UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

FORMAS DE LINHA EM ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LÍQUIDOS

MAURO CARLOS COSTA RIBEIRO

(Tese de Doutorado)

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos

São Paulo
1995

"FORMAS DE LINHA EM ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LÍQUIDOS".

MAURO CARLOS COSTA RIBEIRO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. José Manuel Riveros Nigra
IQ-USP

Prof. Dr. Roy Edward Bruns
IQ-UNICAMP

Prof. Dr. Léo Degreve
FFCLRP-USP

Prof. Dr. Luis Carlos Gomide Freitas
UFSCar

SÃO PAULO
05 DE JULHO DE 1995

Dado que cada ser humano é a tradução da história de todos os outros, aos companheiros do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP devoto sincera gratidão, pois todos contribuiram, conscientemente ou não, para a elaboração deste trabalho.

Agradeço aos professores Paulo S. Santos e O. Sala pela liberdade oferecida para a execução deste trabalho e pela confiança depositada no caminho por mim escolhido.

Este trabalho não seria possível sem o uso do computador posto gentilmente à disposição pelo Prof. Dr. Fernando Reinach.

Agradeço à FAPESP pelo suporte financeiro.

ÍNDICE.

Abstract 5
Resumo 6
I. Introdução 7
II. Formas de Linha em espectroscopia vibracional. de líquidos 11
III. Teorias de relaxação vibracional e reorientacional de líquidos.
III.1. Relaxação vibracional 19
III.2. Relaxação reorientacional 23
III.3.Correlação entre relaxação vibracional e reorientacional 28
IV. Modelo estocástico para função de correlação Raman anisotrópica.
IV.1. Introdução 31
IV.2. Modelo de difusão rotacional de Gordon 33
IV.3. Modelo estocástico para *dephasing* 36
IV.4. Modelo estocástico para *dephasing*+difusão M ou J 37
IV.5. Aplicação do modelo
IV.5.1. Resultados numéricos 40
IV.5.2. Dissulfeto de carbono em condições ambientes 41
IV.6. Conclusões 45
V. Simulação de líquidos por dinâmica molecular.
V.1. Os programas computacionais para simulação de líquidos 46
V.2. Simulação de dissulfeto de carbono em diferentes densidades 52
VI.Simulação por dinâmica molecular de *dephasing* vibracional em dissulfeto de carbono.
VI.1. Introdução 61
VI.2. Teoria 63
VI.3. *Dephasing* pela aproximação de Oxtoby 68
VI.4. *Dephasing* pela aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica 70
VI.5. *Dephasing* pela aproximação de Chesnoy-Weis anisotrópica 76
VI.6. Correlação entre relaxação vibracional e reorientacional 88
VI.7. Conclusões 92
VII. Modelo duplo-exponencial para função memória vibracional.
VII.1. Introdução 94
VII.2. Teoria 95
VII.3. Aplicação do modelo aos resultados das simulações de CS_2 97
VII.4. Conclusões 103

ABSTRACT

Vibrational dephasing of liquid carbon disulfide at different pressures is investigated by molecular dynamics simulation. Pertubation theory allows one to use the well-stablished method of equilibrium molecular dynamics of rigid molecules in studying vibrational dephasing. Besides the effective three-centre Lennard-Jones intermolecular potential for the simulation of CS_2, an effective coupling potential between vibrational, translational and rotational degrees of freedom is also assumed. The role of repulsive and attractive terms in this potential, as well as anisotropy, is discussed. The experimental trends of the average vibrational frequency shift between gas and liquid phase and vibrational correlation function with density are well reproduced by molecular dynamics. The simulations indicate a small correlation between vibrational and reorientational relaxations, which can be shown as the result of the coupling of these degrees of freedom with translational motion. A stochastic model is developed to investigate the correlation between vibrational and reorientational correlation functions. Very similar correlation is obtained from both theory and computer simulation. The simulations also showed that correlation functions of vibrational frequency fluctuations of CS_2 are not a single exponential. Thus, the well known Kubo's formula for the vibrational correlation function is not valid for CS_2, and a double-exponential model for the memory function is introduced.

RESUMO

Dephasing vibracional de dissulfeto de carbono líquido em diferentes pressões foi estudado por dinâmica molecular. Teoria de pertubação permite estudar relaxação vibracional com o método bem estabelecido de dinâmica molecular de equilíbrio de moléculas rígidas. Além do potencial intermolecular efetivo do tipo Lennard-Jones usado para a simulação de CS_2, é também assumido um potencial efetivo de acoplamento entre os graus de liberdade vibracional, translacional e rotacional. É discutido em detalhes a importância dos termos repulsivo e atrativo neste potencial, assim como a anisotropia das interações. As simulações reproduzem satisfatoriamente a dependência com a densidade observada experimentalmente para a função de correlação vibracional e para o desvio de frequência vibracional entre as fases líquida e gasosa. As simulações indicam pequena correlação entre relaxação vibracional e reorientacional, a qual pode ser mostrada como resultante do acoplamento desses graus de liberdade com movimento translacional. Um modelo estocástico é desenvolvido para investigar a correlação entre as funções de correlação vibracional e reorientacional, e resultados similares são obtidos por simulação e teoria. As simulações por dinâmica molecular também mostraram que a função de correlação de flutuação de frequência vibracional de CS_2 não é uma simples exponencial. Então, a conhecida fórmula de Kubo para a função de correlação vibracional não é válida, e é sugerido um modelo duplo-exponencial para a função memória vibracional.

I. Introdução.

O uso mais comum da espectroscopia Raman coloca-a como uma técnica complementar à espectroscopia infra-vermelho [1,2,3]. Assim, a principal informação a ser obtida de um espectro Raman ou infra-vermelho consiste nos valores de frequências vibracionais interpretados por cálculos de coordenadas normais ou qualitativamente por atribuições comparativas, principalmente quando empregados para caracterização de substâncias. A forma de linha de uma banda, ou simplesmente a largura da banda, é normalmente desconsiderada, exceto quando é uma indicação de certas particularidades como presença de isótopos, bandas de combinação, ressonância de Fermi, pontes de hidrogênio etc. Em fase gasosa em pressões baixas, as bandas são geralmente menos amplas e apresentam estrutura rotacional definida em comparação aos sistemas na fase líquida, e as larguras das bandas são atribuídas ao alargamento por colisão e efeito Doppler [4].

Neste trabalho, estaremos envolvidos com sistemas na fase líquida. Formas de linha Raman ou infra-vermelho são profundamente diferentes para um mesmo sistema na fase gasosa e líquida (veja, por exemplo, os sistemas HCl na ref. 5 e N_2 e O_2 na ref. 6). Observa-se tanto um desvio do centro da banda quanto uma perda da estrutura rotacional na passagem de gás para líquido. Os movimentos translacionais e rotacionais das moléculas do líquido causam flutuações do potencial intermolecular experimentado pelas moléculas e alteram os seus níveis de energia. A forma de linha é, então, consequência direta das interações moleculares e uma fonte muito importante de dados relacionados à dinâmica de sistemas moleculares na fase líquida.

Em espectroscopia vibracional de líquidos, dois mecanismos são predominantes na determinação da forma de linha: relaxação vibracional e relaxação reorientacional [7,8]. Neste trabalho, estaremos envolvidos principalmente com espectroscopia Raman, cuja vantagem em relação à espectroscopia infra-vermelho reside na possibilidade de se obter informações separadas sobre esses dois mecanismos a partir dos espectros Raman polarizado e depolarizado. Na seção II, mostraremos como os dados experimentais são obtidos e como são normalmente reportados, isto é, como funções de correlação no tempo de relaxação vibracional e reorientacional. O cálculo dessas funções de correlação é, então, o objetivo das várias teorias de relaxação vibracional e reorientacional na fase líquida, as quais são apresentadas resumidamente na seção III.

A obtenção experimental das funções de correlação Raman e as interpretações resultantes são praticamente sempre fundamentadas na suposição de que a função de correlação Raman anisotrópica (ver seção II) é separável como um simples produto entre uma função de correlação vibracional e outra reorientacional. Isto é, apesar do acoplamento entre graus de liberdade translacionais, rotacionais e vibracionais, uma separação de escala de tempo entre a relaxação desses movimentos é considerada como garantia da aproximação de produto. A seção III também discute evidências experimentais e teóricas sobre a falha da aproximação de produto.

Além da comparação entre experimento e teoria, a compreensão atual da fase líquida deve muito às simulações por computador. Podemos distinguir dois métodos de simulação, ou seja, o método de Monte Carlo e o método de dinâmica molecular [9]. O método de dinâmica molecular consiste na resolução das equações de movimento para um conjunto de moléculas, resultando em informações diretas sobre a dinâmica do líquido. O método de Monte

Carlo é um procedimento estatístico de amostragem de configurações do líquido, portanto, apropriado para o cálculo de propriedades termodinâmicas e estruturais do líquido, mas não para o cálculo de funções de correlação no tempo, o qual exige a evolução correta dos movimentos das moléculas.

Uma vez que experimento - teoria - simulação são complementares na construção de um painel coerente da dinâmica de líquidos [10], neste trabalho procuramos o emprego coordenado desses três momentos para um ponto específico do tema, o qual refere-se a aspectos fundamentais da metodologia de análise de formas de linha. O objetivo inicial deste trabalho foi questionar justamente a separação citada acima entre a função de correlação vibracional e reorientacional como um simples produto. Na seção IV, apresentamos um modelo estocástico para estudar a aproximação de produto. Este modelo é basicamente a união de modelos prévios que consideram isoladamente a relaxação vibracional [11] e reorientacional [12]. Quando aplicado ao sistema dissulfeto de carbono, o modelo revelou uma pequena correlação entre relaxação vibracional e reorientacional. O corpo principal deste trabalho (seção VI) resultou, então, no uso de dinâmica molecular para se verificar se os resultados do modelo teórico são também obtidos por simulações.

O sistema dissulfeto de carbono é particularmente interessante para este propósito porque há uma série de resultados experimentais de formas de linha para o líquido sobre pressão até 10 kbar [13-15], os quais indicam que as razões de relaxação vibracional e reorientacional ocorrem em escalas de tempo semelhantes em densidades elevadas. Adicionalmente, CS_2 é um sistema cujas propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas são satisfatoriamente reproduzidas por simulações [16,17], embora não tenha sido investigado por

dinâmica molecular a relaxação vibracional responsável pela forma de linha da banda Raman isotrópica (ver seção II). Vários resultados obtidos das simulações, como, por exemplo, o cálculo da função de correlação vibracional, envolveram cálculos relativamente específicos e não muito comuns aos resultados normalmente calculados em simulações por dinâmica molecular. Neste sentido, optamos por escrever nossos próprios programas a partir dos algoritmos bem estabelecidos e disponíveis em FORTRAN na literatura [9] (seção V). Uma vez que estudos prévios por dinâmica molecular do sistema dissulfeto de carbono não envolveram simulações do líquido em pressões tão elevadas, na seção V também mostramos algumas propriedades estruturais e dinâmicas de CS_2 líquido calculadas neste trabalho.

Ao longo dos estudos de simulações, o sistema CS_2 revelou uma série de resultados interessantes sobre a dinâmica de relaxação vibracional, mais especificamente no que se refere ao chamado mecanismo de relaxação por *dephasing*, o qual será discutido em detalhes na seção VI. A partir desses resultados, na seção VII é sugerida uma aproximação teórica para o cálculo de funções de correlação vibracional a partir da chamada função memória. Portanto, o presente trabalho tenciona uma utilização coordenada de resultados experimentais, teorias e simulações para um determinado sistema, e, particularmente, o uso de simulações para testar suposições e propor outras aproximações teóricas.

II. Formas de linha em espectroscopia vibracional de líquidos.

A obtenção de informação sobre a dinâmica de uma determinada variável A(t) a partir do espectro fundamenta-se no chamado teorema de Wiener-Khintchine [18,19], o qual envolve um conceito central na teoria de formas de linha, ou seja, a função de correlação no tempo. Ela está relacionada ao espectro por uma transformada de Fourier:

$$I_A(\omega) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt\ e^{-i\omega t} \langle A(t).A(0) \rangle \qquad \text{(II.1)},$$

onde a função de correlação é $C_A(t) = \langle A(t).A(0) \rangle$. A função de correlação é uma média da quantidade A(t), indicada pela notação <...>, mas relacionando a variável em instantes de tempo diferentes, A(t) e A(0). $C_A(t)$ é, então, uma função que decai de um valor inicial, por exemplo, normalizado pelo seu valor inicial $C_A(0)=\langle A(0)^2 \rangle$, até zero, devido às múltiplas interações entre as partículas do sistema. Em outras palavras, ela indica a evolução temporal média com que a propriedade de interesse perde a relação com seu valor no tempo t=0, devido às interações complexas entre as partículas do líquido. Para uma discussão de propriedades matemáticas de funções de correlação citamos, por exemplo, a referência 20. O significado físico da função de correlação é ilustrado esquematicamente na Figura II.1 para o caso particular da função de correlação de velocidade do centro de massa, $C_{vcm}(t) = \langle \mathbf{v}(t).\mathbf{v}(0) \rangle$. Partindo de um grupo de moléculas com o mesmo valor de um componente da velocidade no instante inicial, as trajetórias das moléculas diferem no decorrer do tempo. A função de correlação representa, então, a média dessas

evoluções e o seu decaimento oferece-nos informações sobre a dinâmica do líquido.

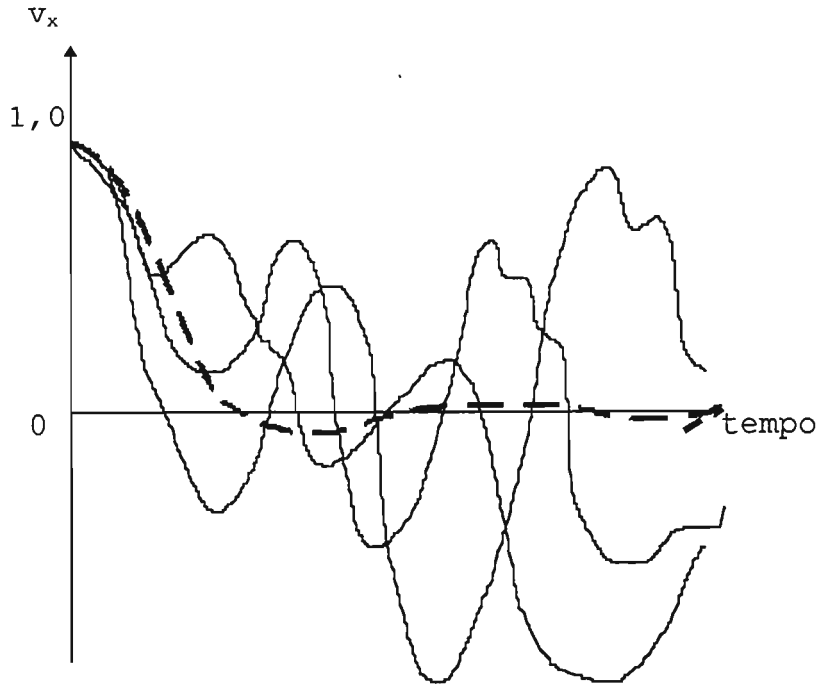


Figura II.1. Representação esquemática da evolução de um conjunto de moléculas com o mesmo valor inicial arbitrário do componente de velocidade do centro de massa v_x e a média correspondente associada à função de correlação de velocidade do centro de massa (linha tracejada).

No caso da espectroscopia infra-vermelho, a variável de interesse A(t) é o momento de dipolo, enquanto que para espectroscopia Raman é o tensor de polarizabilidade, ou, mais especificamente, a sua dependência com a coordenada normal:

$$\alpha_{ij}(t)=\alpha_{ij}^{\circ}(t)+\sum_{\nu}(\partial\alpha_{ij}(t)/\partial Q^{\nu}(t))_{Q=0}.Q^{\nu}(t)+\ldots \qquad \text{(II.2)},$$

onde os índices <u>i</u> e <u>j</u> referem-se aos eixos x, y e z e o índice <u>ν</u> aos vários modos normais da molécula. Ao

substituirmos esta expressão em (II.1), vemos que a forma de linha Raman é dada por uma função de correlação com contribuições vibracionais e reorientacionais [21]. O mesmo é obtido se for utilizada a expressão quântica para o tensor de polarizabilidade [8]. A relação entre espectro e função de correlação assim obtida assemelha-se ao chamado formalismo do tempo para o cálculo de perfis de excitação Raman ressonante [22,23] e, de fato, pode-se mostrar a relação existente entre os dois formalismos [24]. Neste trabalho, bem como na maioria absoluta dos estudos de formas de linha e dinâmica de líquidos, estamos envolvidos com efeito Raman normal, isto é, com sistemas sem bandas de absorção na região visível do espectro e o efeito de ressonância não é considerado (efeitos de ressonância são discutidos, por exemplo, nas referências 25 e 26).

As funções de correlação vibracional e reorientacional são obtidas separadamente a partir dos componentes polarizado, $I_{||}(\omega)$, e depolarizado, $I_{\perp}(\omega)$, do espectro Raman, os quais são obtidos registrando-se a radiação espalhada com polarização, respectivamente, paralela ou perpendicular à polarização da radiação de excitação. Neste sentido, o tensor de polarizabilidade é separado na parte esférica e anisotrópica, $\alpha_{ij}= \alpha\delta_{ij}+ \beta_{ij}$, onde $\alpha=1/3\Sigma\alpha_{ii}$ e $\beta_{ij}=\alpha_{ij}-\alpha\delta_{ij}$, e efetua-se uma média sobre todas as orientações das moléculas em relação a um sistema de coordenadas fixo no laboratório [8,19], ou, alternativamente, pode-se utilizar o formalismo de matrizes de rotação [18]. Mostra-se, então, que o componente isotrópico do espectro Raman

$$I_{iso}(\omega) = I_{||}(\omega) - 4/3.I_{\perp}(\omega) \qquad \text{(II.3)},$$

depende apenas dos elementos diagonais do tensor de polarizabilidade, ou seja, depende apenas da função de

correlação vibracional. Ao contrário, o componente anisotrópico,

$$I_{aniso}(\omega) = I_{\perp}(\omega) \qquad (II.4),$$

depende de ambas funções de correlação vibracional e reorientacional. Portanto, as funções de correlação experimentais obtidas por uma transformada de Fourier numérica dos espectros são a função de correlação vibracional, $C_v(t) = \langle Q(t).Q(0)\rangle$:

$$I_{iso}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt\ e^{-i\omega t} C_v(t) \qquad (II.5),$$

e a função de correlação anisotrópica, $C_{aniso}(t)$, a qual contém componentes vibracionais e reorientacionais, $C_{vr}(t)$:

$$I_{aniso}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt\ e^{-i\omega t} C_{vr}(t) \qquad (II.6).$$

A função de correlação reorientacional pura, $C_r(t)$, é obtida por:

$$\begin{aligned} C_{aniso}(t)/C_{iso}(t) &= C_{vr}(t)/C_v(t) \\ &\approx [C_v(t).C_r(t)]/C_v(t) = C_r(t) \qquad (II.7). \end{aligned}$$

Vemos, então, que é indispensável a chamada aproximação de produto citada na seção I:

$$C_{vr}(t) \approx C_v(t).C_r(t) \qquad (II.8).$$

A expressão da função de correlação reorientacional depende da simetria da molécula [8]. Para bandas correspondentes a modos normais não degenerados de moléculas com simetria C_{3v} ou maior, $C_r(t)$ é dado por:

$$C_r(t) = \langle P_2[\mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_i(0)]\rangle$$
$$= \langle 3/2[\mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_i(0)]^2 - 1/2\rangle$$
$$= \langle 3/2[\cos(\theta(t))]^2 - 1/2\rangle \qquad \text{(II.9)},$$

onde $P_2[...]$ indica polinômio de Legendre de 2ª ordem, $\mathbf{u}_i(t)$ é um vetor unitário ao longo do eixo de simetria principal da molécula $\underline{i}$ e $\theta(t)$ é o ângulo formado entre $\mathbf{u}_i(0)$ e $\mathbf{u}_i(t)$. No caso da espectroscopia infra-vermelho, onde a variável de interesse é o momento de dipolo, o qual é um tensor de 1ª ordem, a função de correlação reorientacional envolvida é diferente. Neste caso, temos [18]:

$$C_r^{IR}(t) = \langle P_1[\mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_i(0)]\rangle = \langle\cos[\theta(t)]\rangle \qquad \text{(II.10)}.$$

A vantagem da espectroscopia Raman, em relação à infra-vermelho, reside no fato das relaxações vibracional e reorientacional poderem ser separadas a partir dos espectros Raman polarizado e depolarizado de acordo com as eqs. (II.5) - (II.9).

Ilustraremos a metodologia padrão para obtenção das funções de correlação Raman com o sistema dissulfeto de carbono. A Figura II.2 mostra os espectros Raman polarizado e depolarizado obtidos neste trabalho, correspondentes ao modo de estiramento totalmente simétrico ν_1 de CS_2 líquido em condições ambientes. Foi utilizado um espectrômetro Jobin-Yvon, excitação com a linha 514,5 nm de um laser Spectra-Physics de íon Ar^+ com potência em cerca de 500 mW. Um polarizador e um analisador, junto com um *scrambler* para minimizar a dependência do sistema de detecção com a polarização, são utilizados para o registro dos componentes polarizado e depolarizado.

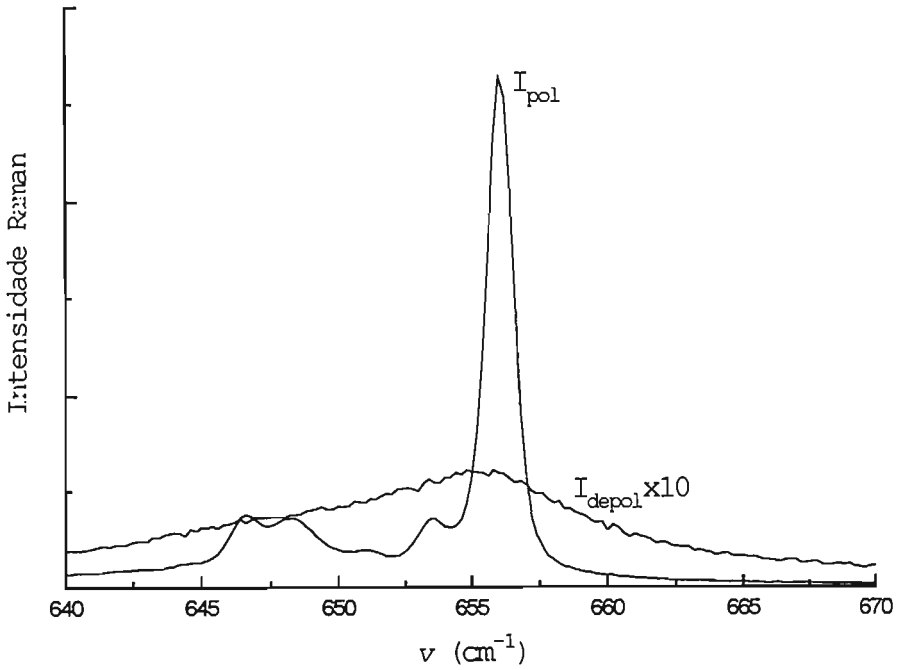


Figura II.2. Espectros Raman polarizado e depolarizado do modo de estiramento totalmente simétrico de CS_2 em condições ambientes.

O espectro deve ser obtido com uma fenda espectral pequena a fim de eliminar a influência da forma de linha dada pela própria abertura da fenda sobre a forma de linha real [21]. Alternativamente, a forma de linha do aparelho pode ser obtida previamente e deconvoluída da forma de linha da banda em estudo ou, mais facilmente, eliminada da função de correlação experimental, a qual é, de fato, um produto da função de correlação isotrópica (ou anisotrópica) pela função de correlação da forma de linha do aparelho (veja, por exemplo, os procedimentos descritos nas refs. 27 e 28 para acetonitrila e nas refs. 29 e 30 para iodometano). Com uma fenda espectral pequena, a função de correlação normalizada da forma de linha do aparelho é praticamente

constante e igual a 1,0, não influenciando as funções de correlação Raman experimentais. A resolução com que o espectro é registrado, $\Delta\omega$, influencia também o limite de tempo máximo em que a função de correlação experimental obtida pela transformada de Fourier numérica é confiável, $\tau_{max}=\pi/\Delta\omega$ [31].

