfide. *Macromolecules*, 26:7333–7338, 1993.
- [44] S.-J.Chen, G.C.Berry, and D.J.Plazek. Moderately concentrated solutions of polystyrene. 6. Gel formation in carbon disulfide. *Macromolecules*, 28:6539–6550, 1995.
- [45] R.S.Morgan and J.M.Mcadon. Predictor for sulfur-aromatic interactions in globular-proteins. *International Journal of Peptide and Protein Research*, 15:177–180, 1980.
- [46] G.Nemethy and H.A.Scheraga. Strong interaction between disulfide derivatives and aromatic-groups in peptides and proteins. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 98:482–487, 1981.
- [47] K.S.C.Reid, P.F.Lindley, and J.M.Thornton. Sulfur-aromatic interactions in proteins. *Febs Letters*, 190:209–213, 1985.
- [48] M.Kumar, W.P.Lu, and S.W.Ragsdale. Binding of carbon-disulfide to the site of acetyl-coa synthesis by the nickel-iron-sulfur protein, carbon-monoxide dehydrogenase, from clostridium-thermoaceticum. *Biochemistry*, 33:9769–9777, 1994.
- [49] D.Frenkel and B.Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 1^a edition, 1996.
- [50] L.E.Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd edition, 1998.
- [51] M.P.Allen and D.J.Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press Oxford, Oxford, 1^a edition, 1987.
- [52] D.A.McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper Collins Publishers, New York, 1^a edition, 1976.

- [53] R.Zwanzig. Time-correlations functions and transport coefficients in statistical mechanics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 16:67–102, 1965.
- [54] B.M.Ladanyi. Higher-order interaction-induced effects on depolarized light scattering from fluids of optically anisotropic molecules. *Chemical Physics Letters*, 121:351–355, 1985.
- [55] A.Barreau, A.Chave, B.Dumon, M.Thibeau, and B.M.Ladanyi. Effects of intermolecular interactions on depolarized Rayleigh scattering intensities of fluids of linear molecules. A computer simulation study. *Molecular Physics*, 67:1241–1260, 1989.
- [56] L.C.Geiger, B.M.Ladanyi, and M.E.Chapin. A comparison of models for depolarized light scattering in supercritical CO₂. *Journal of Chemical Physics*, 93:4533–4542, 1990.
- [57] S.Y.Yakovenko, A.A.Muravski, F.Eikelschulte, and A.Geiger. Computer simulation study of the Rayleigh light scattering in the isotropic phase of PCH5. *Journal of Chemical Physics*, 105:10766–10775, 1996.
- [58] H.Stassen and W.A.Steele. Time evolution of the second derivative time-correlation-function for the depolarized light scattering spectrum of CS₂. *Journal of Chemical Physics*, 110:7382–7391, 1999.
- [59] B.M.Ladanyi and T.Keyes. The role of local fields and interparticle pair correlations in light scattering by dense fluids I. Depolarized intensities due to orientational fluctuations. *Molecular Physics*, 33:1063–1097, 1977.
- [60] D.Kivelson and P.A.Madden. Light scattering studies of molecular liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, 31:523–558, 1980.
- [61] P.A.Madden and D.J.Tildesley. The interaction induced spectra of liquid CS₂. A computer simulation study. *Molecular Physics*, 49:193–219, 1983.
- [62] R.G.Gordon. Correlation functions for molecular motion. *Advances in Magnetic Resonance*, 3:1–42, 1968.
- [63] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Cleveland, 80 edition, 1999-2000.

- [64] J.S.Friedman and C.Y.She. The effects of molecular geometry on the depolarized stimulated gain spectra of simple liquids. *Journal of Chemical Physics*, 99:4960–4969, 1993.
- [65] W.J.Jorgensen and D.L.Severance. Aromatic-aromatic interactions: Free energy profiles for the benzene dimer in water, chloroform, and liquid benzene. *Journal of American Chemical Society*, 112:4768–4774, 1990.
- [66] M.P.Bogaard, A.D.Buckingham, R.K.Pierens, and A.H.White. Rayleigh scattering depolarization ratio and molecular polarizability anisotropy for gases. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, 74:3008–3015, 1978.
- [67] T.I.Cox and P.A.Madden. A comparative study of the interaction induced spectra of liquid CS₂. I.Intensities. *Molecular Physics*, 39:1487–1506, 1980.
- [68] J.M.Fernández-Sánchez and S.Montero. Gas phase Raman scattering cross sections of benzene and perdeuterated benzene. *Journal of Chemical Physics*, 90:2909–2914, 1989.
- [69] J.H.Williams and R.D.Amos. SCF calculations of the quadrupole moment and polarizability derivatives in the symmetric stretching mode of CS₂. *Chemical Physics Letters*, 66:370–372, 1979.
- [70] D.A.Jackson and B.Simic-Glavaski. Study of depolarized Rayleigh scattering in liquid benzene derivatives. *Molecular Physics*, 18:393–400, 1970.
- [71] K.T.Gillen and J.E.Griffiths. Molecular reorientations in liquid benzene: Raman line shapes and ²D NMR relaxation. *Chemical Physics Letters*, 17:359–364, 1972.
- [72] F.J.Bartoli and T.A.Litovitz. Raman scattering: Orientational motions in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 56:413–425, 1972.
- [73] P.A.Madden, M.R.Battagila, T.I.Cox, R.K.Pierens, and J.Champion. The orientational correlation parameter g_2 of symmetrical benzene derivatives. *Chemical Physics Letters*, 76:604–608, 1980.
- [74] B.Hegemann, K.Baker, and J.Jonas. Temperature and density effects on the collision-induced depolarized Rayleigh line shapes of liquid carbon disulfide. *Journal of Chemical Physics*, 80:570–571, 1984.

- [75] B.Hegemann and J.Jonas. Separation of temperature and density effects on collision-induced Rayleigh and Raman line shapes of liquid carbon disulfide. *Journal of Chemical Physics*, 82:2845–2855, 1985.
- [76] D.McMorrow. Dephasing and relaxation in coherently excited ensembles of intermolecular oscillators. *Chemical Physics Letters*, 178:69–74, 91.
- [77] S.Ruhman and K.A.Nelson. Temperature-dependent molecular dynamics of liquid carbon disulphide: Polarization-selected impulsive stimulated light-scattering data and Kubo line shape analysis. *Journal of Chemical Physics*, 94:859–867, 1991.
- [78] B.Kohler and K.A.Nelson. Femtosecond impulsive stimulated light scattering from liquid carbon disulfide at high pressure: experiment and computer simulation. *Journal of Physical Chemistry*, 96:6532–6538, 1992.
- [79] B.J.Loughnane, A.Scodinu, R.A.Farrer, J.T.Fourkas, and U.Mohanty. Exponential intermolecular dynamics in optical Kerr effect spectroscopy of small-molecule liquids. *Journal of Chemical Physics*, 111:2686–2694, 1999.
- [80] C.J.Fecko, J.D.Eaves, and A.Tokmakoff. Isotropic and anisotropic Raman scattering from molecular liquids measured by spatially masked optical Kerr effect spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 117:1139–1154, 2002.
- [81] M.Neelakandan, D.Pant, and E.L.Quitevis. Structure and intermolecular dynamics of liquids: femtosecond optical Kerr effect measurements in nonpolar fluorinated benzenes. *Journal of Physical Chemistry A*, 101:2936–2945, 1997.
- [82] P.Cong, H.P.Deuel, and J.D.Simon. Structure and dynamics of molecular liquids investigated by optical-heterodyne detected Raman-induced Kerr effect spectroscopy (OHDRIKES). *Chemical Physics Letters*, 240:72–78, 1995.
- [83] D.McMorrow and W.T.Lotshaw. Evidence for low-frequency (15 cm^{-1}) collective modes in benzene and pyridine liquids. *Chemical Physics Letters*, 201:369–376, 1993.
- [84] A.Waldman, U.Banin, E.Rabani, and S.Ruhman. Temperature dependence of light scattering from neat benzene with femtosecond pulses: are we seeing molecules librate? *Journal of Physical Chemistry*, 96:10842–10848, 1992.