Os espectros Raman polarizado e depolarizado são digitalizados a fim de se calcular os componentes isotrópico e anisotrópico, eqs. (II.3) e (II.4), e, a partir deles, efetuar numericamente a transformada de Fourier inversa para se obter as funções de correlação, eqs. (II.5) e (II.6). (Um programa para microcomputador escrito em linguagem PASCAL foi desenvolvido para efetuar a transformada de Fourier numericamente). A principal limitação dessa metodologia, principalmente para moléculas poliatômicas, reside no fato de que a banda Raman a ser processada deve estar relativamente isolada de outras bandas. No caso de dissulfeto de carbono, a estrutura no lado de frequências baixas observada na Fig. II.2 é atribuída a bandas de combinação e de isótopos [13,32], e não deve ser considerada no cálculo da transformada de Fourier. Neste sentido, é comum considerar a banda simétrica, ou seja, faz-se uma reflexão do lado de frequências altas sobre a origem e desconsidera-se a região de frequências baixas. Uma alternativa em casos de bandas sobrepostas consiste em efetuar uma deconvolução das bandas [21,33]. O limite máximo em que os espectros são registrados em relação ao centro da banda, ω_{max}, influencia também a resolução temporal com que as funções de correlação experimentais podem ser obtidas, $\Delta t \geq \pi/\omega_{max}$ [31].

A Figura II.3 mostra as funções de correlação vibracional, anisotrópica e reorientacional de dissulfeto de carbono, eqs. (II.3)-(II.9). As funções obtidas neste trabalho concordam com as reportadas na literatura [76].

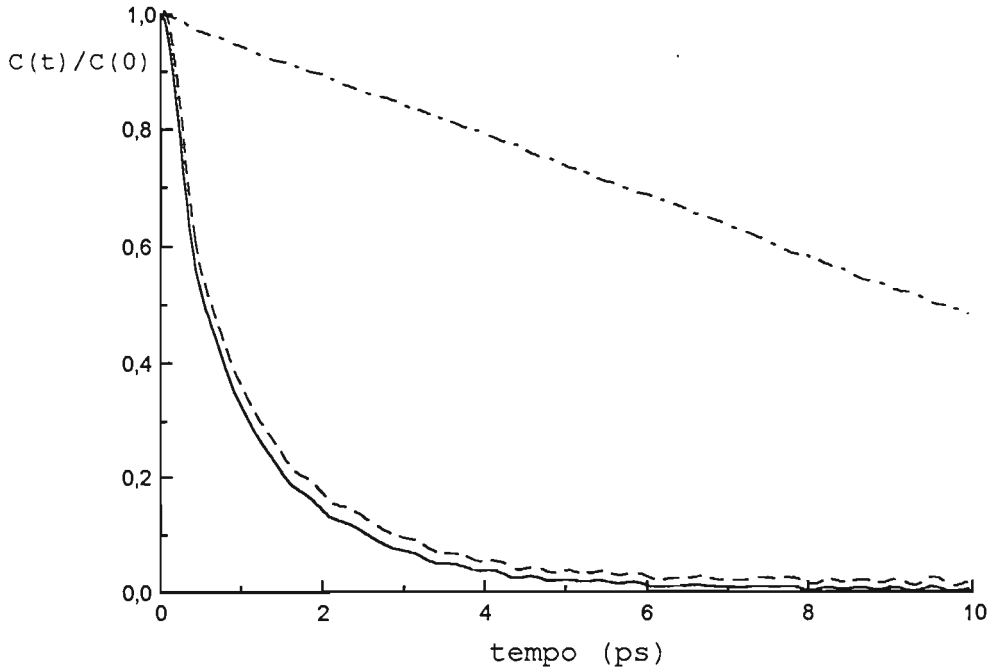


Figura II.3. Função de correlação vibracional (— - —), anisotrópica (———) e reorientacional (-----) de CS_2.

As razões de relaxação vibracional e anisotrópica diferem significativamente, fato que é usado como justificativa para a aproximação de produto (eq. II.8) utilizada na obtenção da função de correlação reorientacional. As funções de correlação vibracional e reorientacional são então os dados experimentais finais e várias teorias existem para o cálculo dessas funções de correlação. Na próxima seção, apresentamos, resumidamente, os conceitos e métodos fundamentais associados a algumas dessas teorias.

III. Teorias de relaxação vibracional e reorientacional de líquidos.

III.1. Relaxação vibracional.

Três mecanismos são responsáveis pela relaxação vibracional [34]: (1) relaxação de energia vibracional, isto é, relaxação da população de níveis vibracionais excitados, (2) transferência de energia ressonante intermolecular e (3) *dephasing* vibracional. Este último mecanismo é o mais importante em líquidos moleculares simples, ou seja, é o mecanismo que ocorre em escala de tempo menor. Por exemplo, para N_2, o tempo de relaxação de população é da ordem de 100 segundos [35] enquanto que o tempo de *dephasing* é 158 ps [34]. Estes dois mecanismos correspondem aos chamados mecanismos de relaxação T_1 e T_2 operantes em ressonância magnética nuclear [36]. Para moléculas poliatômicas complexas, relaxação de população pode ocorrer em escala de tempo mais próxima do *dephasing* vibracional. A importância menor do mecanismo de transferência de energia vibracional intermolecular é demonstrada pela independência da relaxação vibracional no líquido puro ou em solução, onde esse mecanismo é descartado (sobre transferência de energia ressonante, ver artigo de revisão, ref. 37). Deve-se citar, no entanto, que o tempo de relaxação vibracional não é uma simples soma das contribuições de cada mecanismo separadamente, ou seja, mostra-se a existência de efeitos de interferência entre esses mecanismos na forma de linha total [34,11].

Ao longo deste trabalho estaremos interessados no chamado *dephasing* vibracional, o qual resulta da oscilação da frequência vibracional devido às interações moleculares. Se na fase gasosa a frequência vibracional é ω_o, na fase líquida a frequência é $\omega_o + \langle\omega\rangle$, onde $\langle\omega\rangle$ é o

desvio médio entre a frequência vibracional no líquido e no gás, $<\omega> = \omega_l - \omega_o$. $<\omega>$ é um desvio médio, isto é, em cada instante de tempo, cada molécula i possui um desvio instantâneo $\omega_i(t)$ cuja média por todas as N moléculas e ao longo de um dado período de tempo é justamente $<\omega>$.

Uma expressão para a função de correlação vibracional pode ser derivada a partir do chamado oscilador de Kubo [38,39], o qual considera a equação de um oscilador com frequência vibracional modulada aleatoriamente [18]:

$$dQ_i/dt = i(\omega_o + <\omega> + \Delta\omega_i(t)).Q_i \qquad \text{(III.1)},$$

onde $\Delta\omega_i(t)$ é a flutuação instantânea da frequência vibracional da molécula i em torno do desvio médio, $\Delta\omega_i(t) = \omega_i(t) - <\omega>$. A função de correlação vibracional obtida a partir da integração da equação acima é dada por:

$$<Q(t)Q(0)>/<Q(0)^2>= \exp[i(\omega_o+<\omega>)t].<\exp[i\int_0^t \Delta\omega_i(t')dt']> \qquad \text{(III.2)}.$$

A forma de linha da banda Raman isotrópica é dada pela transformada de Fourier de (III.2) (eq. II.5), ou seja, uma banda centrada em $\omega_o + <\omega>$ e cuja forma depende de $<\exp[i\int_0^t \Delta\omega_i(t')dt']>$. Esta pode ser simplificada efetuando-se uma expansão cumulante até segunda ordem, resultando em [18,34,38]:

$$<\exp[i\int_0^t \Delta\omega_i(t')dt']>= \exp[-\int_0^t (t-t')<\Delta\omega_i(t')\Delta\omega_i(0)>dt'] \qquad \text{(III.3)}.$$

Portanto, a função de correlação vibracional depende da função de correlação de flutuação de frequência vibracional, $\chi(t) = <\Delta\omega_i(t)\Delta\omega_i(0)>$.

Podemos distinguir dois limites da eq. (III.3): o limite de flutuação lenta e o limite de flutuação

rápida [18,34]. Se a flutuação da frequência vibracional é lenta, $\chi(t)$ não decai apreciavelmente, podendo ser aproximada pelo seu valor inicial $\chi(0) = \langle\Delta\omega(0)^2\rangle$. Neste caso, a eq. (III.3) resulta numa função gaussiana, $\exp(-\langle\Delta\omega(0)^2\rangle t^2/2)$. A forma de linha é, então, uma função gaussiana cuja largura depende apenas do desvio médio quadrático da flutuação de frequência vibracional. Ao contrário, se a flutuação de frequência vibracional é rápida, $\chi(t)$ decai rapidamente a zero, e o limite de integração em (III.3) pode ser extendido ao infinito. Neste caso, a eq. (III.3) resulta numa função exponencial, $\exp(-\langle\Delta\omega(0)^2\rangle.\tau_c.t)$, onde τ_c é o tempo de relaxação da flutuação de frequência vibracional, $\tau_c = (\langle\Delta\omega(0)^2\rangle)^{-1}\int_0^\infty \langle\Delta\omega_i(t)\Delta\omega_i(0)\rangle dt$. A forma de linha é, então, uma função lorentziana cuja meia largura a meia altura é dada por $\Delta\nu_{1/2}=(2\pi c\tau_v)^{-1}$, onde τ_v é o tempo de relaxação vibracional, $\tau_v = (\langle\Delta\omega(0)^2\rangle.\tau_c)^{-1}$. Portanto, no limite de flutuação rápida, a forma de linha depende tanto da distribuição de frequências vibracionais quanto da razão de modulação dada por τ_c.

Uma das expressões mais usadas para a interpretação de funções de correlação vibracionais obtidas experimentalmente é a chamada fórmula de Kubo [18,34,40]. Esta é obtida a partir de (III.3) assumindo-se decaimento exponencial para a função de correlação de flutuação de frequência vibracional, $\chi(t) = \exp(-t/\tau_c)$. A fórmula de Kubo para a função de correlação vibracional é (ignorando o primeiro termo exponencial da eq. (III.2)):

$$C_v^K(t) = \exp\{-\langle\Delta\omega(0)^2\rangle.[\tau_c^2.(\exp(-t/\tau_c)-1) + \tau_c.t]\} \qquad \text{(III.4)}.$$

A fórmula de Kubo apresenta os limites gaussiano e lorentziano discutidos acima, conforme $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle.\tau_c^2 \gg 1$

(modulação lenta) ou $<\Delta\omega(0)^2>.\tau_c^2<<1$ (modulação rápida) [40]. A aplicação prática da fórmula de Kubo envolve a otimização do parâmetro τ_c a fim de reproduzir a função obtida experimentalmente, já que $<\Delta\omega(0)^2>$ pode, em princípio, ser obtido experimentalmente a partir do segundo momento vibracional [18,40]:

$$<\Delta\omega(0)^2> = M_2 = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega-\omega_o)^2.I_{iso}(\omega)d\omega / \int_{-\infty}^{\infty} I_{iso}(\omega)d\omega \qquad \text{(III.5)},$$

onde ω_o é o centro da banda. Rothschild [41] por sua vez assumiu $\chi(t) = \exp(-t/\tau_c)^\alpha$, $0<\alpha<1$, ao estudar *dephasing* vibracional de SCN^- em solução aquosa. Neste trabalho, as simulações por dinâmica molecular de *dephasing* vibracional em dissulfeto de carbono indicaram um decaimento duplo-exponencial para $\chi(t)$. Assim, em vez de uma suposição *a priori* da forma de $\chi(t)$, esta é fundamentada por simulações (seções VI e VII). Na seção IV apresentaremos em detalhes um modelo estocástico para *dephasing* vibracional [11] e, na seção VII, modelos de função memória.

Nos modelos citados acima, não está envolvido o cálculo de $C_v(t)$ ou $\chi(t)$ a partir de um modelo teórico para a fase líquida. Teoria de pertubação é usada para se calcular a flutuação de frequência vibracional a partir de um potencial de interação assumido. A mesma expressão (III.2) é obtida por um tratamento quântico de uma molécula diatômica, com o desvio instantâneo da frequência vibracional dado por [34,42]:

$$\omega_i(t) = -f(2\mu^2\omega_o^3)^{-1}(\partial V/\partial Q_i)_{Q=0} + (2\mu\omega_o)^{-1}(\partial^2 V/\partial Q_i^2)_{Q=0}$$

$$+ (2\mu\omega_o)^{-1}(\sum_{j\neq i} \partial^2 V/\partial Q_i \partial Q_j)_{Q=0} \qquad \text{(III.6)},$$

onde f é a constante de anarmonicidade, ω_o é a frequência vibracional na fase gasosa e μ a massa reduzida do oscilador. O potencial V acopla graus de liberdade vibracional, translacional e rotacional e, portanto, depende do tempo, $V(\mathbf{r}_{ij},Q,t)$.

A função de correlação de flutuação de frequência vibracional é expressa, então, como uma função de correlação de forças sobre a coordenada vibracional, e as várias teorias se diferenciam pelo modelo assumido para o cálculo dessas funções de correlação [34]. Fischer e Laubereau [43] consideraram colisões binárias isoladas colineares com o eixo molecular e assumiram um potencial de acoplamento exponencial repulsivo de curto alcance. No outro extremo, modelos hidrodinâmicos são usados no cálculo da função de correlação de flutuação de frequência [44,45]. Diestler e Manz [46] consideraram a molécula diatômica incluída em um modelo de cela, Hills [47] relacionou o fator de estrutura dinâmico com *dephasing* vibracional e Moser *et al.* [48] formularam uma teoria de *dephasing* para misturas binárias (ver o artigo de revisão recente, ref. 35.b). Schweizer e Chandler [49] separaram no potencial de acoplamento $V(\mathbf{r}_{ij},Q,t)$ as contribuições de curto alcance, rapidamente oscilantes das contribuições de longo alcance, lentamente oscilantes. Essas contribuições serão enfatizadas nas simulações de *dephasing* em CS_2 realizadas neste trabalho. O cálculo de dephasing por dinâmica molecular também parte da expressão (III.6) para $\omega_i(t)$, e os detalhes do cálculo são descritos na seção VI.

III.2. Relaxação reorientacional.

O modelo mais simples de relaxação reorientacional, o chamado modelo do rotor livre, considera cada molécula com uma velocidade rotacional ω

constante [50,51]. Os termos $\cos[\theta(t)]$ presentes nas eqs. (II.9) e (II.10) são escritos como $\cos[\omega t]$, a velocidade angular é relacionada aos níveis de energia do rotor rígido e efetua-se uma média sobre as velocidades rotacionais a partir de uma distribuição de Boltzmann. A função de correlação resultante reproduz os resultados experimentais apenas em tempo muito curto, ou seja, quando as colisões moleculares ainda não alteraram a rotação da molécula prova. Na situação oposta, isto é, movimento rotacional muito impedido, os modelos libracionais [52,53] consideram que a velocidade rotacional de cada molécula é oscilante, ou seja, as moléculas estão retidas em gaiolas (*cages*) formadas pelas moléculas vizinhas e executam movimento rotacional oscilatório (libração). Esta característica libracional na fase líquida também é indicada por simulações de dinâmica molecular e veremos em detalhes a sua importância na interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

Vários modelos de relaxação reorientacional podem ser agrupados na denominação geral de modelos estocásticos. (Na seção IV, mostraremos em detalhes o formalismo matemático envolvido ao utilizarmos um desses modelos, o chamado modelo de difusão rotacional de Gordon [54]). No modelo de difusão rotacional de Debye, considera-se a rotação da molécula prova ocorrendo em passos infinitesimais da variável $\theta(t)$. O modelo de Debye resulta em decaimento exponencial para a função de correlação reorientacional [10,18]:

$$\langle P_j[\cos(\theta(t))\rangle = \exp[-j(j+1).D_R.t] \qquad \text{(III.7)},$$

onde D_R é o coeficiente de difusão rotacional. Difusão rotacional é adequada para descrever o comportamento de longo tempo da função de correlação, como pode ser

observado na Figura III.1, a qual mostra o logaritmo da função de correlação reorientacional de CS_2 obtida na Fig. II.3. O comportamento linear em tempo longo indica difusão (a oscilação observada na Fig. III.1 deve-se ao erro experimental, evidenciado no cálculo do logaritmo), enquanto que em tempo curto observa-se o decaimento gaussiano.

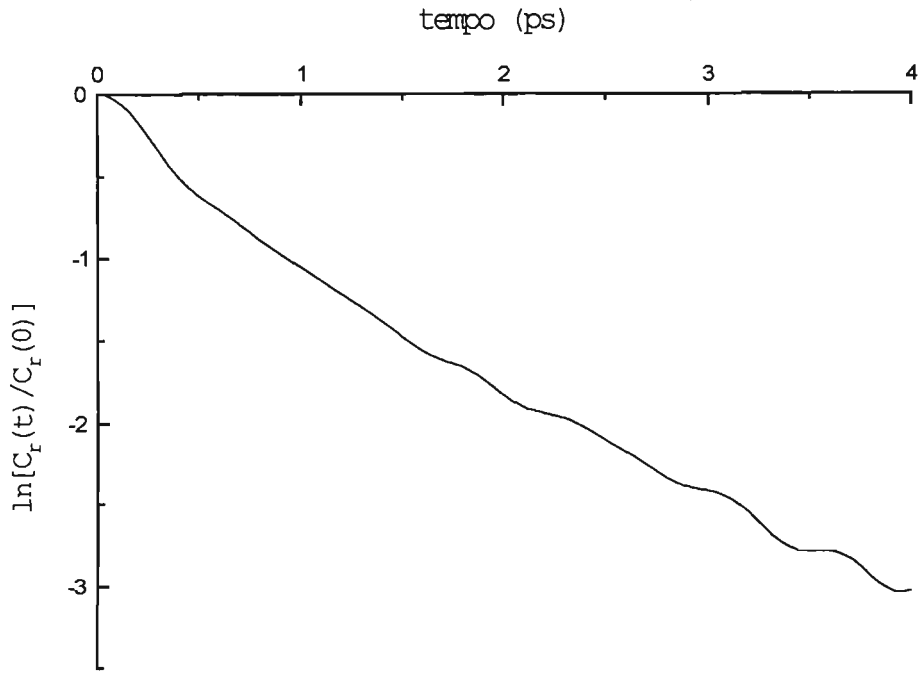


Figura III.1. Logaritmo da função de correlação reorientacional de CS_2 da Fig. II.3.

O modelo de difusão é uma aplicação ao problema rotacional de uma molécula de conceitos originariamente propostos para difusão translacional de uma partícula macroscópica sofrendo impactos de partículas microscópicas (movimento Browniano) [10,20,55]. No movimento Browniano translacional, a posição da partícula macroscópica obedece à equação de Langevin:

$$m.d^2x(t)/dt^2 + m.\beta_T.dx(t)/dt = F(t) \qquad (III.8),$$

onde $-m\beta_T dx/dt$ representa a força de atrito sobre a partícula e $F(t)$ é a força randômica resultante das colisões das moléculas com a partícula macroscópica. No modelo de difusão rotacional, a equação de Langevin, ou a equação de Fokker-Planck correspondente, tem a variável $x(t)$ trocada pela variável angular $\theta(t)$. O modelo de difusão de Gordon (seção IV) é também conhecido como modelo de difusão extendido porque, ao contrário do modelo de Debye, ele permite a reorientação das moléculas em passos angulares de dimensão finita, ou seja, a molécula executa rotações livres interrompidas aleatoriamente por colisões.

Características de difusão e libração podem ser inseridas simultaneamente em modelos estocásticos de relaxação reorientacional. O modelo estocástico proposto por Lindenberg e Cukier [56] assume uma sequência alternada de movimentos libracional e de rotor livre, resultando em decaimento não exponencial da função de correlação reorientacional. Características libracionais podem ser incorporados na equação de Langevin introduzindo-se um termo extra de tal modo que a molécula execute difusão rotacional em um poço potencial. Por exemplo, sob aproximação harmônica, a equação de Langevin rotacional análoga à eq. (III.8) é [10]:

$$I.d^2\theta/dt^2 + \beta_R.d\theta/dt + V_o.\theta = F(t) \qquad (III.9).$$

O modelo do oscilador itinerante [10] desenvolve essa idéia ao assumir movimentos libracionais das moléculas dentro de gaiolas formadas pelas moléculas vizinhas, enquanto que essas próprias gaiolas como um todo difundem através do meio. Neste sentido, o modelo parte de um par de equações de Langevin acopladas, com momentos de

inércia e coeficientes de atrito adequados para a gaiola e para a molécula em seu interior.

Funções de correlação reorientacional também podem ser interpretadas pelo formalismo de função memória [18,20,31,57]. A função memória, K(t), de um processo envolvendo uma determinada variável A(t) é dada pela equção de Langevin generalizada:

$$dA/dt = i\Omega A(t) - \int_0^t K(t-\tau)A(\tau)d\tau + F(t) \qquad \text{(III.10)},$$

onde a frequência Ω é definida como $i\Omega = \langle A.(dA/dt)\rangle/\langle A^2\rangle$. A função memória, formalmente definida como a função de correlação da força randômica, descreve a influência de valores anteriores da variável sobre o seu valor presente. A equação de Langevin citada anteriormente é o caso particular de (III.10) quando a função memória é uma função delta. Assumindo-se uma forma para a função memória, por exemplo, exponencial, a função de correlação reorientacional pode ser calculada. O formalismo de função memória será usado neste trabalho no contexto de relaxação vibracional e, portanto, deixamos os detalhes matemáticos envolvidos para a seção VII.

III.3. Correlação entre relaxação vibracional e reorientacional.

O tratamento dos dados experimentais de formas de linha, bem como as teorias apresentadas nas seções anteriores, partem do pressuposto que a função de correlação obtida do componente Raman anisotrópico é separável como um produto de funções de correlação vibracional e reorientacional (eq. II.8). Na maioria absoluta dos estudos de formas de linha, a aproximação de produto é assumida *a priori*. No entanto, encontra-se na literatura algumas evidências experimentais da falha dessa aproximação.

Amorim da Costa *et al.* [58] sugeriram que a aproximação de produto não é válida para alguns sistemas, inclusive dissulfeto de carbono, o qual é usado como sistema modelo no presente trabalho. Os autores chegaram a esta conclusão comparando as funções de correlação reorientacional obtidas a partir do espectro Raman e do espectro Rayleigh depolarizado dos líquidos puros e em solução. Enquanto que a função de correlação Raman é uma função de partícula única (eq. II.9), a função Rayleigh envolve correlações entre moléculas diferentes:

$$C_r^{Ray}(t) = \langle 3/2[\sum_i \sum_{j\neq i} \mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_j(0)]^2 - 1/2\rangle \qquad \text{(III.11)}.$$

Portanto, a função de correlação reorientacional Raman e Rayleigh devem diferir sob diluição do líquido, o que não foi observado pelos autores e interpretado como deficiência da aproximação de produto na obtenção da função reorientacional Raman.

O teste mais comum para a verificação da validade da aproximação de produto consiste em se obter a função de correlação reorientacional a partir de bandas de diferentes modos normais de um mesmo sistema. A função

de correlação vibracional será diferente para cada modo normal, mas a função reorientacional obtida de modos normais de mesma simetria deve ser idêntica, pois é uma propriedade da molécula como um todo. Enquanto que DeZwaan *et al.* [59] encontraram a mesma função reorientacional obtida seja pelo modo ν_1 ou ν_3 de fluorofórmio, Rothschild *et al.* [60] observaram uma diferença pequena no caso de clorofórmio. A deficiência da aproximação de produto foi também sugerida para iodometano pela análise de bandas de simetria E [33]. Kirillov [61], trabalhando com sais fundidos (nitratos), encontrou o tempo de relaxação reorientacional de $\langle P_1[\mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_i(0)]\rangle$ menor do que de $\langle P_2[\mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_i(0)]\rangle$, o que é evidentemente contrário ao esperado (eq. III.7). Além disso, a função reorientacional é diferente quando obtida a partir do modo ν_1 ou ν_2. Como exemplo final, citamos os estudos sobre o sistema N_2O em vários solventes e temperaturas [62,63], onde uma diferença significativa entre funções reorientacionais foi observada.

Correlação entre relaxação vibracional e reorientacional origina-se por três tipos de acoplamentos [64]: (1) acoplamento devido à dependência do momento de inércia com a coordenada vibracional, isto é, acoplamento intramolecular [65], (2) acoplamento devido ao *dephasing* vibracional resultante de potenciais com dependência angular [66] e (3) acoplamento devido ao fato que ambos movimentos rotacionais e vibracionais estão acoplados aos movimentos translacionais. Encontra-se na literatura uma investigação mais extensiva sobre o primeiro tipo de acoplamento (ver as referências citadas na ref. 66). A consideração de potenciais de interação orientacionalmente dependentes permite acessar o segundo tipo de acoplamento [66-70]. Basicamente, encontra-se uma correlação pequena do ponto de vista da obtenção da função reorientacional experimental, com o desvio da

aproximação de produto mais pronunciado na região de tempo longo. A validade da aproximação de produto é observada quando as relaxações vibracional e reorientacional ocorrem em escalas de tempo distintas. Isto foi verificado também por dinâmica molecular para os sistemas HCl [64] e CH_3CN [71].