- [85] T.Nakagawa, J.Umemura, S.Hayashi, M.Oobatake, Y.Miwa, and K.Machida. Molecular dynamics study of the spectroscopic properties of liquid benzene. *Molecular Physics*, 88:1635–1643, 1996.
- [86] J.S.Friedman, M.C.Lee, and C.Y.She. Depolarized stimulated gain spectra of liquid CS₂ and benzene at room temperature. *Chemical Physics Letters*, 186:161–169, 1991.
- [87] B.M.Ladanyi and T.Keyes. The intensity of light scattered by liquid CS₂. *Journal of Chemical Physics*, 68:3217–3221, 1978.
- [88] B.M.Ladanyi, T.Keyes, D.J.Tildesley, and W.B.Streett. Structure and equilibrium optical properties of liquid CS₂. *Molecular Physics*, 39:645–659, 1980.
- [89] K.Kiyohara, K.Kamada, and K.Ohta. Orientational and collision-induced contribution to third-order nonlinear optical response of liquid CS₂. *Journal of Chemical Physics*, 112:6338–6348, 2000.
- [90] Y.Fujita and S.Ikawa. Molecular dynamics study of liquid carbon disulfide and benzene: Effect of pressure on the far-infrared collision-induced absorption. *Journal of Chemical Physics*, 103:9580–9588, 1995.
- [91] S.L.Shapiro and H.P.Broida. Light scattering from fluctuations in orientations of CS₂ in liquids. *Physical Review*, 154:129–138, 1967.
- [92] Y.Higashigaki, S.L.Whittenburg, and C.H.Wang. Light scattering studies of orientational fluctuations of CS₂. *Journal of Chemical Physics*, 69:3297–3301, 1978.
- [93] T.Hattori and T.Kobayashi. Ultrafast optical Kerr dynamics studies with incoherent light. *Journal of Chemical Physics*, 94:3332–3346, 1991.
- [94] T.I.C.Jansen, A.Pugzlys, G.D.Cringus, J.G.Snijders, and K.Duppen. Many-body effects in the stimulated Raman response of binary mixtures: A comparison between theory and experiment. *Journal of Chemical Physics*, 116:9383–9391, 2002.
- [95] M.Ricci, P.Bartolini, R.Chelli, G.Cardini, S. Califano, and R.Righini. The fast dynamics of benzene in the liquid phase Part I. Optical Kerr effect experimental investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3:2795–2802, 2001.

- [96] D.R.Bauer, J.I.Brauman, and R.Pecora. Depolarized Rayleigh scattering and orientational relaxation of molecules in solution. IV. Mixtures of hexafluorobenzene with benzene and with mesitylene. *The Journal of Chemical Physics*, 63:53–60, 1975.
- [97] E.Dayan, J.Loisel, L.Berreby, E.Dervil, and J.P.Pinan-Lucarré. Depolarized Rayleigh wing from Raman spectra and local order in pure C_6H_6 and C_6F_6 liquids and in their binary mixtures. *Journal of Raman Spectroscopy*, 26:341–344, 1995.
- [98] D.J.Tildesley and P.A.Madden. An effective pair potential for liquid carbon disulphide. *Molecular Physics*, 42(5):1137–1156, 1981.
- [99] G.Karlström, P.Linse, A.Wallqvist, and B. Jönsson. Intermolecular potentials for the $H_2O-C_6H_6$ and the $C_6H_6-C_6H_6$ systems calculated in an ab initio SCF CI approximation. *Journal of American Chemical Society*, 105:3777–3782, 1983.
- [100] P.Linse. Thermodynamic and structural aspects on liquid and solid benzene. Monte Carlo Study. *Journal of American Chemical Society*, 106:5425–5430, 1984.
- [101] X.Shi and L.S.Bartell. Electron diffraction and monte carlo studies of liquids. 1. Intermolecular interactions for benzene. *Journal of Physical Chemistry*, 92:5667–5673, 1988.
- [102] L.S.Bartell and L.R.Sharkey and X.Shi. Electron diffraction and Monte Carlo studies of liquids. 3. Supercooled benzene. *Journal of American Chemical Society*, 110:7006–7013, 1988.
- [103] C.J.Craven, P.D.Hatton, and G.S.Pawley. The structure and dynamics of solid benzene. II. Molecular dynamics studies. *Journal of Chemical Physics*, 98:8244–8255, 1993.
- [104] T.Nakagawa, S.Yamanaka, H.Urakawa, K.Kajiwara, and S.Hayashi. Temperature dependence of single particle dynamics of flexible liquid benzene using molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Structure(Theochem)*, 458:275–283, 1999.
- [105] J.R.Errington and A.Z.Panagiotopoulos. New intermolecular potential models for benzene and cyclohexane. *Journal of Chemical Physics*, 111:9731–9738, 1999.
- [106] U.Mittag, J.Samios, and Th.Dorfmueller. Molecular dynamics simulation of the liquid mixture CCl_4/CS_2 I. Thermodynamic and structural properties. *Molecular Physics*, 66:51–64, 1989.