Na próxima seção, propomos um modelo para se calcular a função de correlação Raman anisotrópica sem a suposição da aproximação de produto. Esses cálculos sugeriram-nos, então, o estudo de efeitos de correlação vibracional-reorientacional por meio de simulações por dinâmica molecular, onde os efeitos de potenciais de interação dependentes de variáveis angulares podem ser acessados. Justamente uma das conclusões mostradas na seção VI é a evidência do terceiro tipo de acoplamento citado acima, pouco enfatizado na literatura.

IV. Modelo estocástico para função de correlação Raman anisotrópica.

IV.1. Introdução.

Nesta seção, modelos bem estabelecidos que tratam relaxação vibracional e reorientacional isoladamente são combinados para o cálculo da função Raman anisotrópica sem a aproximação de produto. Reorientação é dada pelo modelo de difusão de Gordon [54] de acordo com o formalismo de Dattagupta e Sood [12], o qual é também apropriado para *dephasing* vibracional [11]. O modelo de Gordon possui duas versões, conhecidas como modelo de difusão M e modelo de difusão J. No modelo de difusão M para moléculas lineares, as colisões causam saltos no ângulo ϕ que define a direção do vetor velocidade angular. Então, no modelo M, a variável estocástica é o ângulo ϕ, enquanto que o módulo da velocidade angular ω não muda com as colisões. No modelo J, tanto ϕ quanto ω mudam aleatoriamente com as colisões. Nesta seção, ambos modelos são considerados e combinados com o modelo para *dephasing*. No modelo de *dephasing* vibracional [11], a variável estocástica é $\Delta\omega(t)$, isto é, a flutuação de frequência vibracional (seção III.1).

O ponto central das deduções envolvidas nesses modelos estocásticos consiste em se obter o chamado propagador, U(t), uma vez que uma função de correlação genérica pode ser escrita como [72]:

$$\langle A(t).A(0)\rangle = \mathrm{Tr}\left\{\rho_S A(0)(U(t))_{av}A(0)\right\} \qquad \text{(IV.1)},$$

onde $(U(t))_{av} = \mathrm{Tr}\{\rho_B \exp(iLt)\}$, L é o operador de Liouville e o operador densidade é assumido como um produto de uma parte ρ_S, correspondente ao sistema de

interesse, e outra ρ_B para os outros graus de liberdade (*heat bath*) acoplados à variável principal.

O cálculo do propagador é efetuado nesses modelos por meio do chamado método de caminho randômico (RW, *random walk*). A idéia básica do método RW consiste em considerar que, durante a evolução da variável do seu valor inicial A_o até o seu valor final A, uma sequência de colisões mudam o seu valor por intermediários A_1, A_2, ...A_n. A probabilidade de cada transição é dada pelo elemento matricial de um operador de colisão **J** como, por exemplo, $(A_1|J|A_o)$. A probabilidade da transição total de A_o para A é uma média sobre termos com diferentes números de colisões, ou seja, a variável pode mudar diretamente de A_o para A sem colisão, ou $A_o \rightarrow A_1 \rightarrow A$, ou $A_o \rightarrow A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A$, etc. A probabilidade para que ocorram n colisões durante o tempo t é dada por um processo de Poisson:

$$f_n(t) = ((\lambda t)^n/n!)\exp(-\lambda t)$$

onde λ é o parâmetro ajustável da teoria, representando a razão de colisão ou, considerando o seu inverso, o tempo entre colisões. Considerando, por exemplo, o termo com <u>n</u> colisões, a probabilidade condicional é dada por:

$$\sum_{A_1,A_2,\ldots A_{n-1}} \int_0^t dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \ldots \int_0^{t_2} dt_1 \exp[-\lambda(t-t_n)].\lambda.(A|J|A_{n-1})$$
$$\times \exp[-\lambda(t_n-t_{n-1})].\lambda.(A_{n-1}|J|A_{n-2}) \ldots \exp[-\lambda(t_2-t_1)]$$
$$\times \lambda.(A_1|J|A_o).\exp(-\lambda t_1)$$

Esta expressão significa que a variável possui o valor A_o entre o instante de tempo inicial até t_1, onde uma colisão muda o seu valor para A_1, o qual permanece até t_2, etc. As médias no tempo dadas pelas integrais representam o fato de que o instante da colisão em t_1 pode estar compreendido entre t_o e t_2, o instante t_2 entre t_0 e t_3, etc, e o somatório leva em consideração todos os possíveis valores intermediários. Nas seções IV.2 e IV.3, apresentamos as expressões necessárias para os modelos de difusão

rotacional e *dephasing* vibracional, as quais são combinadas na seção IV.4. Para uma revisão desses modelos estocásticos, citamos a referência 72. Um artigo propondo o modelo apresentado nesta seção e as conclusões obtidas foi submetido e aceito para publicação em *Journal of Raman Spectroscopy* [73].

IV.2. Modelo de difusão rotacional de Gordon [12,54,72].

A Figura IV.1 mostra a geometria envolvida no modelo de difusão rotacional de uma molécula linear. A molécula segue movimento do tipo rotor livre no plano indicado na figura, enquanto que a orientação desse plano, dada pela variável angular estocástica ϕ, a qual mede o ângulo entre um eixo fixo no espaço e o vetor velocidade angular normal ao plano de rotação, é alterada pelas colisões. No modelo de difusão J, tanto a direção quanto o módulo da velocidade angular são alterados pelas colisões.

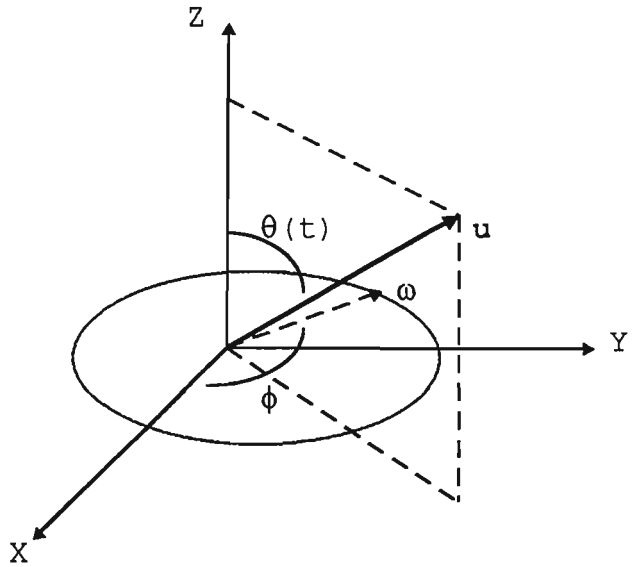


Figura IV.1. Geometria de rotação de uma molécula linear.

Mostra-se que a função de correlação reorientacional é dada pelo elemento matricial [12,72]:

$$C_r(t) = \langle l m=0 | (U(t))_{av} | l m=0 \rangle \qquad \text{(IV.2)},$$

onde l e m são números quânticos rotacionais (l=2 para espectroscopia Raman e l=1 para infravermelho). Utilizando-se o propagador para o modelo de difusão M para uma molécula linear, obtém-se:

$$C_r^M(t) = \int_0^\infty p(\omega)\,d\omega \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^t dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \ldots \int_0^{t_2} dt_1$$
$$\times \exp[-\lambda(t-t_n)].\lambda.g_o(t-t_n).\exp[-\lambda(t_n-t_{n-1})].\lambda.g_o(t_n-t_{n-1})$$
$$\times \ldots \exp[-\lambda(t_2-t_1)].\lambda.g_o(t_2-t_1).\exp(-\lambda t_1).g_o(t_1)$$
$$\text{(IV.3)}.$$

A evolução do sistema entre colisões é dada por:

$$g_o(t) = \langle lm=0 | \exp(i\omega L_y t) | lm=0 \rangle \qquad \text{(IV.4)},$$

onde L_y é um componente do vetor momentum angular e a velocidade angular ω, cujo módulo é inalterado pelas colisões, possui uma distribuição de probabilidade dada por:

$$p(\omega)\,d\omega = (I/k_BT).\exp(-I\omega^2/2k_BT)\,\omega d\omega \qquad \text{(IV.5)},$$

onde I é o momento de inércia da molécula linear. Para o modelo de difusão J, a velocidade angular é dada como elementos matriciais de uma matriz $\mathbf{\Omega}$, isto é, $(\omega|\mathbf{\Omega}|\omega_o) = \omega_o\delta(\omega_o-\omega)$, e uma matriz de colisão $\mathbf{J}$ é introduzida, cujos elementos, $(\omega|\mathbf{J}|\omega_o) = p(\omega)$, representam a probabilidade da mudança da velocidade angular devido às colisões (para o modelo de difusão M, onde não há mudança da velocidade angular, $(\omega|\mathbf{J}|\omega_o) = \delta(\omega_o-\omega)$).

Eq. (IV.3) é resolvida considerando-se a sua transformada de Laplace, resultando em:

$$C_r^M(s) = \int_0^\infty d\omega p(\omega) \{ [g_o(s+\lambda)]^{-1} - \lambda \}^{-1} \qquad \text{(IV.6)},$$

onde

$$g_o(s+\lambda) = \langle lm=0 | (s+\lambda-i\omega L_y)^{-1} | lm=0 \rangle \qquad \text{(IV.7)}.$$

Para o modelo de difusão J, obtém-se:

$$C_r^J(s) = \{ [\int_0^\infty d\omega p(\omega) g_o(s+\lambda)]^{-1} - \lambda \}^{-1} \qquad \text{(IV.8)}.$$

Eq. (IV.7) para o espectro Raman resulta:

$$g_o^R(s+\lambda) = [(s+\lambda)+\omega^2/(s+\lambda)] . [(s+\lambda)^4+\omega^2]^{-1} \qquad \text{(IV.9)},$$

enquanto que para o espectro infra-vermelho:

$$g_o^{IR}(s+\lambda) = [(s+\lambda)+\omega^2/(s+\lambda)]^{-1} \qquad \text{(IV.10)}.$$

A parte real da transformada de Laplace da função de correlação, $C(s) = \int_0^\infty e^{-st} C(t) dt$, é o próprio espectro correspondente [20,51,72]. Portanto, pelas expressões (IV.6) e (IV.8) obtemos a forma de linha reorientacional e, efetuando-se uma transformada de Fourier numérica, as respectivas funções de correlação no tempo, $C_r^M(t)$ ou $C_r^J(t)$. O modelo de difusão rotacional de Gordon pode ser ampliado para o caso de moléculas não lineares [74] e pelo formalismo exposto resumidamente acima, uma interpolação entre os modelos M e J foi proposta [12,72,74].

IV.3. Modelo estocástico para dephasing [11,72].

A flutuação da frequência vibracional, $\Delta\omega$, é dada pelos elementos matriciais de **V**, $(\Delta\omega|\mathbf{V}|\Delta\omega_o) = \Delta\omega_o\delta(\Delta\omega_o-\Delta\omega)$, enquanto que a probabilidade de mudança do seu valor devido a uma colisão é dada pelos elementos matriciais do operador de colisão **L**, $(\Delta\omega|\mathbf{L}|\Delta\omega_o) = p(\Delta\omega)$. A probabilidade $p(\Delta\omega)$ é assumida como uma distribuição gaussiana:

$$p(\Delta\omega) = (4\pi\sigma^2)^{1/2}.\exp(-(\Delta\omega)^2/4\sigma^2) \qquad \text{(IV.11)},$$

onde σ^2 está relacionado à amplitude média quadrática da flutuação, $<(\Delta\omega(0))^2>$, e com o segundo momento vibracional, M_2 (ver eq. III.5):

$$2\sigma^2 = <(\Delta\omega(0))^2> = M_2 \qquad \text{(IV.12)}.$$

Seguindo-se os mesmos passos usados na derivação das eqs. (IV.6) e (IV.8), a transformada de Laplace do propagador é dada por:

$$(\mathbf{U}(s))_{av} = \left\{ (\mathbf{U}_o(s+\lambda))_{av}^{-1} - \lambda \right\}^{-1} \qquad \text{(IV.13)},$$

onde

$$(\mathbf{U}_o(s+\lambda))_{av} = \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega)p(\Delta\omega)(s + \lambda - i\Delta\omega)^{-1} \qquad \text{(IV.14)}.$$

A parte real da eq. (IV.13) é a transformada de Laplace, $\mathbf{C}_v(s)$, da função de correlação vibracional, ou seja, é a própria forma de linha do componente Raman isotrópico.

IV.4. Modelo estocástico para *dephasing* vibracional + difusão M ou J.

Podemos agora combinar os modelos de difusão rotacional e *dephasing* vibracional apresentados acima. Considerando, então, o propagador rovibracional, com o processo reorientacional dado pelo modelo de difusão M, em analogia à eq. (IV.3), obtemos:

$$
\begin{aligned}
(\Delta\omega|\,(lm=0|\,(U(t))_{av}\,|lm=0)\,|\Delta\omega_o) &= \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega)\,d(\Delta\omega_o)\,p(\Delta\omega_o) \\
&\times\ (\Delta\omega|\int_0^{\infty} d\omega p(\omega) \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{t} dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \ldots \int_0^{t_2} dt_1 \\
&\times\ \exp[-(t-t_n)(\lambda-i\mathbf{V})].g_o(t-t_n).(\lambda\mathbf{L}) \\
&\times\ \exp[-(t_n-t_{n-1})(\lambda-i\mathbf{V})].g_o(t_n-t_{n-1}).(\lambda\mathbf{L}) \\
&\times \ldots \times\ \exp[-(t_2-t_1)(\lambda-i\mathbf{V})].g_o(t_2-t_1).(\lambda\mathbf{L}) \\
&\times\ \exp[-t_1(\lambda-i\mathbf{V})].g_o(t_1)\,|\Delta\omega_o)
\end{aligned}
\qquad \text{(IV.15)}.
$$

Esta é a própria função de correlação rovibracional, cuja transformada de Laplace pode ser calculada como na ref.72:

$$
\begin{aligned}
\mathbf{C}_{vr}{}^{M}(s) &= \int_0^{\infty} d\omega p(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega)\,d(\Delta\omega_o)\,p(\Delta\omega_o) \\
&\times\ (\Delta\omega|\,\{\,[\mathbf{g}_o(s+\lambda-i\mathbf{V})]^{-1}-\lambda\mathbf{L}\}^{-1}|\Delta\omega_o)
\end{aligned}
\qquad \text{(IV.16)}.
$$

Calculando os elementos matriciais sobre a variável vibracional [72], obtemos:

$$
\mathbf{C}_{vr}{}^{M}(s) = \int_0^{\infty} d\omega p(\omega)\,\{\,[\int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega)\,p(\Delta\omega)\,\mathbf{g}_o(s+\lambda-i\Delta\omega)]^{-1}-\lambda\}^{-1}
\qquad \text{(IV.17)},
$$

onde $\mathbf{g}_o(s+\lambda-i\Delta\omega)$ é dado pela eq. (IV.7).

Considerando o processo de difusão rotacional de acordo com o modelo de difusão J, em analogia à eq. (IV.15), temos:

$$(\Delta\omega|(lm=0|(U(t))_{av}|lm=0)|\Delta\omega_o) = \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega)\,d(\Delta\omega_o)\,p(\Delta\omega_o)$$

$$\times\ (\Delta\omega|\int_0^{\infty} d\omega p(\omega)\sum_{n=0}^{\infty}\int_0^{t} dt_n\int_0^{t_n} dt_{n-1}\ldots\int_0^{t_2} dt_1$$

$$\times\ \exp[-(t-t_n)(\lambda-i\mathbf{V})].G_o(t-t_n).(\lambda\mathbf{JL})$$

$$\times\ \exp[-(t_n-t_{n-1})(\lambda-i\mathbf{V})].G_o(t_n-t_{n-1}).(\lambda\mathbf{JL})$$

$$\times\ldots\times\ \exp[-(t_2-t_1)(\lambda-i\mathbf{V})].G_o(t_2-t_1).(\lambda\mathbf{JL})$$

$$\times\ \exp[-t_1(\lambda-i\mathbf{V})].G_o(t_1)|\Delta\omega_o)$$

(IV.18),

onde

$$G_o(t) = \langle lm=0|\exp(i\mathbf{\Omega}L_y t)|lm=0\rangle\ .$$

Aplicando o mesmo procedimento usado na derivação de (IV.8) [72], obtemos a expresão análoga à (IV.17) para o caso de difusão J:

$$\mathbf{C}_{vr}^{J}(s) = \{[\int_0^{\infty} d\omega p(\omega)\int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega)p(\Delta\omega)\mathbf{g}_o(s+\lambda-i\Delta\omega)]^{-1}-\lambda\}^{-1}$$

(IV.19).

A parte real das expressões (IV.17) ou (IV.19) é a forma de linha rovibracional calculada sem a aproximação de produto. As funções de distribuição $p(\omega)$ e $p(\Delta\omega)$ são dadas pelas eqs. (IV.5) e (IV.11), respectivamente. Utilizando-se $\mathbf{g}_o(s+\lambda-i\Delta\omega)$ de acordo com a eq. (IV.9) ou (IV.10), calculamos, respectivamente, o componente anisotrópico do espectro Raman ou o espectro infra-vermelho. Portanto, efetuando-se transformadas de Fourier numericamente, obtemos as funções $C_{vr}^{R,M}(t)$ pelas eqs. (IV.17) e (IV.9), $C_{vr}^{R,J}(t)$ pelas eqs. (IV.19) e (IV.9), $C_{vr}^{IR,M}(t)$ pelas eqs. (IV.17) e (IV.10) ou $C_{vr}^{IR,J}(t)$ pelas eqs. (IV.19) e (IV.10). Todas essas funções

rovibracionais podem ser comparadas com a respectiva aproximação de produto, $C_v(t).C_r(t)$, onde $C_v(t)$ é obtida de (IV.13) e as funções reorientacionais puras de (IV.6) (difusão M) ou (IV.7) (difusão J), com o uso de (IV.9) (Raman) ou (IV.10) (infra-vermelho). Na próxima seção, algumas aplicações do modelo mostrarão que $C_{vr}(t) \neq C_v(t).C_r(t)$ mesmo quando as razões de decaimento de $C_v(t)$ e $C_r(t)$ diferem apreciavelmente.

IV.5. Aplicações do modelo.

IV.5.1. Resultados numéricos.

O formato das funções de correlação depende dos parâmetros σ^2, I/k_BT e λ, mas apenas λ é um parâmetro estritamente ajustável, pois os outros podem ser conhecidos previamente. Nas Figuras IV.1 a IV.4, mostramos $C_v(t)$, $C_r(t)$, $C_{vr}(t)$ e $C_v(t).C_r(t)$ calculadas mantendo-se arbitrariamente $2\sigma^2 = k_BT/I = 1,0\ ps^{-2}$.

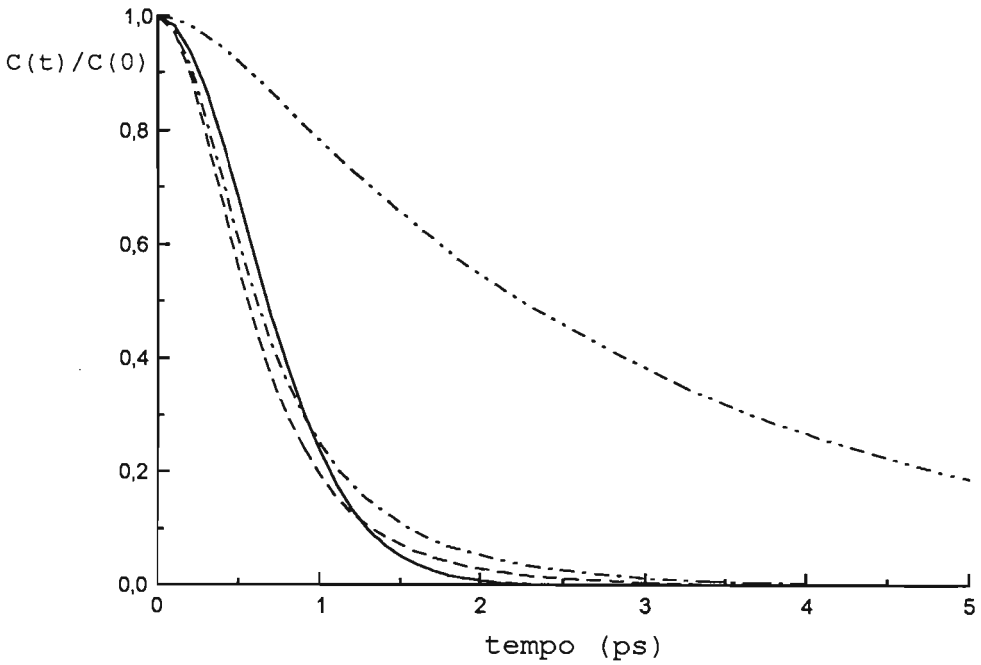


Figura IV.1. Funções de correlação Raman anisotrópica calculadas pelo modelo incluindo *dephasing* vibracional + difusão rotacional J, com $2\sigma^2 = k_BT/I = 1,0\ ps^{-2}$ e $\lambda = 2,5ps^{-1}$. $C_v(t)$ (— -- —), $C_r(t)$ (— - —), $C_{vr}(t)$ (———) e $C_v(t).C_r(t)$ (----).

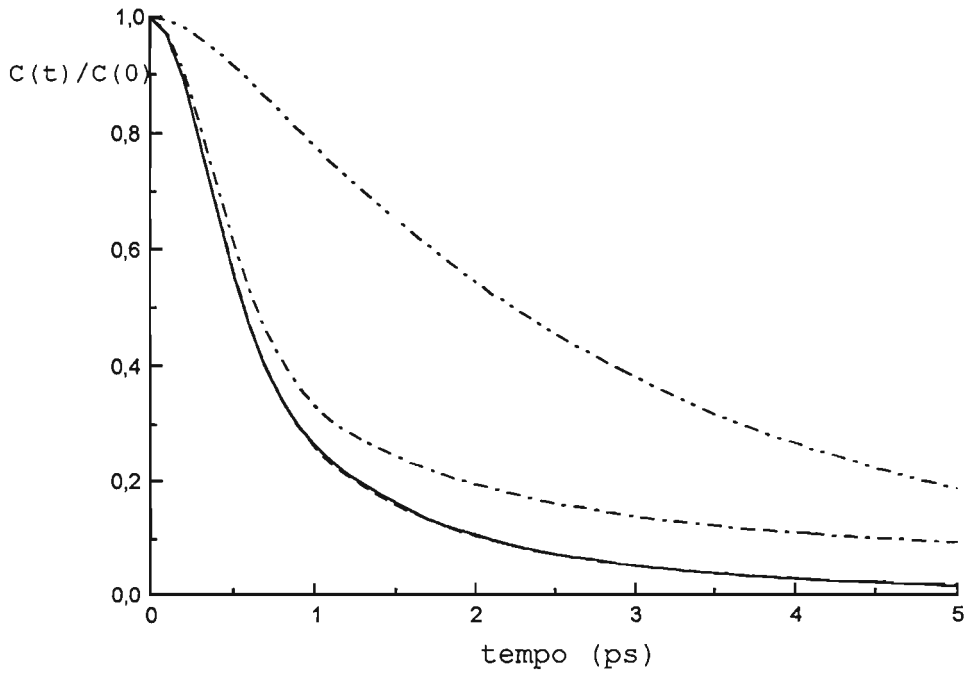


Figura IV.2. O mesmo que a Fig. IV.1, mas para o modelo incluindo *dephasing* + difusão M. $C_{vr}(t)$ e $C_v(t).C_r(t)$ são indistinguíveis nesta escala.

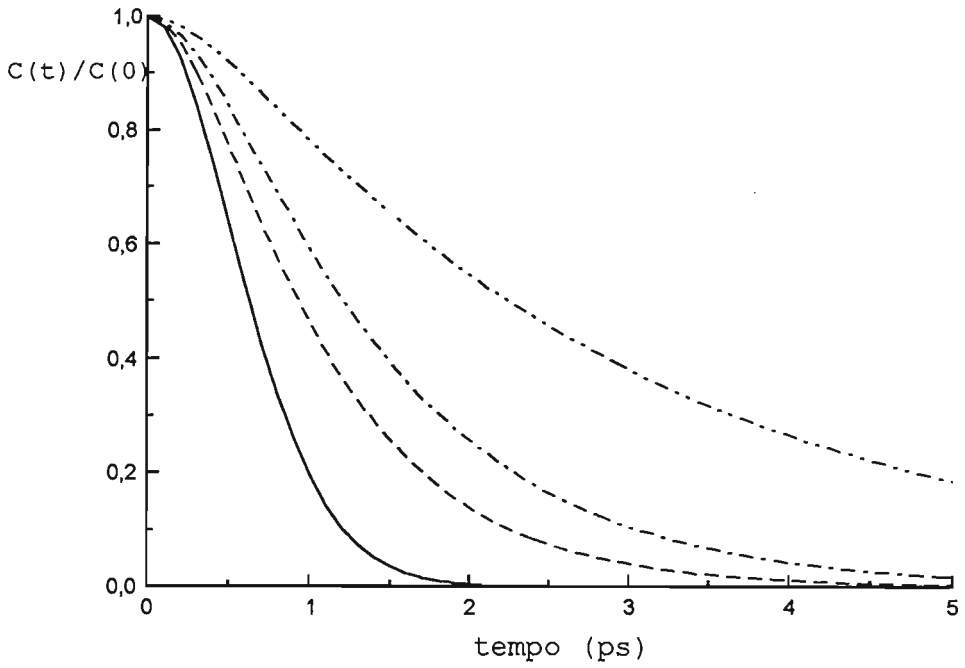


Figura IV.3. O mesmo que a Fig. IV.1, mas para o espectro infra-vermelho.

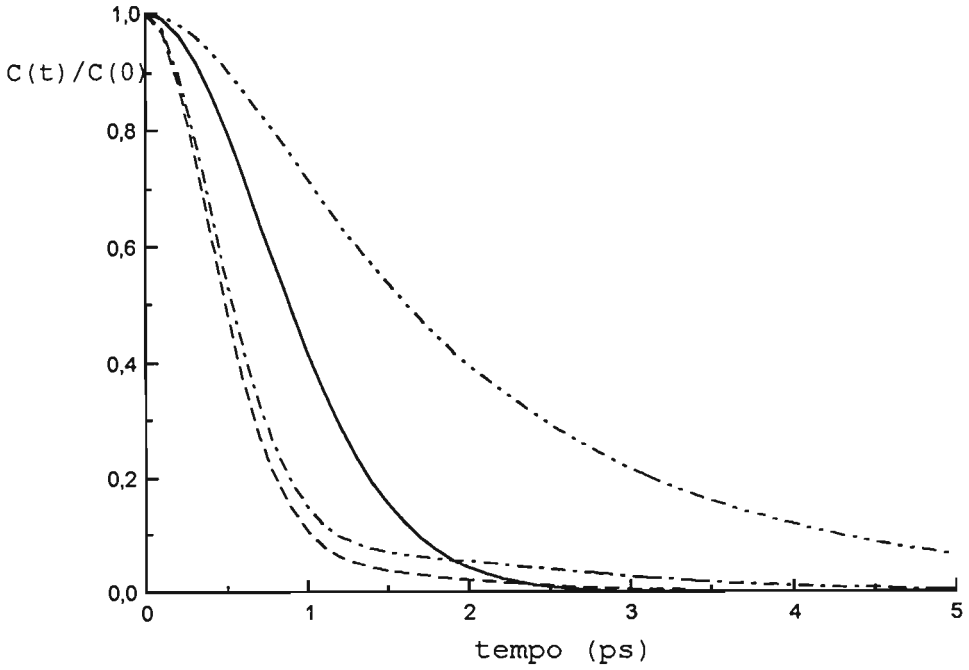


Figura IV.4. O mesmo que a Fig. IV.1, mas com λ= 1,25ps^{-1}.

Figura IV.1 mostra o cálculo com o modelo de *dephasing* + difusão J para o componente Raman anisotrópico, com λ = 2,5 ps^{-1}. Embora a relaxação reorientacional seja bem mais rápida do que a relaxação vibracional, a função de correlação rovibracional é distinta da função obtida com a aproximação de produto. Figura IV.2 mostra que com o modelo de difusão M para o processo reorientacional, a aproximação de produto é praticamente idêntica à $C_{vr}(t)$. O maior desvio da aproximação de produto para o modelo de *dephasing* + difusão J, quando comparado ao modelo de *dephasing* + difusão M, foi confirmado por vários testes. A falha da aproximação de produto ocorre mesmo com a matriz de colisão na eq. (IV.18) com a forma de um produto **JL**. O mesmo foi observado por Dattagupta [75] em um modelo incluindo simultaneamente modulação de velocidade e efeitos de interação no alargamento por colisão de formas de linha de absorção.

Considerando-se a função g_o de acordo com a eq. (IV.10), podemos calcular a função de correlação obtida do espectro infra-vermelho sem a aproximação de produto. A Figura IV.3 mostra os resultados do cálculo para o caso da espectroscopia infra-vermelho com os mesmos parâmetros da Figura IV.1. Uma vez que as escalas de tempo das relaxações vibracional e reorientacional são mais semelhantes, observa-se uma correlação ainda maior entre os dois processos. No entanto, outros cálculos mostraram que o desvio da aproximação de produto depende não apenas da separação entre os tempos de relaxação, mas também é uma função sensível dos valores dos parâmetros envolvidos no modelo. Como exemplo final, a Figura IV.4 mostra os mesmos cálculos da Fig. IV.1, mas com λ = 1,25 ps^{-1}. A conduta de longo tempo em $C_r^J(t)$ ocasiona uma diferença significativa entre $C_{vr}(t)$ e $C_v(t).C_r(t)$.

II.5.2. Dissulfeto de carbono em condições ambientes.

As funções de correlação Raman correspondentes ao modo de estiramento totalmente simétrico de dissulfeto de carbono foram mostradas na Fig. II.3. Figura IV.5 compara a função de correlação do componente Raman anisotrópico, $C_{aniso}(t)$, com a função $C_{vr}^M(t)$ calculada a partir da eq. (IV.17). Os parâmetros utilizados foram: $2\sigma^2$ = 0,4 ps^{-2}, de acordo com o segundo momento experimental [76], e, com I = 26,1961.10^{-46} kg.m^2 [16] e temperatura ambiente, I/k_BT = 0,645 ps^{-2}. O parâmetro ajustável ótimo é λ = 3,5 ps^{-1}. A função de correlação teórica segue a conduta da função experimental em tempos curto e longo. O cálculo não é satisfatório se for empregado o modelo de *dephasing* + difusão J.

A comparação entre a função calculada $C_{vr}^M(t)$ com a sua aproximação de produto, $C_v(t).C_r^M(t)$ (eqs. IV.13

e IV.6), é mostrada na Figura IV.6. O desvio resultante da aproximação de produto é pequeno (note a escala logarítmica na Fig. IV.6), mas evidente em longo tempo. O desvio indicado pelo presente modelo é muito semelhante ao observado em simulação por dinâmica molecular de CH_3CN [71]. Neste sentido, as simulações de dissulfeto de carbono mostradas nas próximas seções tencionam confirmar os resultados do modelo proposto nesta seção.

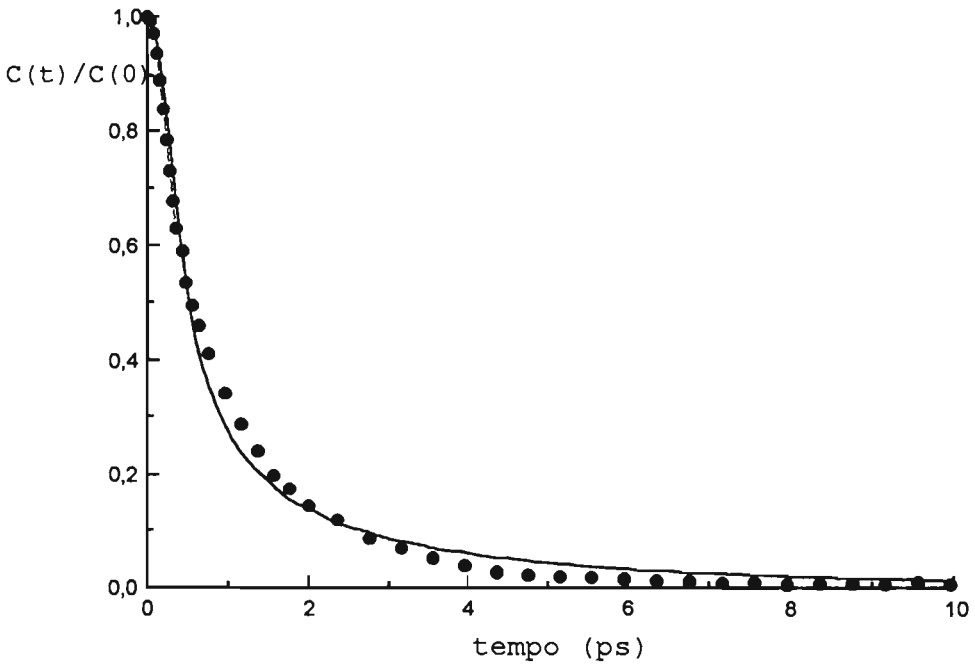


Figura IV.5. Função de correlação Raman anisotrópica experimental de CS_2 (●) e calculada com o modelo de difusão M + *dephasing* (——). $2\sigma^2 = 0,4\ ps^{-2}$, $I/k_BT = 0,645\ ps^{-2}$ e $\lambda = 3,5\ ps^{-1}$.

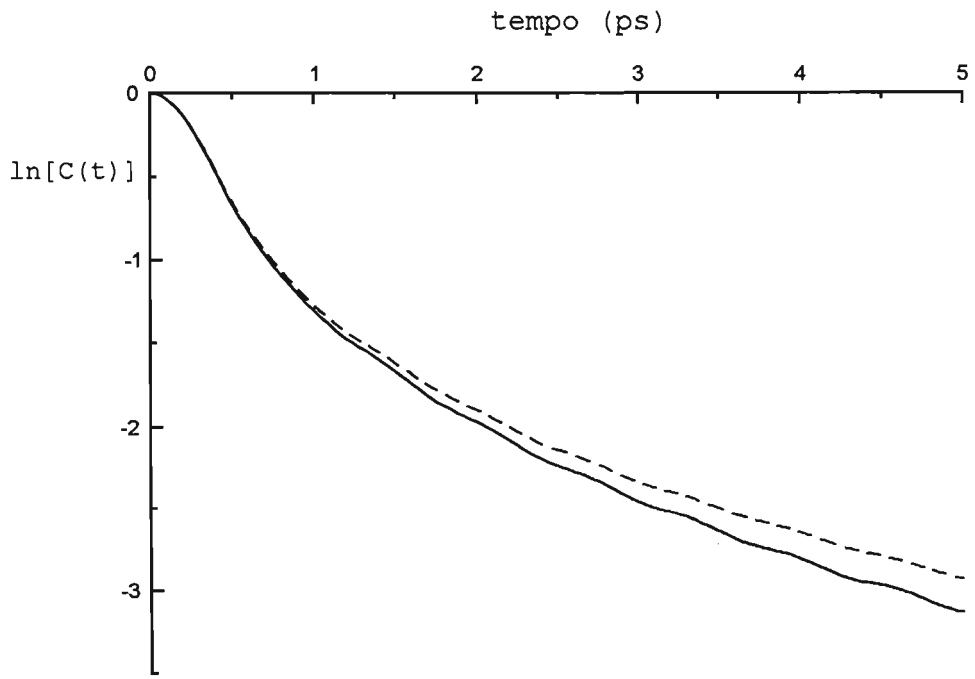


Figura IV.6. Função de correlação rovibracional $C_{vr}(t)$ de CS_2 calculada como na Fig. IV.5 (——) e a aproximação de produto $C_v(t).C_r(t)$ (----).

IV.6. Conclusões.

Os modelos de *dephasing* vibracional e difusão rotacional combinados nesta seção tem sido aplicados isoladamente na literatura, inclusive para um mesmo sistema, como CH_3CN [11,77]. A presente unificação pode ser vista, então, como um passo necessário uma vez que esses modelos são aplicados sempre dentro da aproximação de produto. Embora o desvio da aproximação de produto no caso de CS_2 é relativamente pequeno, ele alerta para o uso indiscriminado desta aproximação, o que pode ser particularmente crítico para a região de tempo longo da função de correlação reorientacional. Os resultados de dinâmica molecular obtidos neste trabalho mostram desvios que, embora menores que o previsto pelo modelo estocástico, são semelhantes aos mostrados nesta seção.

V. Simulação de líquidos por dinâmica molecular.

V.1. Os programas computacionais para simulação de líquidos.

O método de dinâmica molecular consiste na resolução numérica das equações de movimento clássicas para um dado número de partículas [9]. A força resultante em uma determinada partícula é calculada a partir de uma função energia potencial de interação entre as partículas, a qual é assumida *a priori*. Assim, cada partícula segue a equação de movimento:

$$m_i d^2\mathbf{r}_i/t_i^2 = \mathbf{f}_i \qquad (V.1),$$

onde m_i é massa da partícula $\underline{i}$, $\mathbf{r}_i$ é a coordenada cartesiana e

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_{\mathbf{r}i} V \qquad (V.2)$$

é a força sobre a partícula. Dada uma configuração inicial do líquido, isto é, o conjunto de posições e velocidades das N partículas, esta evolui com o tempo ao se resolver a eq. (V.1) ao longo de uma sequência de intervalos de tempo Δt. Em cada instante de tempo, calcula-se a interação de cada partícula com todas as outras N-1 partículas, assim obtendo a força $\mathbf{f}_i$ e avançando as coordenadas $\mathbf{r}_i(t)$ e velocidades $\mathbf{v}_i(t)$ para os valores seguintes, $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)$ e $\mathbf{v}_i(t+\Delta t)$. Repetindo-se o ciclo por um número elevado de passos de tempo, obtém-se um conjunto de configurações do líquido, as quais, de acordo com equações da Mecânica Estatística, são usadas para se calcular propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas do líquido. No caso de líquidos moleculares, além do movimento translacional da molécula dado por (V.1), deve-se calcular também a evolução das variáveis orientacionais, ou seja, a velocidade rotacional e, no caso de uma molécula linear, o vetor $\mathbf{u}_i$ definindo a

orientação do eixo da molécula i em relação ao sistema de coordenadas fixo no espaço.

O ponto central da simulação consiste, então, na forma do potencial de interação assumido. Este é normalmente assumido como o resultado de interações apenas entre pares de moléculas:

$$V = \tfrac{1}{2}\sum_{i} \sum_{j\neq i} V(\mathbf{r}_{ij},\mathbf{\Omega}_i,\mathbf{\Omega}_j) \qquad (V.3),$$

onde $\mathbf{r}_{ij}$ é a distância entre os centros de massa das moléculas i e j, e $\mathbf{\Omega}_i$ representa a orientação da molécula i. Assim, interações entre muitas partículas, como, por exemplo, induções correlacionadas de dipolos entre moléculas vizinhas, é desconsiderada. Em princípio, o potencial $V(\mathbf{r}_{ij},\mathbf{\Omega}_i,\mathbf{\Omega}_j)$ poderia ser obtido previamente por cálculos de química quântica *ab initio*. No entanto, geralmente é assumida uma função potencial contendo parâmetros ajustáveis otimizados pela comparação entre propriedades termodinâmicas experimentais e calculadas.

Um dos potenciais efetivos muito utilizado é o chamado potencial de Lennard-Jones 12-6:

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon\left[(\sigma/r_{ij})^{12}-(\sigma/r_{ij})^{6}\right] \qquad (V.4),$$

onde ε e σ são parâmetros de energia e distância, respectivamente. Este potencial apresenta uma contribuição atrativa de longo alcance da forma $-r_{ij}^{-6}$, um mínimo de energia ε em distâncias intermediárias e uma contribuição repulsiva de curto alcance. O potencial Lennard-Jones também é usado para líquidos moleculares, onde o potencial deve depender das orientações relativas entre as moléculas i e j. Neste sentido, as distâncias r_{ij} entre centros de massa são substituídas por distâncias entre sítios atômicos de moléculas diferentes, e a interação entre duas moléculas toma a forma:

$$V(\mathbf{r}_{ij},\mathbf{\Omega}_i,\mathbf{\Omega}_j) = \sum_{a} \sum_{b} V(r_{iajb}) \qquad (V.5),$$

onde a e b representam os sítios de interação das moléculas i e j, respectivamente. Para cada par de sítios de interação, existem os correspondentes parâmetros ε_{ab} e σ_{ab}. Se espécies iônicas ou com multipolos permanentes estão envolvidas, o potencial efetivo é complementado com termos de interação entre cargas, da forma $q_{ia}q_{jb}/r_{iajb}$, onde as cargas q_{ia} são localizadas em sítios adequados, não necessariamente os sítios atômicos da molécula. No presente trabalho, estaremos envolvidos com simulações de moléculas rígidas, mas, no caso de moléculas flexíveis, introduz-se movimentos torsionais sobre ligações. Uma vez que esses são potenciais efetivos, ou seja, são ajustados para a fim de reproduzirem propriedades experimentais, mesmo para um sistema simples como, por exemplo, argônio líquido, vários potenciais diferentes foram propostos [78].

Os programas de dinâmica molecular utilizados neste trabalho foram escritos a partir de algoritmos bem conhecidos e disponíveis na literatura. Essas rotinas executam separadamente o cálculo de forças e torques sobre cada molécula a partir das posições iniciais e do potencial assumido, avançam as velocidades, posições e orientações de cada molécula, calculam as propriedades desejadas para a nova configuração, e reiniciam o ciclo. As propriedades desejadas podem ser calculadas durante a simulação ou depois de terminada, utilizando-se, então, as várias configurações geradas e arquivadas em disco. Optamos pelo primeiro procedimento, ou seja, ao fim de cada execução, os programas desenvolvidos gravam a última configuração para uso posterior, mas as propriedades desejadas foram calculadas ao longo da simulação, inclusive as funções de correlação no tempo, as quais são o objetivo das simulações neste trabalho. Funções de correlação são calculadas por dinâmica molecular como médias no tempo:

$$C_A(t) = (1/\tau_{max}) \sum_{\tau_o=1}^{\tau_{max}} A(\tau_o).A(\tau_o+t) \qquad (V.6),$$

onde é efetuada uma média sobre τ_{max} origens de tempo, ou seja, são consideradas várias histórias da variável A(t) iniciando-se em diferentes τ_o, melhorando-se a precisão estatística. Assim, é explicitamente assumido que a média em ensembles dada pela definição de função de correlação na eq. (II.1) é equivalente a uma média temporal (hipótese ergódica, [9]). Utilizamos a rotina dada na ref. 79 para o cálculo de funções de correlação durante a execução da simulação.

Portanto, os programas desenvolvidos consistem basicamente da união coordenada das rotinas necessárias, as quais são dadas nas refs. 9 e 79. Os programas, escritos em linguagem FORTRAN, foram executados em uma *Workstation* Silicon Graphics. Vários resultados de simulações conhecidos na literatura foram primeiramente reproduzidos a fim de verificarmos o funcionamento adequado dos programas e, na seção V.2, apresentamos alguns resultados da simulação de dissulfeto de carbono, cujo mecanismo de *dephasing* vibracional é discutido em detalhes na seção VI.

Nas simulações executadas neste trabalho, foram utilizados vários detalhes técnicos bem estabelecidos na literatura [9]. Em primeiro lugar, uma configuração de partida é necessária para iniciar o ciclo da simulação. As N partículas são dispostas em uma caixa de simulação cúbica, cujo volume é apropriado para a densidade do líquido que se deseja simular. Parte-se de uma configuração com as posições moleculares em sítios regulares, como em um sólido, e velocidades aleatórias (mas, evidentemente, sem velocidade resultante da caixa de simulação). Os primeiros passos de tempo, tipicamente 1000 passos, são usados para equilibrar o sistema em um estado desorganizado típico de líquido, e não são

considerados no cálculo das propriedades em estudo. Durante esse período inicial de equilibração, as velocidades são regularmente ajustadas a fim de levar o sistema à temperatura desejada. "Temperaturas" associadas aos graus de liberdade translacionais e rotacionais são calculadas em cada instante de tempo de acordo com as expressões:

$$T_{transl.} = (1/3Nk_B)\sum_{i=1}^{N} m|\mathbf{v}_i|^2 \qquad (V.7) \text{ e}$$

$$T_{rot.} = (1/2Nk_B)\sum_{i=1}^{N} I|\boldsymbol{\omega}_i|^2 \qquad (V.8).$$

Uma vez que neste trabalho estamos interessados na simulação de dissulfeto de carbono, eq. (V.8) refere-se a uma molécula linear, onde I é o momento de inércia e $\boldsymbol{\omega}_i$ a velocidade rotacional perpendicular ao eixo da molécula i. Quando equilíbrio é atingido, a energia total (potencial + cinética) permanece constante com flutuações pequenas e $T_{transl.} \approx T_{rot.}$.

Condições de contorno periódicas são impostas à caixa de simulação, de tal modo que se uma molécula deixa a caixa por um lado, imediatamente uma réplica dessa molécula entra pelo lado diametralmente oposto. Assim, um número constante N de moléculas permanece na caixa de simulação, a qual é circundada por réplicas idênticas da mesma. Os programas desenvolvidos também adotam a chamada convenção de imagem mínima, a qual evita que se calcule, além da interação de uma molécula i com todas as moléculas da sua caixa, também a interação com todas as moléculas das caixas imagens. Neste sentido, ao se calcular a força sobre a molécula i, esta é considerada como se estivesse no centro da caixa de volume $V=L^3$, assim necessitando calcular apenas as interações com moléculas dentro de um cubo de arestas L. O tempo de computação no cálculo das interações também é diminuído ao se considerar o fato de que o potencial de interação (V.4)

decai a valores negligenciáveis em uma distância que pode ser menor do que L/2. Portanto, um raio de corte, tipicamente, $r_c = 3,0.\sigma$, é assumido ao se calcular as forças de interação, ou seja, apenas moléculas em distâncias menores do que r_c são consideradas no cálculo das forças. Descontinuidades que ocorreriam quando moléculas cruzassem a distância r_c são evitadas utilizando-se o chamado "potencial desviado", o qual redefine (V.4) de tal modo que este decai a zero em r_c [9].

Quanto aos algoritmos necessários para a integração das equações dos movimentos translacionais e rotacionais, várias propostas existem na literatura [9]. Empregamos um dos algoritmos mais utilizados, o chamado algoritmo de Verlet com a modificação dada pelo esquema *leap-frog*. Basicamente, o algoritmo considera os valores de velocidade em instantes de tempo intermediários entre $r(t)$ e $r(t+\Delta t)$. Para os movimentos rotacionais, o esquema de *quaternions* é muito utilizado, mas, como neste trabalho simulamos dissulfeto de carbono, um método mais simples é disponível para o movimento rotacional de moléculas lineares. Assim, a força total resultante nos sítios de interação de cada molécula, $\mathbf{f}_a$, é usada para calcular o torque $\boldsymbol{\tau}_i$ sobre o centro de massa da molécula $\underline{i}$: $\boldsymbol{\tau}_i = \mathbf{u}_i \times (\sum_a d_a \mathbf{f}_a)$, onde $\mathbf{u}_i$ é um vetor unitário ao longo do eixo molecular e d_a é a distância do sítio atômico $\underline{a}$ em relação ao centro de massa da molécula. Um esquema análogo ao *leap-frog* é então utilizado para a evolução das variáveis orientacionais [9].

Portanto, os programas desenvolvidos utilizam métodos padrões de dinâmica molecular de equilíbrio de moléculas rígidas. Antes de os utilizarmos no cálculo de *dephasing* vibracional em dissulfeto de carbono, executamos vários testes de estabilidade e repetimos

resultados estabelecidos na literatura. Na próxima subseção, mostramos alguns desses resultados para o sistema de interesse neste trabalho e também alguns resultados de CS_2 em densidades elevadas, os quais não encontramos reportados na literatura. Veremos na seção VI que a dinâmica de dephasing vibracional de CS_2 em diferentes densidades é muito dependente das características das dinâmicas translacional e rotacional de CS_2, mostradas a seguir.

V.2. Simulação de dissulfeto de carbono em diferentes densidades.

Tildesley e Madden [16,17] mostraram que propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas de dissulfeto de carbono são adequadamente reproduzidas por dinâmica molecular com um potencial efetivo do tipo Lennard-Jones com três centros de interação em cada molécula. Este potencial foi utilizado em vários trabalhos posteriores, embora também tenham sido investigados os efeitos da inclusão de termos de interação eletrostática e potencial intramolecular harmônico [80,81]. Dinâmica molecular tem sido usada recentemente para simular inclusive misturas binárias CS_2/CCl_4 [82], mas a maior parte das simulações investigaram a contribuição do espalhamento induzido por colisão no espectro Raman de CS_2 [83-85], bem como das moléculas semelhantes CO_2 e OCS (ver as referências citadas na ref. 86). Nesses estudos prévios, *dephasing* vibracional é explicitamente desconsiderado. Adicionalmente, esses estudos simularam o líquido em alguns pontos de estado com diferentes temperaturas, mas não em condições de pressões elevadas. Como citado na introdução deste trabalho, estamos interessados em simular os resultados experimentais de *dephasing*

vibracional e relaxação reorientacional obtidos por Ikawa e Whalley [13-15], onde pressões até 10 kbar foram usadas, e verificar a correlação entre as duas relaxações. Kohler e Nelson [87], estudando o chamado *impulsive stimulated light scattering* (ISS), simularam CS_2 em pressões elevadas, mas apenas reportaram as funções de correlação reorientacionais.