- [107] U.Mittag, J.Samios, and Th.Dorf Müller. Molecular dynamics simulation of the liquid mixtures CCl_4/CS_2 II. Concentration dependence of the translational and rotational motion. *Molecular Physics*, 81:1143–1154, 1994.
- [108] D.J.Evans and R.O.Watts. Interactions between benzene molecules II. Static lattice energy and structure. *Molecular Physics*, 31(1):83–96, 1976.
- [109] O.Steinhauser. On the structure and dynamics of liquid benzene. *Chemical Physics*, 73:155–167, 1982.
- [110] M.Claessens, M.Ferrario, and J.-P.Ryckaert. The structure of liquid benzene. *Molecular Physics*, 50:217–227, 1983.
- [111] W.L.Jorgensen, J.D.Madura, and C.J.Swenson. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *Journal of American Chemical Society*, 106:6638–6646, 1984.
- [112] D.E.Williams. Nonbonded potential parameters derived from crystalline hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 47(11):4680–4684, 1967.
- [113] A.Laaksonen, P.Stilbs, and R.E.Wasylishen. Molecular motion and solvation of benzene in water, carbon tetrachloride, carbon disulfide and benzene: A combined molecular dynamics simulation and nuclear magnetic resonance study. *Journal of Chemical Physics*, 108:455–468, 1998.
- [114] R.J.Hill and F.L.Swinton. The excess enthalpies of some mixtures containing carbon disulphide. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 12:489–492, 1980.
- [115] I.I.Vaisman and M.L.Berkowitz. Local structural order and molecular associations in water-DMSO mixtures. Molecular dynamics study. *Journal of American Chemical Society*, 114:7889–7896, 1992.
- [116] Y.P.Puhovski and B.M.Rode. Molecular dynamics simulations of aqueous formamide solution. 1. Structure of binary mixtures. *Journal of Physical Chemistry*, 99:1566–1576, 1995.

- [117] R.Gratias and H.Kessler. Molecular dynamics study on microheterogeneity and preferential solvation in methanol/chloroform mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, 102:2027–2031, 1998.
- [118] K.Nakanishi and K.Toukubo. Molecular dynamics studies of Lennard-Jones liquid mixtures. V. Local composition in several kinds of equimolar mixtures with different combining rule. *Journal of Chemical Physics*, 70:5848–5850, 1979.
- [119] M.Schoen and C.Hoheisel. Static and dynamic cross correlation in thermodynamically stable and unstable mixtures I. A molecular dynamics simulation study using Lennard-Jones (12-6) pair potential functions with identical σ -parameters. *Molecular Physics*, 53:1367–1380, 1984.
- [120] N.P.Silveira, F.S.Rodembusch, F.V.Pereira, D.Samios, and P.R.Livotto. Ab initio determination of the $C_6H_6 \cdots CS_2$ cluster stabilization energy. *Chemical Physics*, 253:165–170, 2000.
- [121] M.I.Cabaço, Y.Danten, M.Besnard, Y.Guissani, and B.Guillot. Neutron diffraction and molecular dynamics study of liquid benzene and its fluorinated derivatives as a function of temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, 101:6977–6987, 1997.
- [122] R.Chelli, G.Cardini, P.Procacci, R.Righini, and S.Califano. Simulated structure, dynamics, and vibrational spectra of liquid benzene. *Journal of Chemical Physics*, 113(16):6851–6863, 2000.
- [123] D.W.Marquardt. An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 11:431–441, 1963.
- [124] D.C.Champeney. *Fourier transforms and their physical applications*. Academic Press, London, 1^a edition, 1973.
- [125] C.G.Gray and K.E.Gubbins. *Theory of molecular fluids. Volume 1: Fundamentals*. Clarendon Press Oxford, Oxford, 1^a edition, 1984.
- [126] G.J.Davies, J.Chamberlain, and M.Davies. Far infra-red absorptions of non-dipolar liquids. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions II*, 69:1223–1236, 1973.

- [127] T.Tassaing, Y.Danten, M.Besnard, E. Zoidis, and J. Yarwood. A far infrared study of benzene-fluorinated benzene binary mixtures. *Chemical Physics*, 184:225–231, 1994.
- [128] E.Zoidis, M.Besnard, and J.Yarwood. An infrared study of the interaction-induced vibrational spectra of benzene in liquid binary mixtures containing CS_2 and C_6F_6 . *Chemical Physics*, 196:521–529, 1995.