Neste trabalho, simulamos dissulfeto de carbono líquido em quatro estados diferentes, correspondentes às pressões [88]: condição ambiente (1 bar, ρ = 1,26 g/cm^3), 1 kbar (ρ = 1,35 g/cm^3), 4 kbar (ρ = 1,50 g/cm^3) e 8 kbar (ρ = 1,62 g/cm^3), todos na temperatura 294 K. Consideramos N = 125 moléculas incluídas em uma caixa cúbica com volume adequado para a densidade desejada. O passo de tempo utilizado foi de 0,002 ps, e a simulação executada por 10000 passos (para a relaxação reorientacional e *dephasing* vibracional, um período maior foi simulado, tipicamente, 30000 passos). Os parâmetros do potencial Lennard-Jones são [16,17]: ε_{CC}/k_B = 51,2 K, ε_{SS}/k_B = 183,0 K, σ_{CC} = 3,35 Å, σ_{SS} = 3,52 Å. Os parâmetros entre sítios diferentes são dados pelas regras de combinação usuais: $\varepsilon_{CS} = (\varepsilon_{CC}.\varepsilon_{SS})^{1/2}$ e $\sigma_{CS} = (\sigma_{CC}+\sigma_{SS})/2$. A distância entre os sítios de carbono e enxôfre em uma molécula é a distância interatômica em dissulfeto de carbono: d_{CS} = 1,57 Å.

A energia configuracional por partícula, em unidades reduzidas, é dada por:

$$U^* = (1/\varepsilon_{SS}N)\sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_b V(r_{iajb}) \qquad (V.9).$$

O valor calculado neste trabalho para o líquido em condições ambientes (U^*=-16,4), concorda com o valor obtido na ref. 16 (U^*=-16,7). Com aumento da pressão, os valores simulados foram: -17,6 (1 kbar), -19,2 (4 kbar) e -19,8 (8 kbar). A reprodução de outros resultados obtidos por Tildesley e Madden [16,17] para o líquido a 1 bar, como funções de distribuição radial e algumas funções de

correlação, confirmam o funcionamento correto dos programas desenvolvidos neste trabalho.

Funções de distribuição radial são calculadas por dinâmica molecular de acordo com a equação [9]:

$$g_{ab}(r) = \rho^{-2}\langle \sum_{i} \sum_{j\neq i} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{iajb})\rangle \qquad (V.10),$$

ou seja, $g_{ab}(r)$ é uma indicação da probabilidade de se encontrar o sítio b de moléculas j a determinada distância r a partir do sítio a da molécula i. Figuras V.1 a V.3 mostram as funções $g_{CC}(r)$, $g_{SS}(r)$ e $g_{CS}(r)$ calculadas por dinâmica molecular de dissulfeto de carbono em diferentes densidades.

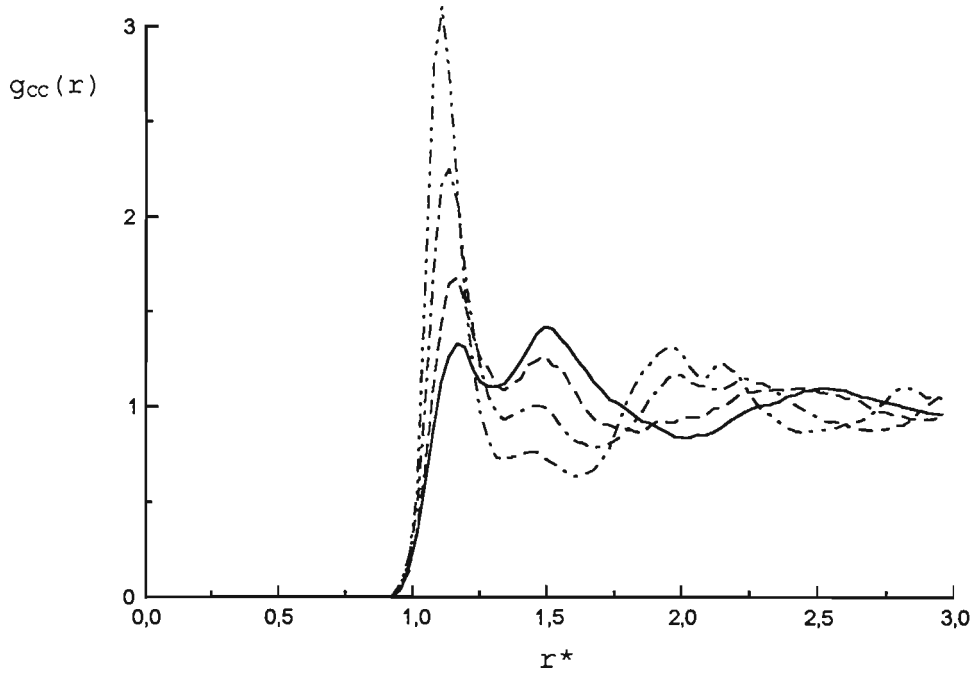


Figura V.1. Função de distribuição radial $g_{CC}(r)$ de CS_2 calculada por dinâmica molecular para os casos: (———) 1 bar, (-----) 1 kbar, (— - —) 4 kbar e (— - - —) 8kbar. Distância em unidades reduzidas $r^*=r/\sigma_{CC}$.

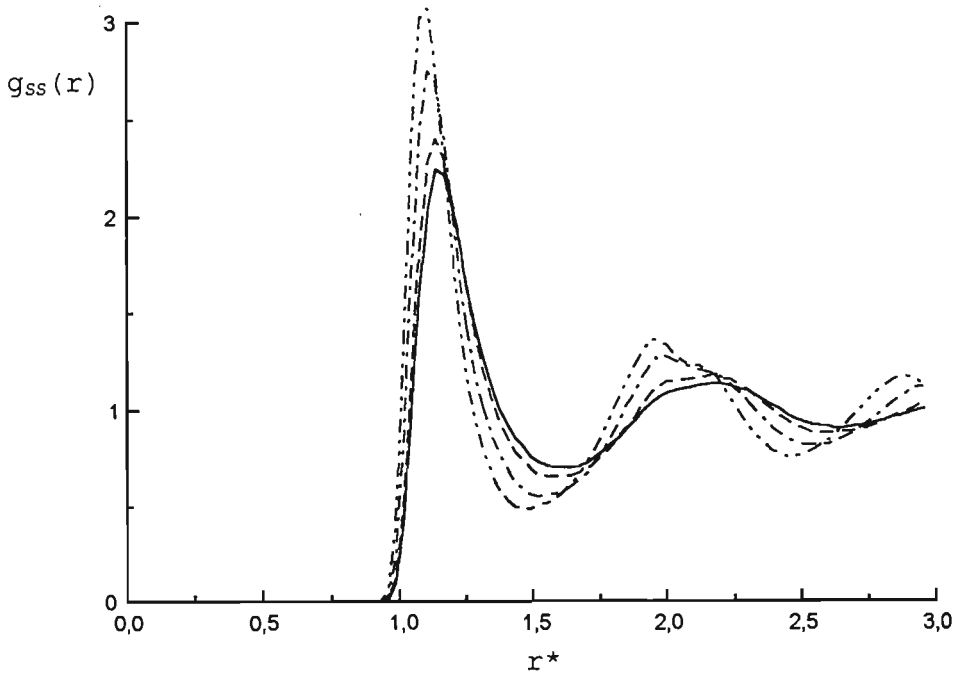


Figura V.2. O mesmo que a Fig. V.1, mas para $g_{ss}(r)$.

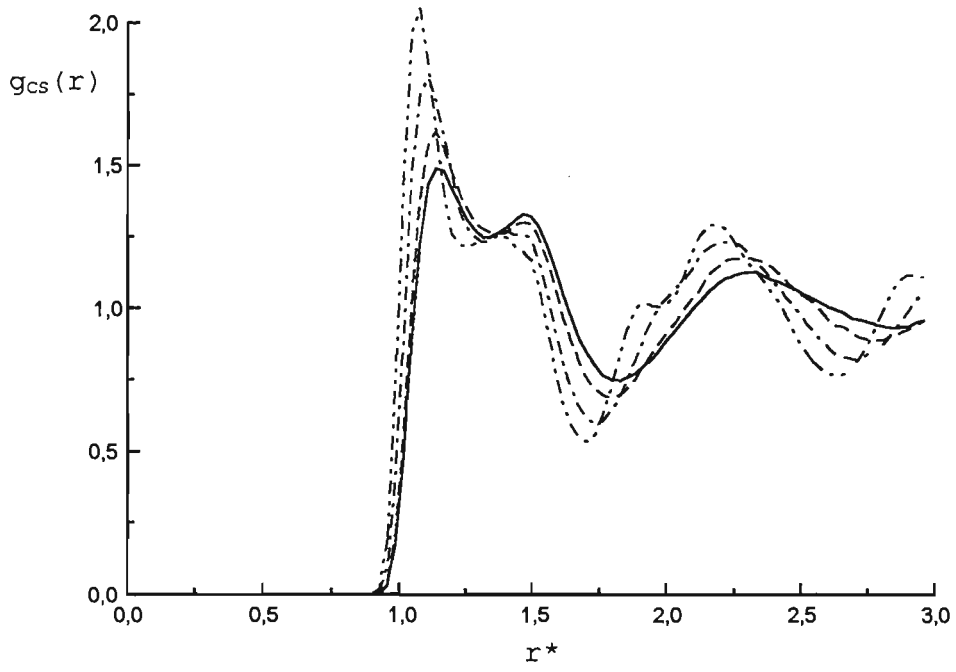


Figura V.3. O mesmo que a Fig. V.1, mas para $g_{cs}(r)$.

As funções de distribuição radial mostram estreitamento dos picos e desvio dos máximos para distâncias menores conforme a pressão aumenta, consequência do maior ordenamento das moléculas em densidades elevadas. Particularmente significativo é o aumento do primeiro máximo de $g_{CC}(r)$ em $r^* \approx 1,1$ e a diminuição do segundo máximo em $r^* \approx 1,5$ com aumento da pressão (Fig. V.1). Esses dois picos são atribuídos à presença de disposições, respectivamente, paralelas e perpendiculares entre as moléculas [16], e a tendência mostrada na Fig. V.1 indica o ordenamento paralelo das moléculas de CS_2 em densidades elevadas.

O ordenamento estrutural de dissulfeto de carbono, como mostrado pelas funções de distribuição radial, reflete-se em propriedades dinâmicas dadas pelas funções de correlação no tempo. De fato, o sistema dissulfeto de carbono possui características dinâmicas particularmente marcantes em relação a outras moléculas simples. Por exemplo, comparando com simulações de sistemas diatômicos (N_2, Cl_2, F_2, Br_2 e também com CO_2 [89-91]), a molécula de CS_2 é menos esférica, isto é, um elipsóide mais alongado. Esta característica torna mais impedida a dinâmica translacional e rotacional em CS_2 [17]. Em outras palavras, movimentos oscilatórios das moléculas presas em cavidades formadas pelas vizinhas (seção III.2) são mais pronunciados em CS_2 do que nesses outros sistemas igualmente simples.

Figura V.4 mostra as funções de correlação normalizadas de velocidade do centro de massa, $C_{vcm}(t)=\langle \mathbf{v}_i(t).\mathbf{v}_i(0)\rangle$; Figura V.5 as funções de correlação de força sobre o centro de massa, $C_f(t)=\langle \mathbf{f}_i(t).\mathbf{f}_i(0)\rangle$; Figura V.6 as funções de correlação de velocidade angular, $C_\omega(t)=\langle \boldsymbol{\omega}_i(t).\boldsymbol{\omega}_i(0)\rangle$; Figura V.7 as funções reorientacionais, $C_1(t)=\langle \mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_i(0)\rangle$.

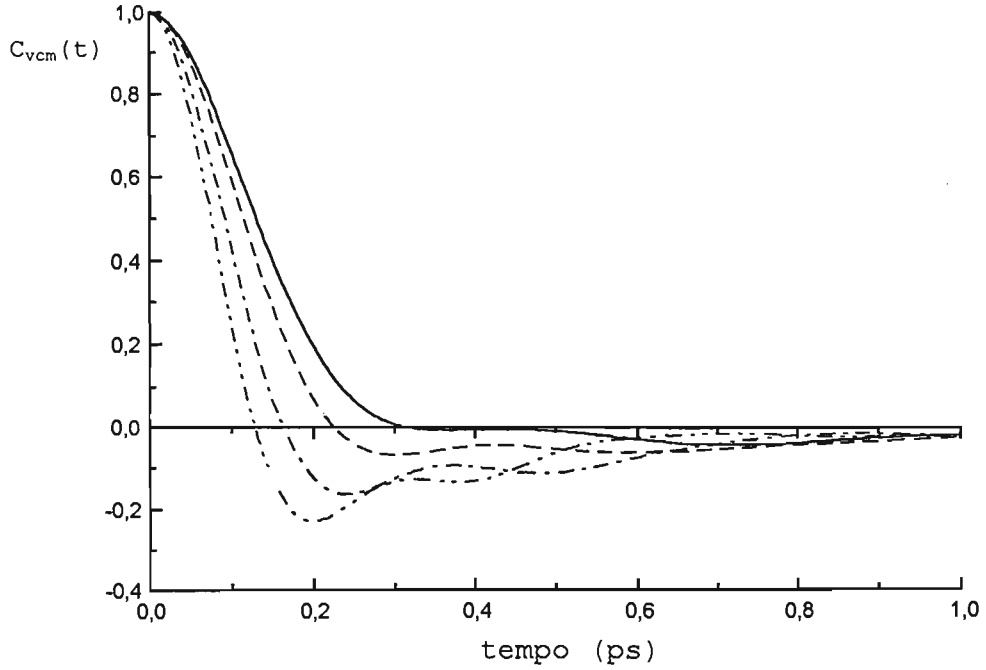


Figura V.4. Função de correlação de velocidade do centro de massa de CS_2 calculada por dinâmica molecular para os casos: (———) 1 bar, (-----) 1 kbar, (— - —) 4 kbar e (— - - —) 8 kbar.

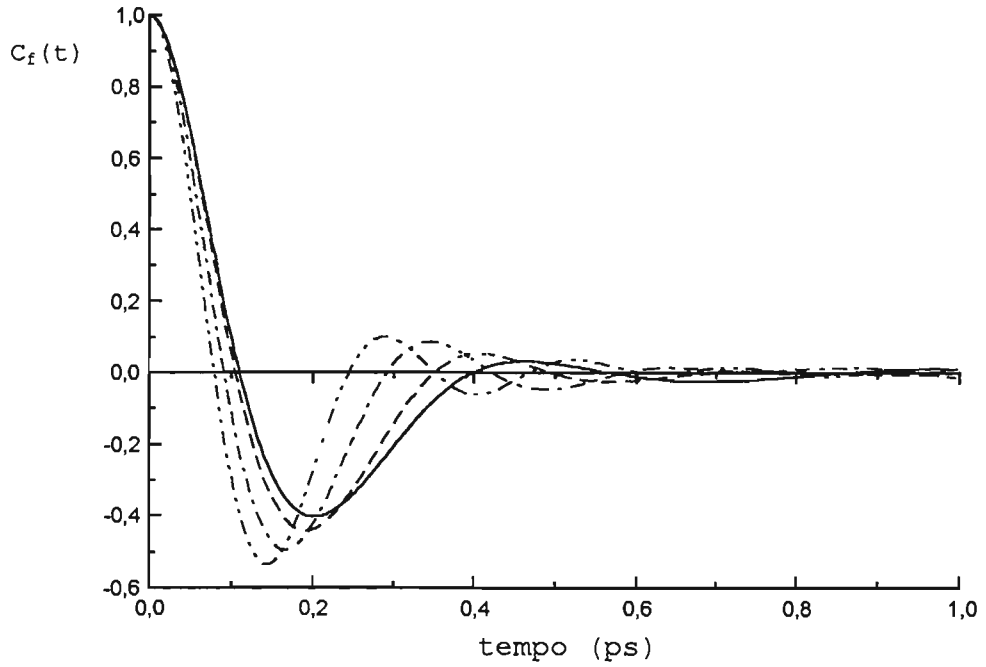


Figura V.5. O mesmo que a Fig. V.4, mas para a função de correlação de forças sobre o centro de massa.

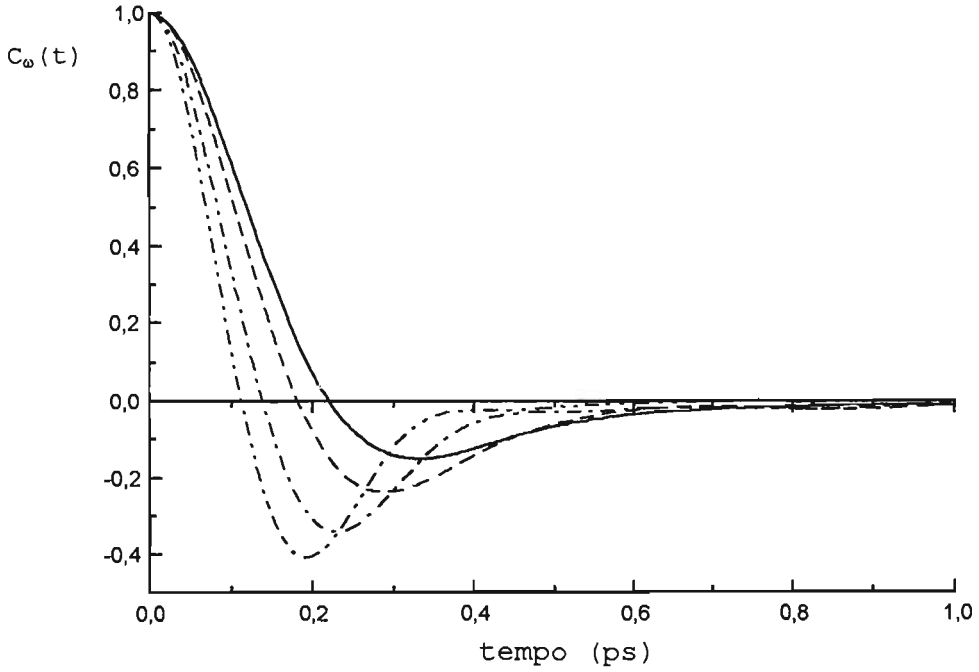


Figura V.6. O mesmo que a Fig. V.4, mas para a função de correlação de velocidade rotacional.

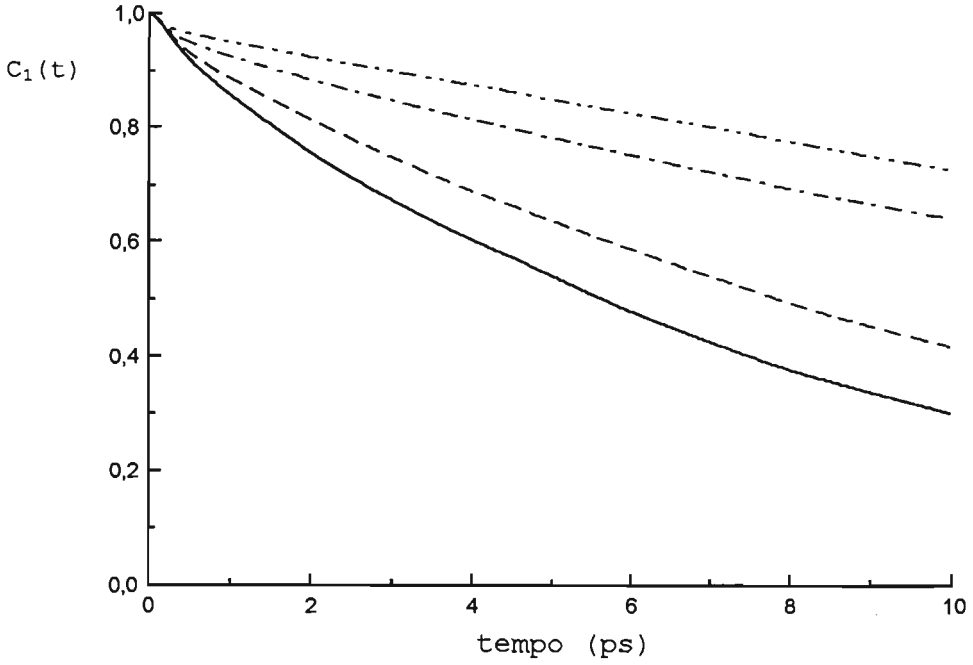


Figura V.7. O mesmo que a Fig. V.4, mas para a função de correlação reorientacional, $C_1(t) = \langle \mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_i(0) \rangle$.

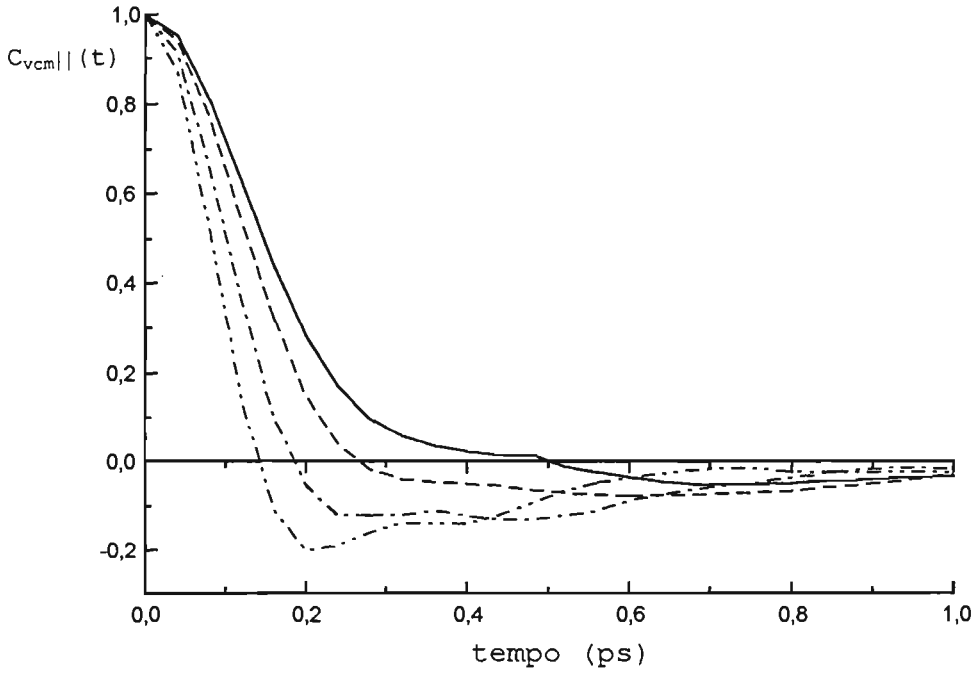


Figura V.8. O mesmo que a Fig. V.4, mas para o componente da função de velocidade paralelo ao eixo molecular.

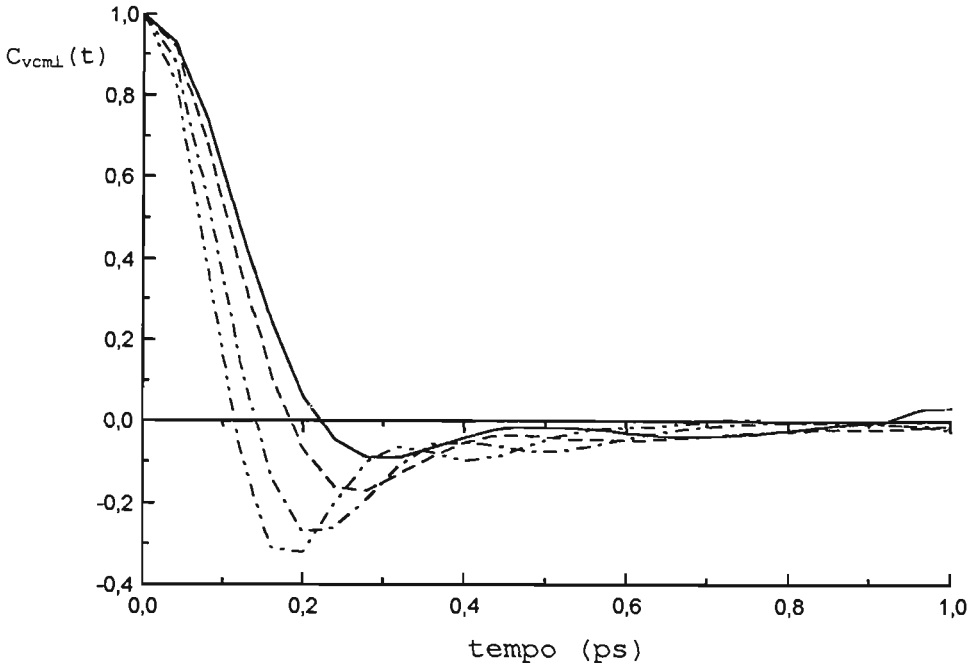


Figura V.9. O mesmo que a Fig. V.8, mas para o componente perpendicular.

Figuras V.4-V.6 mostram regiões negativas e comportamentos oscilatórios, próprios das dinâmicas translacional e rotacional impedidas em CS_2. Com aumento da densidade, evidentemente esses efeitos são mais pronunciados, assim como a relaxação reorientacional ocorre mais lentamente, como mostrado na Fig. V.7. As características dadas pelo "empacotamento" das moléculas de CS_2 é também ilustrada se calculamos a função de correlação dos componentes de velocidade paralelo e perpendicular ao eixo molecular, dados por [17]:

$$C_{||}(t) = \langle[\mathbf{v}_i(t).\mathbf{u}_i(0)][\mathbf{v}_i(0).\mathbf{u}_i(0)]\rangle \qquad \text{(V.11) e}$$

$$C_{\perp}(t) = \langle[\mathbf{v}_i(t)\mathbf{x}\mathbf{u}_i(0)][\mathbf{v}_i(0)\mathbf{x}\mathbf{u}_i(0)]\rangle \qquad \text{(V.12).}$$

Como mostrado nas Figuras V.8 e V.9, o comportamento oscilatório é mais pronunciado no componente de velocidade perpendicular ao eixo molecular, mostrando o impedimento maior de movimentos nesta direção por causa das moléculas vizinhas.

Os resultados apresentados nesta seção para CS_2 em condições ambientes estão de acordo com as respectivas simulações de Tildesley e Madden [16,17]. Portanto, junto com vários outros testes realizados, estamos seguros da confiabilidade dos programas desenvolvidos e podemos aplicá-los para estudar a dinâmica de dephasing vibracional em CS_2. Na próxima seção, os aspectos conhecidos da dinâmica de CS_2 em densidade correspondente a pressão de 1 bar, os quais mostramos que são ainda mais pronunciados em densidades elevadas, serão fundamentais para a interpretação das características de *dephasing* vibracional neste sistema.

VI. Simulação por dinâmica molecular de *dephasing* vibracional em dissulfeto de carbono.

VI.1. Introdução.

Estudos de *dephasing* vibracional por dinâmica molecular são restritos na literatura a poucos sistemas: N_2 [42,92], CH_3CN [93,94,71], HCl [95,96] e HOD [97,98]. Nesta seção, utilizamos os programas desenvolvidos para estudar *dephasing* vibracional do modo de estiramento totalmente simétrico de dissulfeto de carbono e a correlação com relaxação reorientacional. Os mesmos estados termodinâmicos da seção V.2 foram considerados, isto é, o líquido em densidades correspondentes às pressões de 1 bar, 1 kbar, 4 kbar e 8 kbar. Os resultados das simulações são comparados com os dados experimentais de Ikawa e Whalley [13,14], os quais compreendem o líquido em temperatura ambiente e pressões de 1 bar a 10 kbar. Mostraremos que a dinâmica de *dephasing* de dissulfeto de carbono apresenta características não observadas nas simulações dos sistemas citados acima.

Simulação de *dephasing* vibracional por dinâmica molecular de moléculas rígidas fundamenta-se na eq. (III.6), onde, por teoria de pertubação e pela expansão em série de Taylor do potencial de acoplamento, basta apenas a derivada do potencial no valor de equilíbrio da coordenada vibracional. Então, um potencial de acoplamento entre graus de liberdade vibracional, translacional e rotacional é necessário para o cálculo da flutuação de frequência vibracional. Neste sentido, o próprio potencial de interação para a simulação dos movimentos translacionais e rotacionais é usado, desde que seja considerada a projeção das forças ao longo da direção da coordenada normal [42,71,92-98]. Parâmetros no potencial de interação podem ser ajustados para se reproduzir o valor experimental do desvio médio da

frequência vibracional do líquido em relação ao gás, mas, mesmo assim, o aspecto dinâmico do *dephasing*, dado pela função de correlação vibracional, não é necessariamente reproduzido com os mesmos parâmetros [95].

Mostraremos que o potencial Lennard-Jones de Tildesley e Madden [16,17] resulta em um desvio médio de frequência muito positivo em relação ao observado experimentalmente, e uma relaxação vibracional muito lenta. Uma vez que este potencial é muito adequado para o cálculo de várias propriedades estáticas e dinâmicas de dissulfeto de carbono, em vez de modificá-lo, optamos pela proposta de Chesnoy e Weis [99]. Esses autores consideraram um potencial de acoplamento distinto do potencial Lennard-Jones usado na simulação, ou seja, parâmetros do potencial de acoplamento podem ser ajustados independentemente, enquanto que a dinâmica rototranslacional é simulada pelo potencial efetivo adequado para o sistema. A vantagem desta proposta para o presente trabalho consiste em que podemos estudar a dinâmica de *dephasing* em CS_2 e a influência de termos repulsivo e atrativo no potencial de acoplamento, sem prejudicar a simulação do líquido que é satisfatoriamente efetuada com o potencial de Tildesley e Madden [16,17]. No entanto, Chesnoy e Weis [99] simularam um sistema modelo atômico e consideraram no potencial de acoplamento apenas distância entre centros de massa de moléculas diferentes, ou seja, um potencial isotrópico. Mostraremos que para a simulação simultânea de desvios médios de frequência e da dinâmica de *dephasing* do modo de estiramento simétrico de CS_2, o potencial de acoplamento deve ser anisotrópico, de tal modo que interações colineares com o eixo molecular sejam mais efetivas para causar flutuação da frequência do que interações não colineares. De fato, a consideração de colisões estritamente colineares é um ponto criticável em teorias de relaxação vibracional, seja pelo mecanismo de

dephasing [34,43,100], transferência de energia ressonante [101] ou depopulação [35,102,103], e os resultados das simulações de CS_2 são evidências diretas neste sentido. A consideração de um potencial de acoplamento vibracional-rototranslacional anisotrópico motiva a verificação de efeitos de correlação entre relaxação vibracional e reorientacional e a falha da aproximação de produto para a função de correlação Raman anisotrópica. Mostraremos, no entanto, que o desvio pequeno da aproximação de produto obtido por dinâmica molecular, muito similar ao resultado do modelo proposto na seção IV, é observado mesmo quando um potencial isotrópico é considerado. Portanto, o acoplamento vibração-reorientação é atribuído ao fato de que ambos movimentos estão acoplados aos graus de liberdade translacionais. Antes de apresentarmos os resultados das simulações de *dephasing* em CS_2, mostramos na próxima seção as equações necessárias nesses cálculos.

VI.2. Teoria.

Estaremos envolvidos com duas propriedades estáticas, a saber, o desvio médio da frequência vibracional do líquido em relação ao gás, $\langle\omega\rangle$, e a amplitude média das flutuações, $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle^{1/2}$, além de duas propriedades dinâmicas, a função de correlação de flutuação de frequência vibracional,

$$\chi(t) = \langle\Delta\omega_i(t)\Delta\omega_i(0)\rangle / \langle\Delta\omega(0)^2\rangle \qquad \text{(VI.1)},$$

e a função de correlação vibracional,

$$C_v(t) = \langle\exp[i\int_0^t \Delta\omega_i(t')dt']\rangle \qquad \text{(VI.2)},$$

onde $\Delta\omega_i(t) = \omega_i(t) - \langle\omega\rangle$ (ver seção III.1).

O valor instantâneo do desvio de frequência vibracional da molécula i, $\omega_i(t)$, é dado pela eq. (III.6). Tem sido mostrado que o primeiro termo da eq. (III.6) é predominante [34] e, para moléculas poliatômicas, constantes de anarmonicidade como f_{mmn}, onde m indica o modo normal de interesse e n outro modo, podem acoplar efeitos de relaxação de diferentes modos normais [93]. No entanto, o modo normal n deve transformar como uma das representações do produto da representação irredutível do modo m e, como estamos interessados no modo de estiramento simétrico de CS_2, por simetria apenas uma constante de anarmonicidade precisa ser considerada. Outra contribuição em $\omega_i(t)$ deve-se ao acoplamento vibração-rotação intramolecular (ver seção III.3). De fato, estamos interessados em efeitos de correlação entre relaxação vibracional e reorientacional, mas resultantes dos potenciais de interação intermolecular. Assim, esta contribuição intramolecular não será considerada.

As derivadas presentes na eq. (III.6) podem ser calculadas como componentes, ao longo da coordenada do modo normal, das forças resultantes do próprio potencial Lennard-Jones usado na simulação. Para o modo de estiramento totalmente simétrico de dissulfeto de carbono, são válidas as expressões dadas por Oxtoby *et al.* [42] para o caso de moléculas diatômicas:

$$(\partial V/\partial Q_i)_{Q=0} = -\tfrac{1}{2}\sum_{j\neq i}\sum_{a,b=1}^{2} (dV(r_{iajb})/dr_{iajb}).r_{iajb}^{-1}.(\mathbf{r}_{iajb}.\mathbf{u}_{ia}) \qquad \text{(VI.3)},$$

$$\tfrac{1}{2}(\partial^2 V/\partial Q_i^2)_{Q=0} = 1/8\sum_{j\neq i}\sum_{a,b=1}^{2} \{ [(d^2V(r_{iajb})/dr_{iajb}^2) - r_{iajb}^{-1} \times (dV(r_{iajb})/dr_{iajb})].r_{iajb}^{-2}.(\mathbf{r}_{iajb}.\mathbf{u}_{ia})^2 + r_{iajb}^{-1}.(dV(r_{iajb})/dr_{iajb}) \} \qquad \text{(VI.4)},$$

$$(\partial^2 V/\partial Q_i \partial Q_j)_{Q=0} = -1/4 \sum_{j\neq i} \sum_{a,b=1}^{2} \{ [(d^2V(r_{iajb})/dr_{iajb}^2) - r_{iajb}^{-1} \times (dV(r_{iajb})/dr_{iajb})] . r_{iajb}^{-2} . (\mathbf{r}_{iajb} . \mathbf{u}_{ia}) . (\mathbf{r}_{iajb} . \mathbf{u}_{jb}) + r_{iajb}^{-1} . (dV(r_{iajb})/dr_{iajb}) . (\mathbf{u}_{ia} . \mathbf{u}_{jb}) \} \quad \text{(VI.5)},$$

onde $V(r_{iajb})$ é o potencial Lennard-Jones (eqs. V.4 e V.5), os índices a e b referem-se aos sítios de enxôfre das moléculas i e j, e $\mathbf{u}_{ia}$ é um vetor unitário orientado do centro de massa para o átomo a da molécula i.

O cálculo pelas eqs. (VI.3)-(VI.5), o qual chamaremos de *aproximação de Oxtoby*, não reproduz os resultados experimentais de CS_2. Em vez de modificarmos o potencial de interação Lennard-Jones, utilizamos a proposta de Chesnoy e Weis [99], isto é, mantivemos o potencial de interação $V(r_{iajb})$ para a simulação do líquido e consideramos outro potencial responsável pelo acoplamento vibracional-rototranslacional, $V(\mathbf{r}_{ij},Q,t)$. O potencial efetivo $V(\mathbf{r}_{ij},Q,t)$ utilizado por Chesnoy e Weis [99] contém um termo exponencial repulsivo e uma contribuição de longo alcance proporcional à r_{ij}^{-6}. A flutuação instantânea da frequência vibracional é dada por [99]:

$$\omega_i(t) = K.\varepsilon_{SS}.\sum_{j\neq i} \{ \exp[-|r_{ij}-\sigma_{SS}|/c_r] + c_a.(\sigma_{SS}/r_{ij}^6) \} \quad \text{(VI.6)},$$

onde $K = (2\mu^2\omega_o^2 c_r^2)^{-1}.(1-fc_r/\mu\omega_o^2)$, μ é a massa reduzida do oscilador, ω_o é a frequência vibracional na fase gasosa, f é a constante de anarmonicidade, ε_{SS} e σ_{SS} são os parâmetros de energia e distância entre sítios de enxôfre e r_{ij} é a distância entre centros de massa. Os parâmetros c_r e c_a são ajustáveis e quantificam a contribuição dos termos repulsivo e atrativo, respectivamente. A expressão (VI.6) não considera o termo de transferência de energia ressonante (seção III.1), o qual é dado pela eq. (VI.5).

De fato, a contribuição deste termo para o valor total de $\langle\omega\rangle$ é pequena [93], o mesmo sendo observado neste trabalho para o sistema CS_2.

Chesnoy e Weis [99] simularam um sistema atômico modelo (argônio líquido) e mantiveram fixos $c_r = \sigma/17{,}50$ e $c_a = 0{,}50$. Neste trabalho, esses parâmetros foram ajustados para reproduzir os desvios médios $\langle\omega\rangle$ observados experimentalmente para o líquido em diferentes pressões [13]. No entanto, embora o potencial isotrópico dado por (VI.6) resulta na dependência correta de $\langle\omega\rangle$ com o aumento da densidade, a função de correlação vibracional experimental para CS_2 em condições ambientes não é reproduzida. Mesmo com diferentes proporções entre c_r e c_a, o cálculo simultâneo de $\langle\omega\rangle$ e $C_v(t)$ não foi possível. De fato, espera-se que o potencial de acoplamento entre vibração-translação-rotação seja dependente da orientação relativa entre o par de moléculas $\underline{i}$ e $\underline{j}$. Além disso, é razoável para o estiramento simétrico de uma molécula linear que as interações colineares sejam mais efetivas para causar a flutuação da frequência vibracional. Portanto, modificamos a expressão (VI.6) e introduzimos anisotropia ao considerarmos outros termos repulsivo e atrativo, mas dependentes do ângulo θ formado entre um vetor unitário ao longo do eixo da molécula $\underline{i}$, $\mathbf{u}_i$, e o vetor $\mathbf{r}_{ij}$:

$$\omega_i(t) = K.\varepsilon_{SS}.\sum_{j\neq i} \{c_{iso}.[\exp[-|r_{ij}-\sigma_{SS}|/c_r] + c_a.(\sigma_{SS}/r_{ij}^6)]$$

$$+ c_{aniso}.(\mathbf{u}_i.\mathbf{r}_{ij})^2.(r_{ij}^2)^{-1}.[\exp[-|r_{ij}-\sigma_{SS}|/c_r] + c_a.(\sigma_{SS}/r_{ij}^6)]\} \quad \text{(VI.7)}.$$

Os parâmetros ajustáveis c_{iso} e c_{aniso} são responsáveis pela proporção entre os termos, respectivamente, isotrópico e anisotrópico do potencial de acoplamento. Chamaremos o cálculo de $\omega_i(t)$ com esta equação como *aproximação de Chesnoy-Weis anisotrópica*, para diferenciar do cálculo

pela eq. (VI.6), o qual chamaremos de *aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica*.

A contribuição dos termos adicionais em (VI.7) é máxima quando o centro de massa da molécula j é colinear com o eixo molecular do oscilador prova, e desaparece em uma disposição perpendicular. Evidentemente, este não é o único modo pelo qual anisotropia pode ser introduzida no potencial de acoplamento, mas possui a vantagem de se assemelhar com a proposta original de Chesnoy e Weis [99] (eq. VI.6) e atribuir pesos distintos para interações colineares ou não. Uma secção deste potencial de acoplamento é mostrada na Figura VI.1, com r_{ij} entre 3,5 - 6 Å e o ângulo θ entre 0 e 180°. Nas seções VI.4 e VI.5, mostraremos como os parâmetros c_r, c_a, c_{iso} e c_{aniso} foram otimizados.

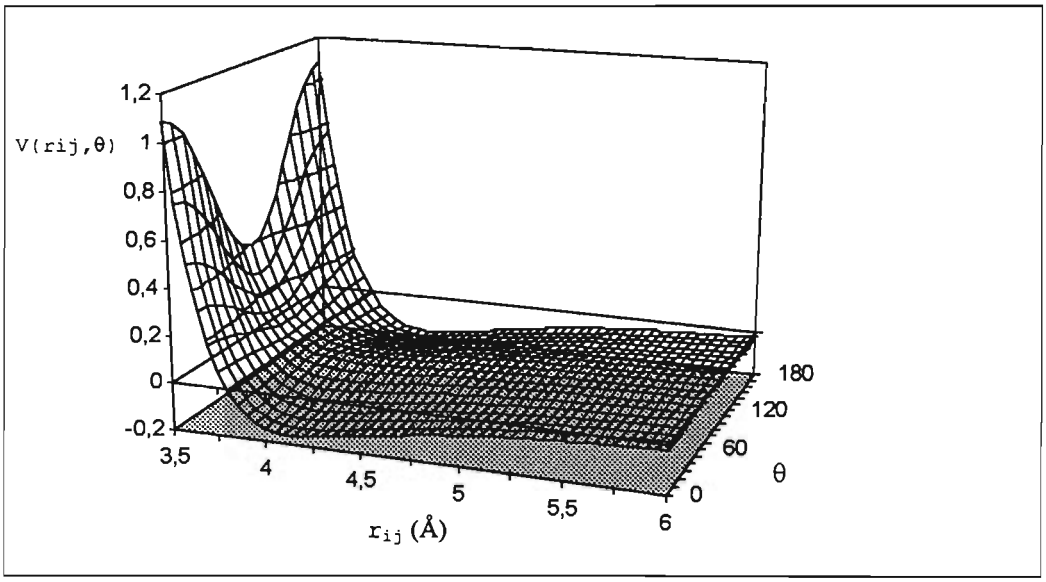


Figura VI.1. Secção do potencial de acoplamento vibracional-rototranslacional anisotrópico.

VI.3. *Dephasing* vibracional pela *aproximação de Oxtoby*.

Tentamos simular primeiramente *dephasing* vibracional em CS_2 líquido em condição ambiente pelas equações (III.6) e (VI.3-5). Os parâmetros necessários à eq. (III.6) são [34]: $f=-1,21.10^{14}$ g/cm.s^2, $\omega_o = 656$ cm^{-1} e $\mu = 16/6,022.10^{23}$ g. O desvio médio da frequência vibracional calculada por dinâmica molecular foi $\langle\omega\rangle = +0,44$ cm^{-1}, o qual não concorda com o valor experimental $-2,7$ cm^{-1} [13]. Discordâncias similares entre valores experimentais e calculados de $\langle\omega\rangle$ foram encontrados em simulações de N_2 [92], HCl [96] e CH_3CN [93], embora bons potenciais de interação também tenham sido utilizados para a simulação da dinâmica rototranslacional. Uma vez que o desvio de frequência vibracional é definido como $\langle\omega\rangle = \omega_1 - \omega_o$ (seção III.1), o valor positivo calculado para $\langle\omega\rangle$, isto é, frequência vibracional maior no líquido do que no gás, indica que o potencial Lennard-Jones é muito repulsivo para a simulação de *dephasing* em CS_2 líquido. A contribuição de cada termo da eq. (III.6) ao valor total de $\langle\omega\rangle$, ou seja, as contribuições isolada das eqs. (VI.3), (VI.4) e (VI.5) são, respectivamente, $-1,10$ cm^{-1}, $+1,20$ cm^{-1} e $+0,34$ cm^{-1}. Como esperado de outros trabalhos [34,93], a contribuição do último termo, o qual representa o mecanismo de tranferência de energia ressonante, é pequena em relação aos outros dois.

Figura VI.2 mostra a função de correlação de flutuação de frequência vibracional, $\chi(t)$ (eq. VI.1), e a função de correlação vibracional, $C_v(t)$ (eq. VI.2), calculada por dinâmica molecular. Fig. VI.2 também mostra a função $C_v(t)$ experimental obtida em condições ambientes de acordo com a metodologia padrão apresentada na seção II ($C_v(t)$ experimental é a mesma da Fig. II.3). $\chi(t)$ mostra um decaimento muito rápido seguido por um

decaimento lento, comportamento este muito mais pronunciado do que o observado em simulações de HCl [95]. Nas próximas seções mostraremos que essa característica persiste quando potenciais de acoplamento muito diferentes são utilizados, ou seja, é uma característica da própria dinâmica rototranslacional de CS_2.

O decaimento da função $C_v(t)$ teórica é muito lento se comparado ao resultado experimental. O tempo de relaxação da flutuação de frequência vibracional é $\tau_c = \int_0^\infty \chi(t)dt = 0,46$ ps, e a amplitude da flutuação $<\Delta\omega(0)^2>^{1/2} = 0,15$ ps^{-1}. Portanto, de acordo com a *aproximação de Oxtoby*, dephasing vibracional em CS_2 estaria no chamado regime de modulação rápida, pois $<\Delta\omega(0)^2>^{1/2}.\tau_c = 0,069 << 1$ (ver a discussão a respeito das eqs. (III.3) e (III.4)). Neste caso, $C_v(t)$ seria uma função exponencial com tempo de relaxação dado por $\tau_v = \int_0^\infty C_v(t)dt = (<\Delta\omega(0)^2>.\tau_c)^{-1}$. De fato, o valor encontrado por esta relação é 100 ps, o qual é muito maior do que o valor experimental (20 ps, [14,104]) e confirma a relaxação lenta obtida pela simulação (Fig. VI.2).

Poderia-se tentar, então, introduzir outros termos no potencial de interação contendo parâmetros ajustáveis de modo a reproduzir o valor experimental de $<\omega>$, mas, mesmo assim, a função $C_v(t)$ experimental pode não ser reproduzida simultaneamente, como foi encontrado por Levesque *et al.* [95] ao simularem HCl. Portanto, mantemos o potencial Lennard-Jones adequado para simular CS_2 e introduziremos um potencial de acoplamento vibracional-rototranslacional efetivo para o cálculo das propriedades estáticas e dinâmicas de *dephasing* neste sistema.

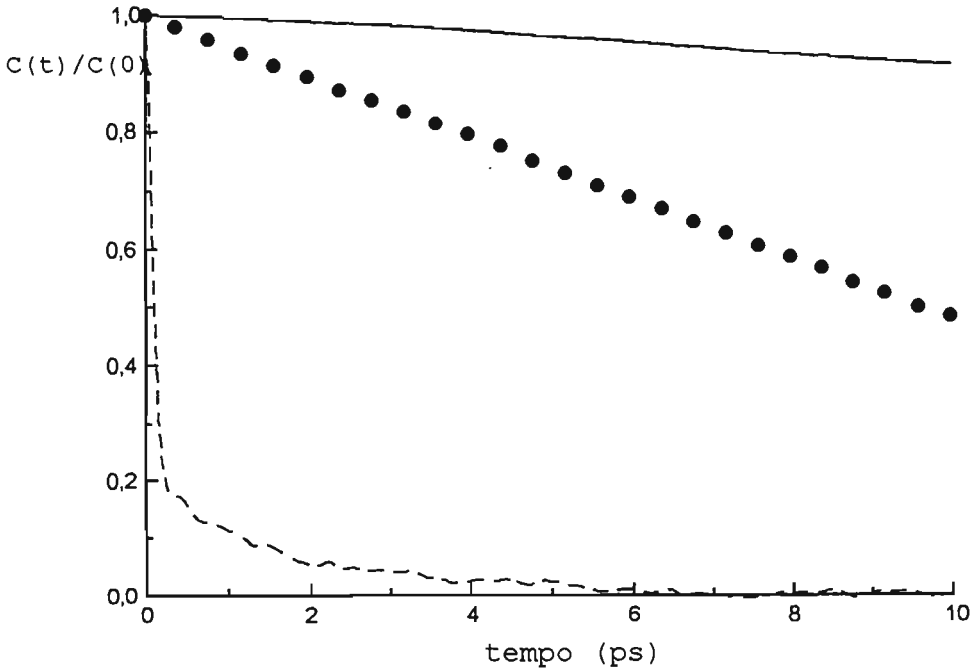


Figura VI.2. Parte real da função de correlação vibracional $C_v(t)$ (————) e função de correlação de flutuação de frequência vibracional $\chi(t)$ (— — —) calculadas por dinâmica molecular de CS_2 a 1 bar pela aproximação de Oxtoby (eqs. VI.3-5). (●) $C_v(t)$ experimental como na Fig. II.3.

VI.4. *Dephasing* vibracional pela *aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica*.

Os parâmetros ajustáveis c_r e c_a presentes na eq. (VI.6) foram otimizados de tal modo que o desvio médio $\langle\omega\rangle$ calculado por dinâmica molecular reproduzisse o valor experimental e a sua dependência com a pressão. Partindo-se dos valores usados por Chesnoy e Weis [99] ($c_r = \sigma/17,50$ e $c_a = 0,50$), uma pequena modificação foi suficiente para a reprodução satisfatória da dependência

de $<\omega>$ com a densidade como obtida experimentalmente por Ikawa e Whalley [13]. Tabela VI.1 mostra os resultados obtidos considerando $c_r = \sigma_{SS}/17,50$ e $c_a = 0,40$ (Tab. VI.1 também contém os resultados do cálculo com a aproximação anisotrópica, os quais serão discutidos na seção VI.5). Portanto, os valores menos negativos de $<\omega>$ com aumento de pressão são obtidos com este potencial de acoplamento efetivo. Adicionalmente, como esperado [40,94], $<\Delta\omega(0)^2>$ aumenta com a pressão.

No entanto, Figura VI.3 mostra que a função $C_v(t)$ calculada por dinâmica molecular para o líquido em condições ambientes decai muito rápido em comparação com o resultado experimental. O tempo de relaxação da flutuação de frequência é $\tau_c = 0,55$ ps e, de fato, a função $\chi(t)$ é semelhante à calculada pela aproximação de Oxtoby (compare $\chi(t)$ das Figs. VI.2 e VI.3). Portanto, o decaimento rápido de $C_v(t)$ obtido pelo cálculo com a aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica é devido ao valor maior de $<\Delta\omega(0)^2>$ em relação ao encontrado com a aproximação de Oxtoby. O limite de flutuação rápida não é mais válido, pois agora $<\Delta\omega(0)^2>^{1/2}.\tau_c = 0,40$. Se ainda considerarmos $\tau_v = (<\Delta\omega(0)^2>.\tau_c)^{-1}$, o tempo de relaxação vibracional calculado para o caso a 1 bar ($\tau_v = 3,4$ ps) confirma o decaimento rápido mostrado na Fig. VI.3 da função $C_v(t)$ teórica em relação à experimental, para a qual $\tau_v = 20$ ps [14,104].

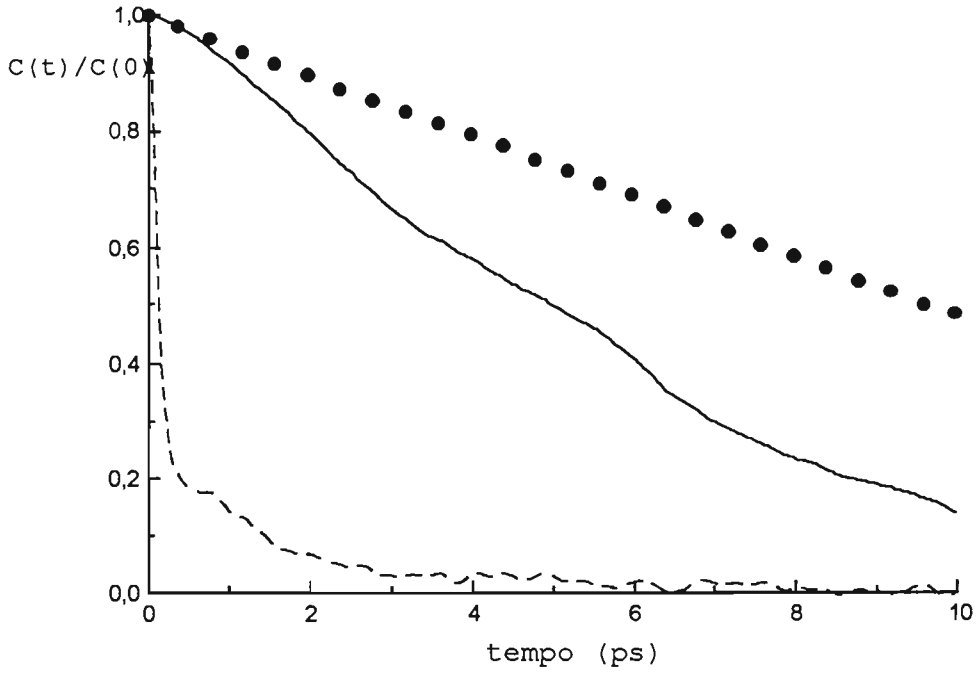


Figura VI.3. O mesmo que a Fig. VI.2, mas calculado pela aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica (eq. VI.6), com $c_r = \sigma_{SS}/17,50$ e $c_a = 0,40$.

Tabela VI.1. Desvios médios e amplitudes de flutuação da frequência vibracional calculados por dinâmica molecular de CS_2 pela aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica (eq. VI.6) e anisotrópica (eq. VI.7) (valores em cm^{-1}).

	cálculo isotrópico (eq. VI.6) $c_r=\sigma_{SS}/17,50$, $c_a=0.40$		cálculo anisotrópico (eq. VI.7) $c_r=\sigma_{SS}/17,50$ $c_a=0,40$ $c_{iso}=0,57$, $c_{aniso}=1,00$		
	$\langle\omega\rangle$	$\langle\Delta\omega(0)^2\rangle^{1/2}$	$\langle\omega\rangle$	$\langle\Delta\omega(0)^2\rangle^{1/2}$	$\langle\omega\rangle^*$
1 bar	-2,8	3,9	-2,7	2,3	-2,7
1kbar	-2,6	4,2	-2,7	2,7	-2,5
4kbar	-2,0	5,8	-2,3	3,4	-1,9
8kbar	-0,7	5,7	-1,6	3,4	-1,0

* Valores experimentais da ref. 13.

O desvio médio da frequência vibracional $<\omega>$ é uma função sensível dos parâmetros c_r e c_a da eq. (VI.6). Forças repulsivas resultam em aumento da frequência vibracional do oscilador na fase líquida em relação à gasosa, enquanto que forças de interação atrativas resultam na diminuição da frequência. Uma vez que $<\omega> = \omega_1 - \omega_o$, o valor menos negativo de $<\omega>$ com aumento da pressão é devido ao aumento da contribuição das forças repulsivas de curto alcance em densidades maiores. Outras combinações dos parâmetros c_r e c_a foram capazes de reproduzir os valores experimentais de $<\omega>$, mas não reproduziram simultaneamente a função $C_v(t)$ experimental. Os efeitos observados da variação desses parâmetros podem ser resumidos do seguinte modo. Aumentando-se c_a, obtém-se $<\omega>$ mais negativo, menor $<\Delta\omega(0)^2>$ e decaimento mais lento de $C_v(t)$. Isto é devido ao aumento da contribuição na eq. (VI.6) das forças atrativas, de longo alcance e de variação lenta. Ao contrário, diminuindo-se c_r, isto é, fazendo-se o termo exponencial em (VI.6) com alcance menor, portanto, resultando em forças com flutuação rápida, obtém-se $<\omega>$ mais positivo, maior $<\Delta\omega(0)^2>$ e decaimento mais rápido de $C_v(t)$.

A dependência da função de correlação de flutuação de frequência vibracional, $\chi(t)$, com os parâmetros c_r e c_a é semelhante ao encontrado por Chesnoy e Weiss [99], ou seja, aumentando-se o valor de c_a observa-se uma cauda de longo tempo em $\chi(t)$. Chesnoy e Weiss [99] simularam a dinâmica rototranslacional com um sistema modelo (argônio líquido), e calcularam a função $\chi(t)$ seja pela eq. (VI.6) completa ou considerando somente o termo exponencial. Quando apenas o termo exponencial repulsivo de flutuação rápida era considerado, a cauda de longo tempo em $\chi(t)$ não era observada para o sistema argônio líquido. No entanto,

para o presente caso de CS_2, a cauda de longo de tempo em $\chi(t)$ é obtida mesmo quando consideramos um potencial puramente repulsivo de curto alcance. Isto é ilustrado na Figura VI.4, a qual mostra $\chi(t)$ calculada como na Fig. VI.3, exceto pela consideração c_a = 0,00. A persistência do comportamento de longo tempo mesmo sem a presença do termo atrativo é devido, então, à própria dinâmica rototranslacional de CS_2, a qual tem sido mostrada que é relativamente impedida em relação a outros sistemas simples (ver seção V.2). Chesnoy e Weiss [99] aplicaram as funções $\chi(t)$ calculadas de acordo com a dinâmica rototranslacional de argônio líquido para interpretar resultados de outros sistemas, inclusive CS_2. No entanto, a presente simulação mostra que $\chi(t)$ depende não só de um potencial de acoplamento vibracional-rototranslacional adequado, mas também do modelo usado na dinâmica rototranslacional. Em outras palavras, a utilização de um sistema modelo atômico [99] pode ocultar características importantes do *dephasing* vibracional, as quais independem do potencial de acoplamento assumido e são consequências apenas da própria dinâmica dos graus de liberdade translacionais e rotacionais.

A função $C_v(t)$ calculada pela aproximação de Oxtoby decai lentamente em relação à experimental, enquanto que pela aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica decai muito rapidamente. O tempo de relaxação vibracional, τ_v, depende de τ_c (o tempo de relaxação da flutuação da frequência vibracional) e $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle$ (seção III.1). Uma vez que as funções $\chi(t)$ calculadas pelos dois métodos são similares, e, portanto, τ_c, o principal motivo do decaimento distinto de $C_v(t)$ reside nos valores bem diferentes de $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle^{1/2}$ (0,8 cm^{-1} pela aproxim. Oxtoby e 3,9 cm^{-1} pela aproxim. Chesnoy-Weis isotrópica para o caso a 1 bar). Evidentemente, o cálculo de $\omega_i(t)$ pela

aproximação de Oxtoby é um cálculo anisotrópico, sugerindo, então, que introdução de anisotropia no potencial de acoplamento efetivo resulte em um valor menor de $<\Delta\omega(0)^2>$ e um decaimento de $C_v(t)$ comparável ao experimental. De fato, a reprodução simultânea de $<\omega>$ e $C_v(t)$ foi obtida apenas quando um potencial de acoplamento anisotrópico foi considerado, como será mostrado na próxima seção.

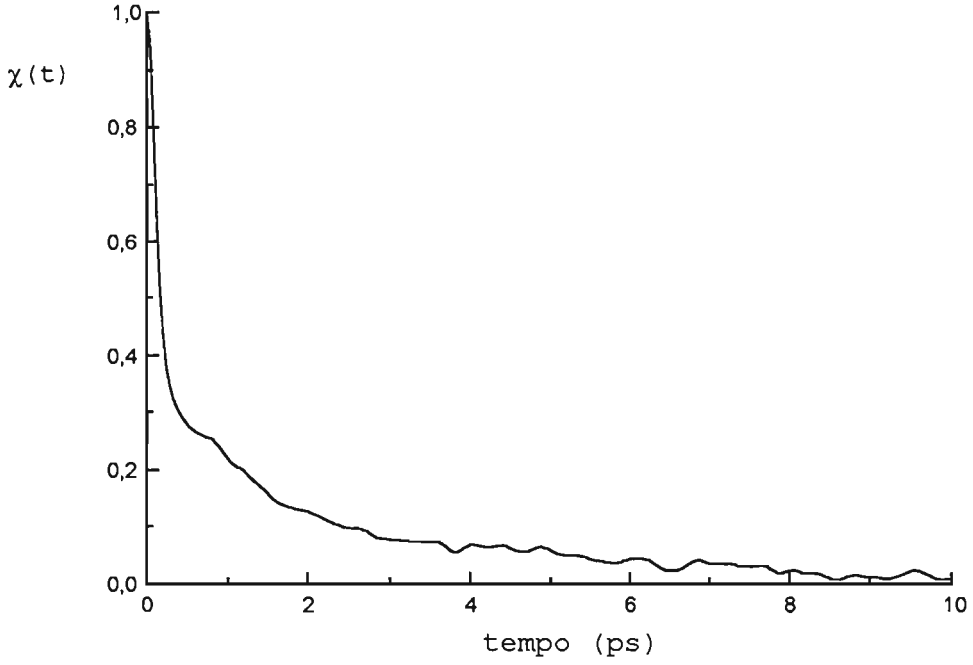


Figura VI.4. $\chi(t)$ calculada por dinâmica molecular de CS_2 a 1 bar pela aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica (eq. VI.6), com um potencial de acoplamento puramente repulsivo ($c_r = \sigma_{SS}/17,50$ e c_a = zero).

VI.5. *Dephasing* vibracional pela *aproximação de Chesnoy-Weis anisotrópica*.

O cálculo de $\omega_i(t)$ pela eq. (VI.7) exige mais dois parâmetros ajustáveis, isto é, a proporção entre as contribuições isotrópica e anisotrópica. Os parâmetros c_r e c_a foram mantidos como no cálculo isotrópico, enquanto que c_{iso} e c_{aniso} foram otimizados para reproduzir simultaneamente a função $C_v(t)$ para o caso a 1 bar e a dependência de $\langle\omega\rangle$ com a pressão. Neste sentido, os melhores parâmetros são: $c_r = \sigma_{SS}/17,50$, $c_a = 0,40$, $c_{iso} = 0,57$ e $c_{aniso} = 1,00$. Tabela VI.1 mostra os valores de $\langle\omega\rangle$ e $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle$, Figura VI.5 as funções $C_v(t)$ e Figura VI.6 as funções $\chi(t)$ calculados por dinâmica molecular de CS_2 para os casos a 1 bar, 1 kbar, 4 kbar e 8 kbar.

Ikawa e Whalley [14] não reportaram as funções de correlação vibracional para o líquido em densidades elevadas, mas apenas tempos de relaxação obtidos da meia largura a meia altura $\nu_{1/2}$ da banda Raman isotrópica, por meio da relação $\tau_v = (2\pi c\nu_{1/2})^{-1}$. Esta relação é exata quando $C_v(t)$ é exponencial, mas as simulações não indicam o limite de flutuação rápida (ver seção III.1). Mesmo para o caso a 1 bar, obtém-se, $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle^{1/2}.\tau_c = 0,21$. Figura VI.7 mostra as funções $C_v(t)$ obtidas das simulações para os casos a 1 bar e 8 kbar, junto com as aproximações, respectivamente, exponencial (limite de modulação rápida) $C_v^{MR}(t)=\exp\left[-t/(\langle\Delta\omega(0)^2\rangle^{1/2}.\tau_c)\right]$, e gaussiana (limite de modulação lenta) $C_v^{ML}(t)=\exp\left[-\langle\Delta\omega(0)^2\rangle t/2\right]$. Portanto, Fig. VI.7 indica um regime de modulação intermediário para o *dephasing* vibracional em CS_2. O decaimento mais rápido de $C_v(t)$, isto é, τ_v menor, com aumento da pressão é atribuído, então, ao aumento de ambos τ_c e $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle$.

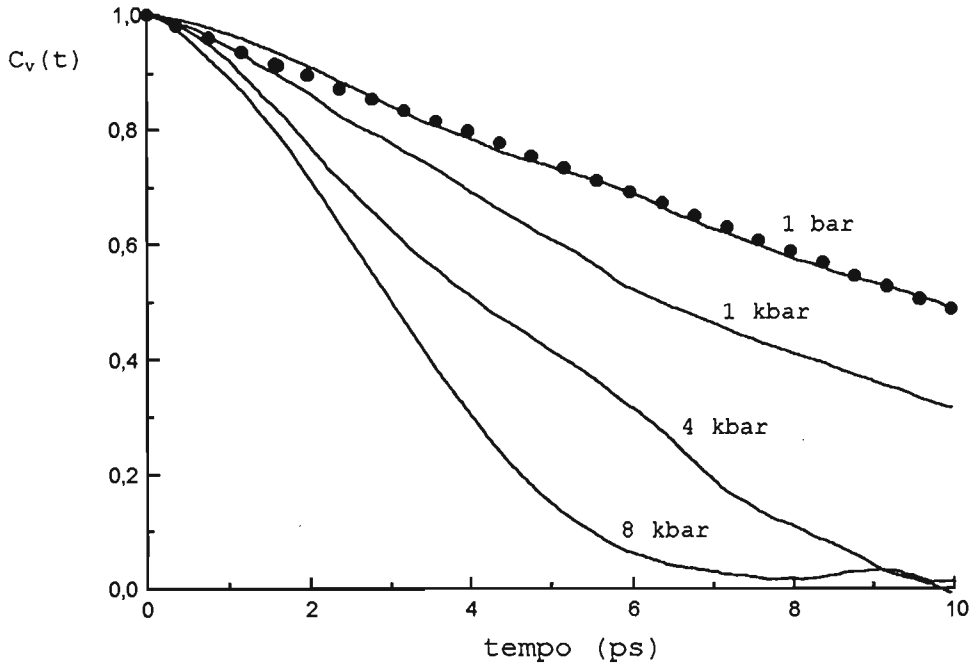


Figura VI.5. Função de correlação vibracional, $C_v(t)$, calculada por dinâmica molecular de CS_2 pela aproximação de Chesnoy-Weis anisotrópica (eq. VI.7), com $c_r = \sigma_{SS}/17,50$, $c_a = 0,40$, $c_{iso} = 0,57$ e $c_{aniso} = 1,00$. (●) $C_v(t)$ experimental como na Fig. II.3.

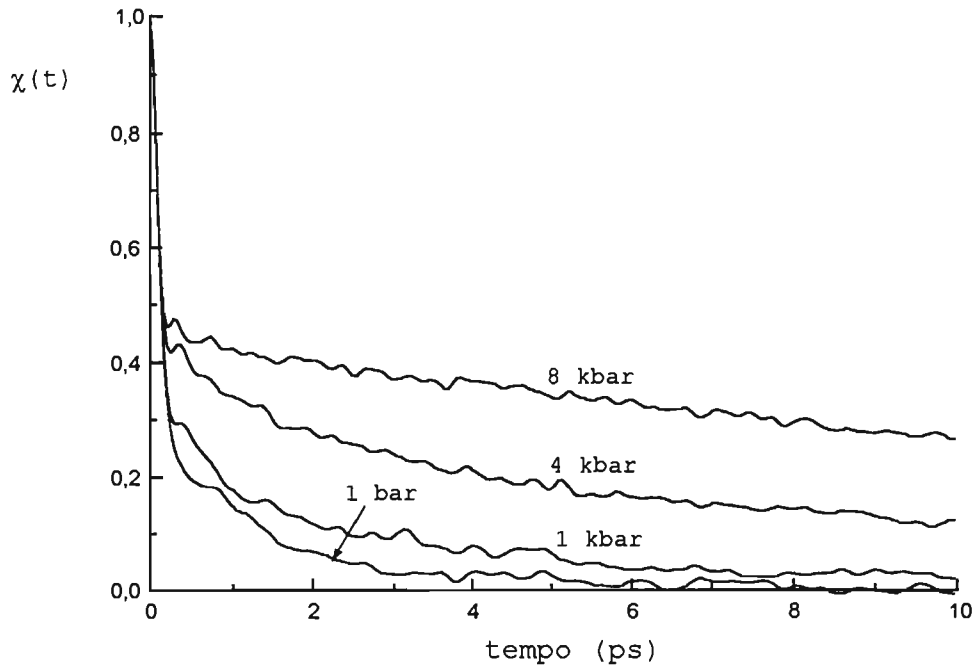


Figura VI.6. Função de correlação de flutuação de frequência vibracional, $\chi(t)$, calculada por dinâmica molecular de CS_2 pela aproximação de Chesnoy-Weis anisotrópica (eq. VI.7), com os mesmos parâmetros da Fig. VI.5.

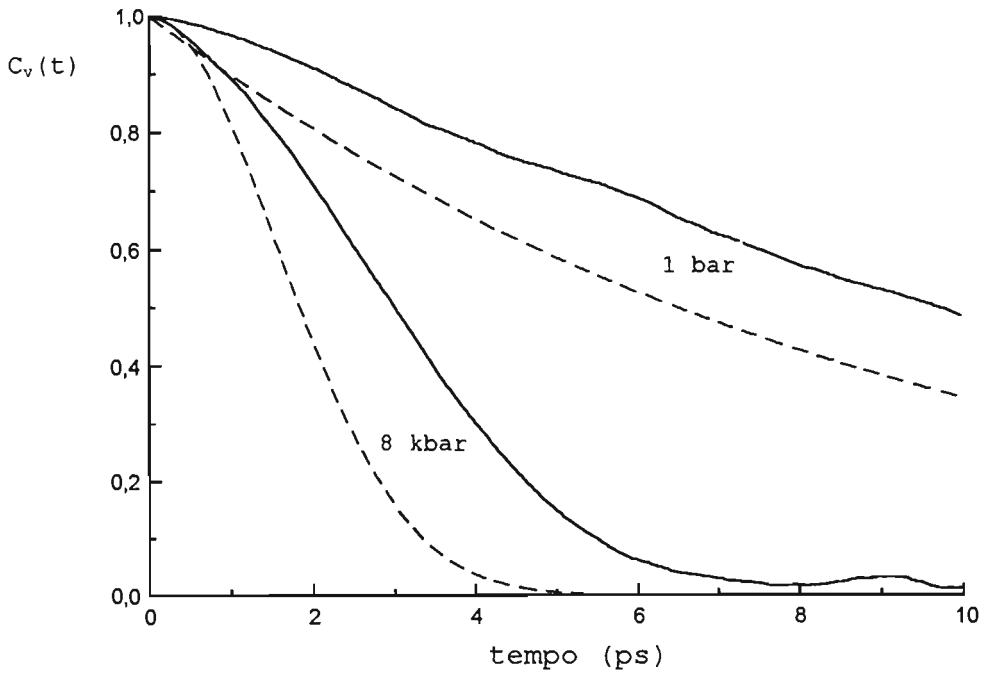


Figura VI.7. $C_v(t)$ para os casos 1 bar e 8 kbar (———) como na Fig. VI.5, e as aproximações exponencial e gaussiana (------), respectivamente.

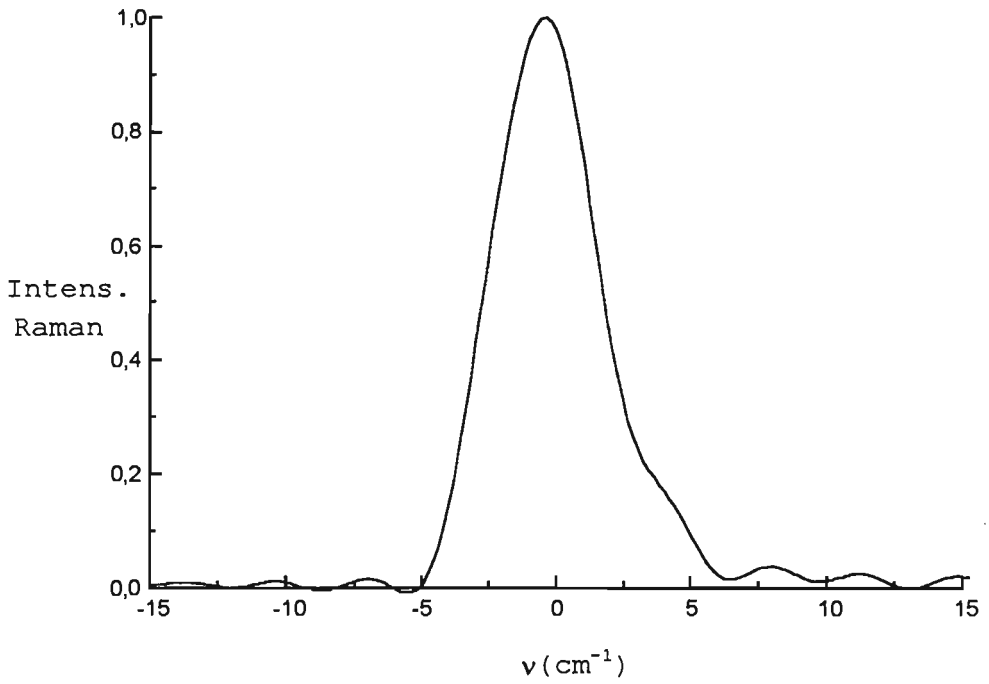


Figura VI.8. Forma de linha do componente Raman isotrópico de CS_2 a 8 kbar calculado pela transformada de Fourier da função $C_v(t)$ obtida por dinâmica molecular.

Funções de correlação e tempos de relaxação vibracional experimentais de CS_2 tem sido obtidos a partir do lado de frequência alta da banda Raman isotrópica, uma vez que no lado de frequência baixa aparecem *hot bands* e bandas de combinação (ver Fig. II.2) [14,76,104]. Neste sentido, assume-se que a banda é simétrica, lorentziana e o tempo de relaxação é relacionado à meia-largura da banda. As funções $C_v(t)$ mostradas nas figuras anteriores são a parte real da expressão (VI.2), $\langle\cos\int_0^t \Delta\omega_i(t')dt'\rangle$, cuja transformada de Fourier resulta em uma banda simétrica. A contribuição da parte imaginária, $\langle\sin\int_0^t \Delta\omega_i(t')dt'\rangle$, a qual resulta em assimetria da banda, é muito pequena em comparação à parte real, principalmente para o caso a 1 bar, onde, como mostrado na Fig. VI.5, a função cosseno decai pouco do valor inicial 1,0 e, então, a função seno é praticamente zero no mesmo intervalo de tempo. Figura VI.8 mostra que, mesmo para o caso a 8 kbar, a assimetria da banda é pouco pronunciada quando calculada pela transformada de Fourier [95]:

$$I(\omega) = \mathrm{Re}\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t}\langle\exp[i\int_0^t \Delta\omega_i(t')dt']\rangle$$

$$= \int_0^{\infty} dt\cos(\omega t)\langle\cos[i\int_0^t \Delta\omega_i(t')dt']\rangle$$

$$+ \int_0^{\infty} dt\sin(\omega t)\langle\sin[i\int_0^t \Delta\omega_i(t')dt']\rangle$$

(VI.8).

A assimetria da banda mostrada na Fig. VI.8 para o caso a 8 kbar é evidenciada comparando-se a meia-largura medida pelo lado de baixa frequência com o lado de alta frequência: 2,8 cm^{-1} e 1,8 cm^{-1}, respectivamente. Para os

outros casos, a banda pode ser considerada simétrica, mas, como discutido em relação à Fig. VI.7, as simulações não indicam uma função simplesmente lorentziana ou gaussiana.

O comportamento das funções de correlação de flutuação de frequência vibracional $\chi(t)$ mostradas na Fig. VI.6 resulta do impedimento da dinâmica translacional e rotacional em CS_2, o qual evidentemente aumenta em densidade elevada. O decaimento em tempo curto permanece praticamente o mesmo em todos os casos, enquanto que a cauda de longo tempo reflete as características de difusão do sistema (seção V.2). O fato da função $\chi(t)$ não ser uma exponencial simples invalida a chamada fórmula de Kubo para $C_v(t)$ (eq. III.4). A fórmula de Kubo é uma das expressões mais utilizadas na interpretação de funções de correlação experimentais, mas uma das suposições para a sua derivação é justamente $\chi(t) = \exp(-t/\tau_c)$, o que não é satisfeito no presente caso. É claro que, uma vez que o parâmetro τ_c é ajustável, pode-se usar a fórmula de Kubo para reproduzir as funções $C_v(t)$ experimentais, mas o parâmetro τ_c resultante não teria o significado físico de tempo de relaxação de flutuação da frequência vibracional. Por exemplo, Figura VI.9 mostra $C_v(t)$ obtida por dinâmica molecular para o caso a 1 bar e a dada pela fórmula de Kubo $C_v^K(t)$ (eq. III.4), a qual foi calculada ajustando-se τ_c = 0,35 ps (compare com o valor de τ_c calculado pela integração numérica da função $\chi(t)$ correspondente obtida por dinâmica molecular, isto é, 0,48 ps). A partir da Tabela VI.1, temos o outro parâmetro necessário à fórmula de Kubo: $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle$ = 0,19 ps^{-2}. A Fig. VI.9 também compara a suposição exponencial de $\chi(t)$ com a função obtida das simulações. Portanto, a suposição exponencial para $\chi(t)$ é uma representação média da função calculada por dinâmica

molecular, a qual mostra aspectos mais sutis da dinâmica de *dephasing* vibracional em CS_2. De fato, mostraremos na seção VII que um modelo duplo-exponencial para $\chi(t)$ é mais adequado para representar os resultados obtidos por dinâmica molecular.

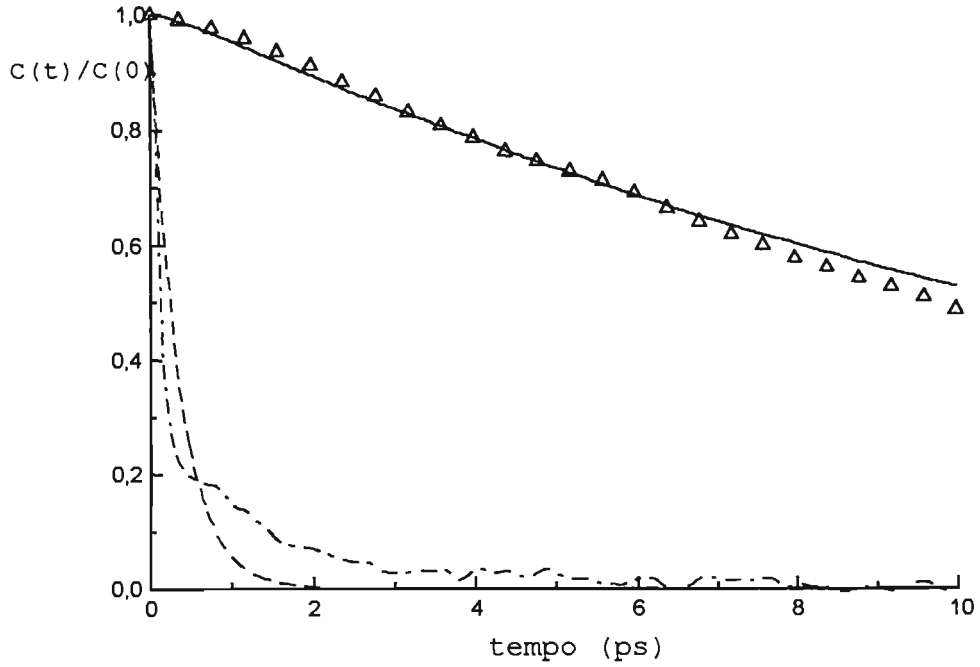


Figura VI.9. $C_v(t)$ calculada por dinâmica molecular de CS_2 para o caso a 1 bar como na Fig. VI.5 (Δ) e a correspondente função $\chi(t)$ como na Fig. VI.6 (— - — -). Fórmula de Kubo $C_v^K(t)$ (eq. III.4) (————), com τ_c = 0,35 ps e $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle$ = 0,19 ps^{-2}, e a correspondente suposição exponencial para $\chi(t)$ (------).

O tempo de relaxação τ_c presente na fórmula de Kubo é frequentemente relacionado ao tempo entre colisões em teorias de colisão binária de *dephasing* vibracional [105,106]. Neste sentido, τ_c diminuiria em densidades

elevadas, mas, se a fórmula de Kubo for usada para reproduzir as funções $C_v(t)$ obtidas por dinâmica molecular de CS_2, precisaria-se justamente o contrário, ou seja, τ_c maior com aumento da densidade, de tal modo a representar a cauda de longo tempo de $\chi(t)$ mostrada na Fig. VI.6. Em outras palavras, teoria de colisão binária é uma aproximação não adequada à dinâmica de *dephasing* em CS_2, a qual é muito dependente das características rototranslacionais deste sistema.

Existem na literatura resultados experimentais de τ_c crescente com a densidade, sugerindo seja a falha de teorias de colisão binária ou da própria equação de Kubo. Citando um exemplo muito relacionado ao presente caso, Hegemann e Jonas [105] estudaram a forma de linha Raman isotrópica de sulfeto de carbonila líquido, OCS. Os autores usaram a fórmula de Kubo no cálculo de $C_v(t)$ para o líquido em várias temperaturas, onde a densidade variou de 0,956 a 1,255 g/cm^3. Eles encontraram a equação de Kubo muito satisfatória para a reprodução das funções experimentais, embora τ_c aumentasse com a densidade. Esta tendência foi interpretada como uma indicação da predominância das contribuições de forças atrativas de longo alcance, ou seja, os autores não consideraram uma falha da fórmula de Kubo, mas sim da suposição exclusiva de forças repulsivas de curto alcance nas teorias de colisão binária. A presente simulação de CS_2 indica uma falha da fórmula de Kubo, uma vez que $\chi(t)$ não é uma função exponencial simples. No entanto, o aumento de τ_c com a densidade não é devido à contribuição de forças atrativas de longo alcance, mas sim ao próprio impedimento da dinâmica rototranslacional do líquido, uma vez que mesmo um potencial de acoplamento puramente repulsivo e de curto alcance resulta em uma cauda de longo tempo em $\chi(t)$ (Fig. VI.4). Portanto, deve-se tomar

cuidado na interpretação de τ_c como indicação da natureza das forças de interação [105,27], pois tais valores podem ser simplesmente o resultado do "empacotamento" das moléculas e a consequência na dinâmica do líquido, como no caso de CS_2 (seção V.2).

Moro *et al.* [107] mostraram que funções de correlação de velocidade do centro de massa, obtidas por simulações de argônio líquido, podiam ser interpretadas como o resultado de um decaimento rápido, devido a movimentos oscilatórios das partículas dentro de gaiolas (*cages*) formadas pelas moléculas vizinhas, seguido de um componente de decaimento lento, devido à difusão das gaiolas como um todo. Essa descrição por meio de gaiolas tem sido estudada por dinâmica molecular [107-109], e mostrada válida inclusive para dissulfeto de carbono em condições ambientes [110]. O decaimento rápido de $\chi(t)$ seguido por uma relaxação em longo tempo encontrado neste trabalho pode ser interpretado com esta descrição. Neste sentido, o decaimento rápido é devido aos movimentos oscilatórios das moléculas dentro das gaiolas, o que causa flutuações da força experimentada pelo oscilador, sendo esses movimentos pouco dependentes da densidade. Ao contrário, o decaimento em longo tempo de $\chi(t)$ reflete a difusão das gaiolas como um todo, evidentemente bastante dependente da densidade.

Nesta interpretação, a anisotropia do potencial de acoplamento é muito importante na dinâmica de *dephasing* em CS_2. Para um potencial de acoplamento isotrópico, a flutuação da frequência vibracional resulta da flutuação das forças devido aos deslocamentos relativos dos centros de massa das moléculas. Um potencial anisotrópico aumenta a razão dessas flutuações porque mesmo movimentos libracionais das moléculas dentro das gaiolas também causam flutuação das forças. Verificamos este aspecto comparando o cálculo de $\chi(t)$

pela aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica (eq. VI.6) e com uma modificação desta equação, ou seja, consideramos distâncias entre sítios atômicos em vez de distâncias entre centros de massa. Isto é, introduzimos anisotropia na expressão (VI.6) mudando r_{ij} por r_{iajb}, de modo análogo ao discutido na seção V.1 para o potencial Lennard-Jones de moléculas poliatômicas. A anisotropia incorporada desta maneira em (VI.6) é muito mais pronunciada do que na aproximação anisotrópica da eq. (VI.7). Figura VI.10 mostra a função $\chi(t)$ resultante para CS_2 a 1 bar, onde, para efeito de comparação, também mostramos a função obtida pela aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica como na Fig. VI.3. De fato, a contribuição de longo tempo em $\chi(t)$ praticamente desaparece com o potencial de acoplamento bastante anisotrópico, indicando que movimentos libracionais causam flutuações rápidas das forças sobre as moléculas incluídas nas gaiolas e aumentam a razão de relaxação da flutuação da frequência vibracional.

A anisotropia do potencial de acoplamento também afeta a amplitude da flutuação $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle$. Distribuições de desvio de frequência vibracional obtidas por dinâmica molecular apresentam um padrão não-gaussiano, como mostrado na Figura VI.11 para os casos a 1 bar e 4 kbar. A cauda em valores positivos de $\langle\omega\rangle$ indica que muitas moléculas estão sujeitas às forças repulsivas de curto alcance devido ao "empacotamento" das moléculas. Distribuições de frequência vibracional semelhantes à Fig. VI.11 foram também obtidas por Westlund e Lynden-Bell [93] em simulações de acetonitrila. O formato das distribuições calculada pela aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica ou anisotrópica são similares. No entanto, a amplitude $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle$ é menor quando o potencial anisotrópico é usado (Tab. VI.1), ou seja, se os movimentos libracionais das moléculas dentro

das gaiolas resultam em flutuações das forças experimentadas pelo oscilador, uma "vizinhança" (*environment*) mais homogêneo é experimentada pelas moléculas.

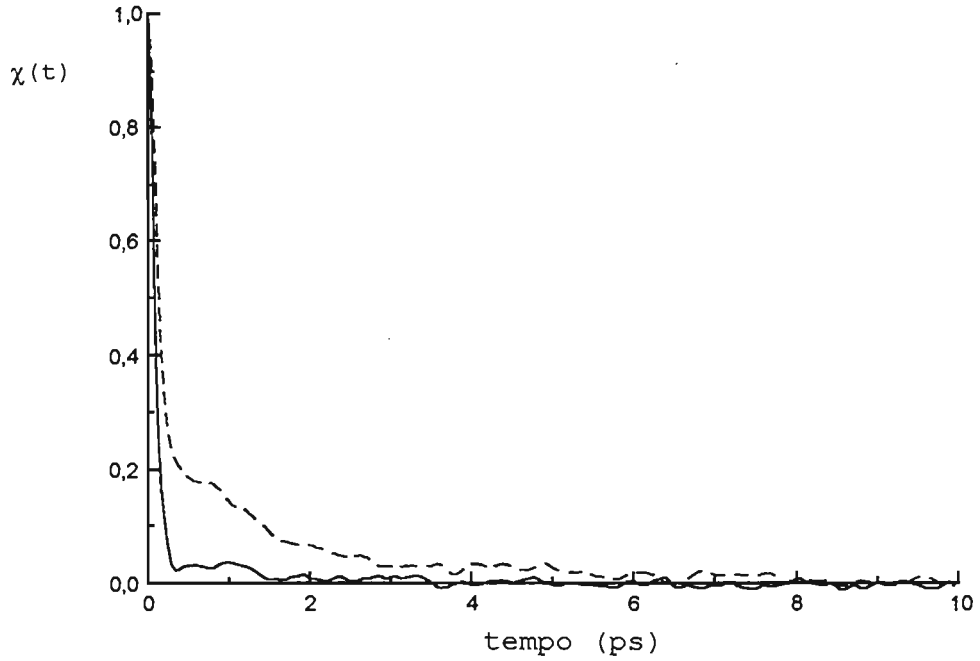


Figura VI.10. χ(t) para o caso a 1 bar calculado pela aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica como na Fig. VI.3 (------) e calculada pela modificação da eq. (VI.6) com a introdução de distâncias entre sítios atômicos (———) (ver texto para detalhes).

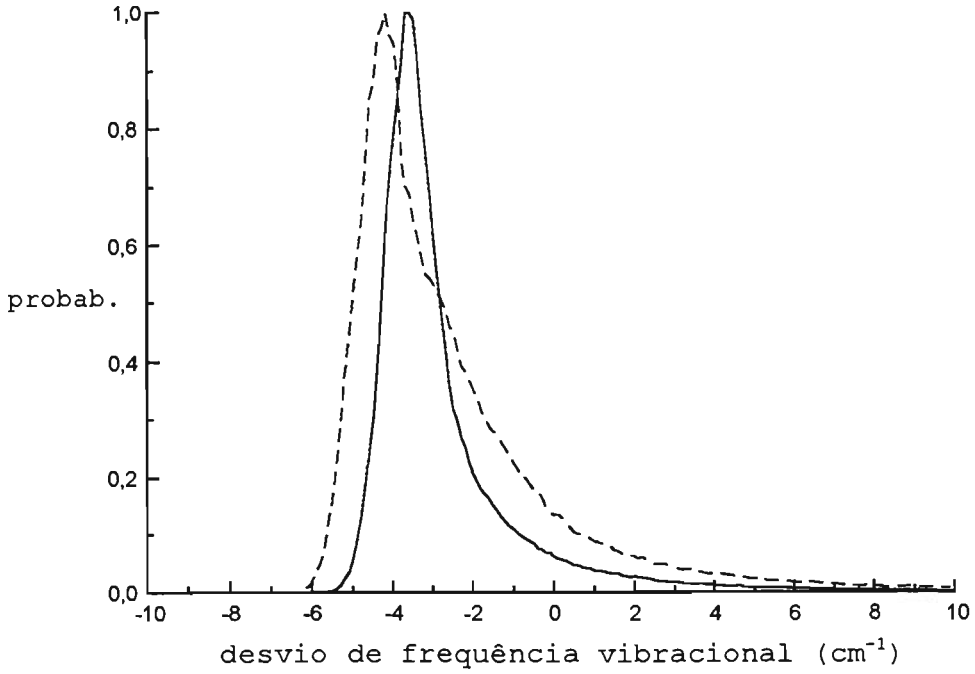


Figura VI.11. Distribuição de desvio de frequência vibracional calculada por dinâmica molecular de CS_2 a 1 bar (———) e 4 kbar (-----), de acordo com a aproximação anisotrópica (eq. VI.7).

A dependência angular do potencial de acoplamento vibracional-rototranslacional é, então, fundamental na dinâmica de *dephasing* vibracional em CS_2. Portanto, na próxima seção investigamos por dinâmica molecular a correlação entre as relaxações vibracional e reorientacional, e, consequentemente, a possível deficiência da aproximação de produto para a função de correlação obtida do espectro Raman anisotrópico.

VI.6. Correlação entre relaxação vibracional e reorientacional.

Uma vez estudado em detalhes *dephasing* vibracional em CS_2, passamos a investigar a sua correlação com a relaxação reorientacional. Neste sentido, calculamos por dinâmica molecular a função de correlação rovibracional sem a aproximação de produto:

$$C_{vr}(t) = \langle \exp[i\int_0^t \Delta\omega_i(t')dt'].(3/2[\mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_i(0)]^2-1/2)\rangle \qquad \text{(VI.9)}.$$

A aproximação de produto $C_v(t).C_r(t)$ é obtida de $C_v(t)$ dada pela eq. (VI.2) e $C_r(t)$ pela eq. (II.9). As funções isoladas $C_v(t)$ foram mostradas na Fig. VI.5 para a aproximação anisotrópica, e as funções $C_r(t)$ são mostradas na Figura VI.12 (as funções reorientacionais para o caso do espectro infra-vermelho, $\langle \mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_i(0)\rangle$, eq. (II.10), foram mostradas na Fig. V.7).

Figura VI.13 mostra que há uma diferença pequena entre as funções $C_{vr}(t)$ e $C_v(t).C_r(t)$ obtidas por dinâmica molecular de CS_2. Esta diferença é similar à observada em simulações de CH_3CN [71] e também ao resultado do modelo estocástico proposto neste trabalho para o caso de CS_2 a 1 bar (ver Fig. IV.6). Westlund e Lynden-Bell [71] encontraram maior correlação rovibracional para o modo normal ν_2 de CH_3CN porque a sua função $C_v(t)$ decai em uma escala de tempo mais semelhante ao decaimento de $C_r(t)$, além da função $\chi(t)$ deste modo apresentar um comportamento de longo tempo mais pronunciado. De fato, o decaimento em escalas de tempo não tão diferentes das funções $C_v(t)$, $C_r(t)$ e $\chi(t)$, é mais evidente no presente caso de CS_2. Adicionalmente, a correlação rovibracional resultante da simulação é menos pronunciada do que o previsto pelo modelo estocástico

(Fig. IV.6). O modelo estocástico da seção IV talvez sobreestime a correlação entre $C_v(t)$ e $C_r(t)$ ao propor que cada colisão altere simultaneamente as variáveis estocásticas vibracional e reorientacional. Devemos lembrar que o conceito de colisão, inerente ao modelo estocástico, é inadequado para as simulações com um potencial de interação Lennard-Jones. Neste caso, há uma interação contínua entre as moléculas, isto é, em vez de "saltos" (*jumps*) das variáveis de interesse, há uma evolução contínua das mesmas. Portanto, consideramos muito satisfatória a comparação da correlação rovibracional como indicada pelo modelo estocástico e pelas simulações, já que se tratam de resultados semelhantes obtidos por métodos com características distintas.

A correlação rovibracional indicada pelas simulações poderia ser atribuída ao fato do potencial de acoplamento vibracional-rototranslacional ser anisotrópico, uma vez que, logo de partida (seção VI.2), o acoplamento vibração-rotação intramolecular não foi considerado. No entanto, o cálculo de *dephasing* pela aproximação Chesnoy-Weis isotrópica também revela uma pequena correlação rovibracional, como mostrado na Figura VI.14 para o caso a 1 bar. Isto é, mesmo com um potencial de acoplamento independente de orientações relativas, ainda se observa $C_{vr}(t) \neq C_v(t).C_r(t)$. Portanto, a correlação rovibracional indicada pelas simulações de CS_2 é consequência direta do terceiro mecanismo citado na seção III.3, ou seja, o fato dos movimentos vibracionais e rotacionais estarem ambos acoplados aos graus de liberdade translacionais.

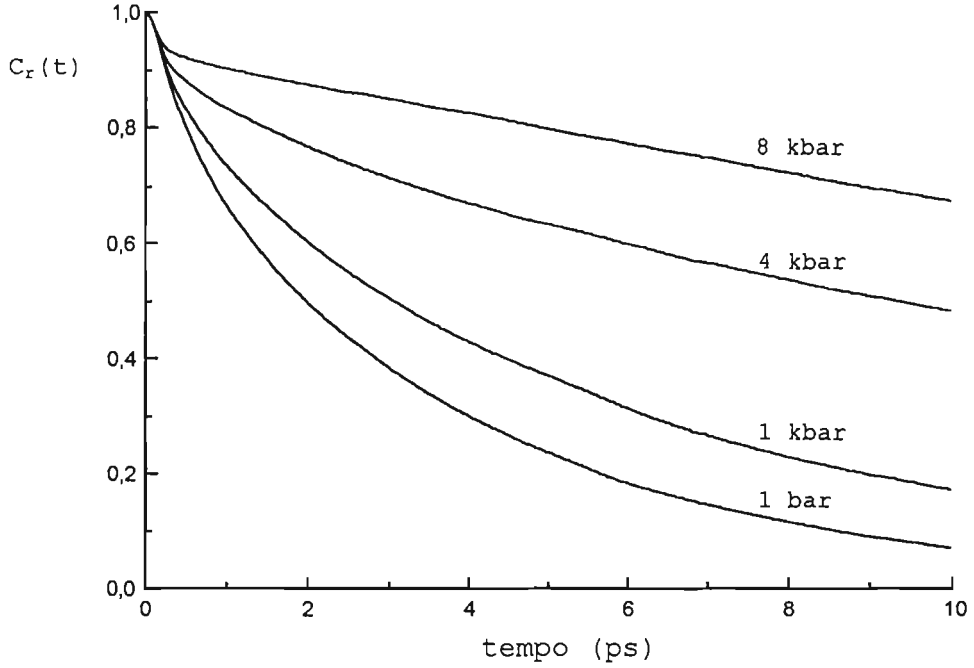
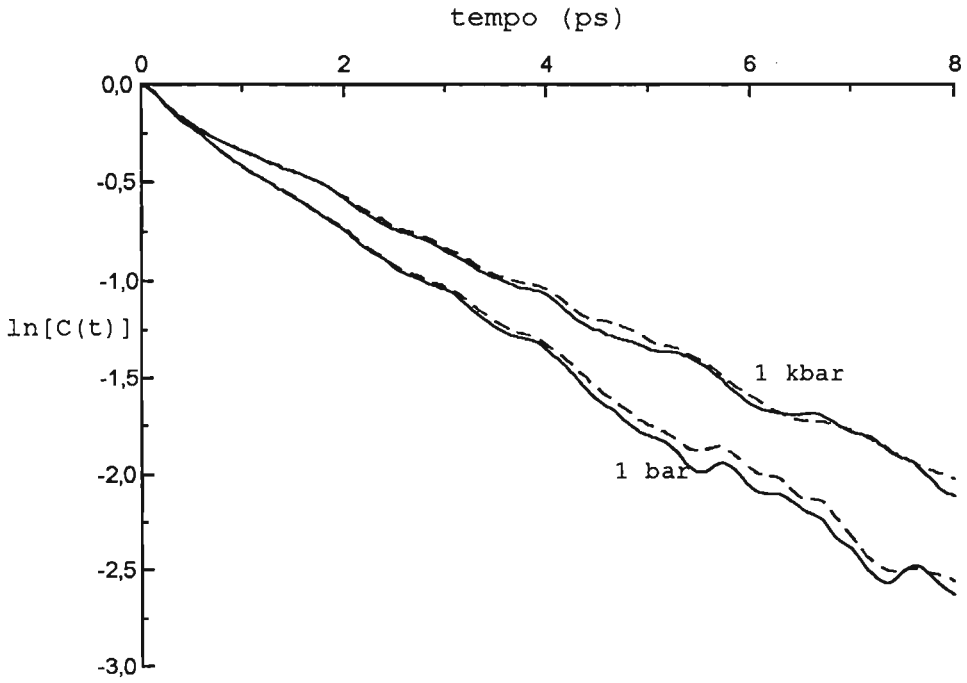


Figura VI.12. Funções de correlação reorientacional, $C_r(t)=\langle 3/2[\mathbf{u}_i(t).\mathbf{u}_i(0)]^2-1/2\rangle$, calculadas por dinâmica molecular de CS_2.



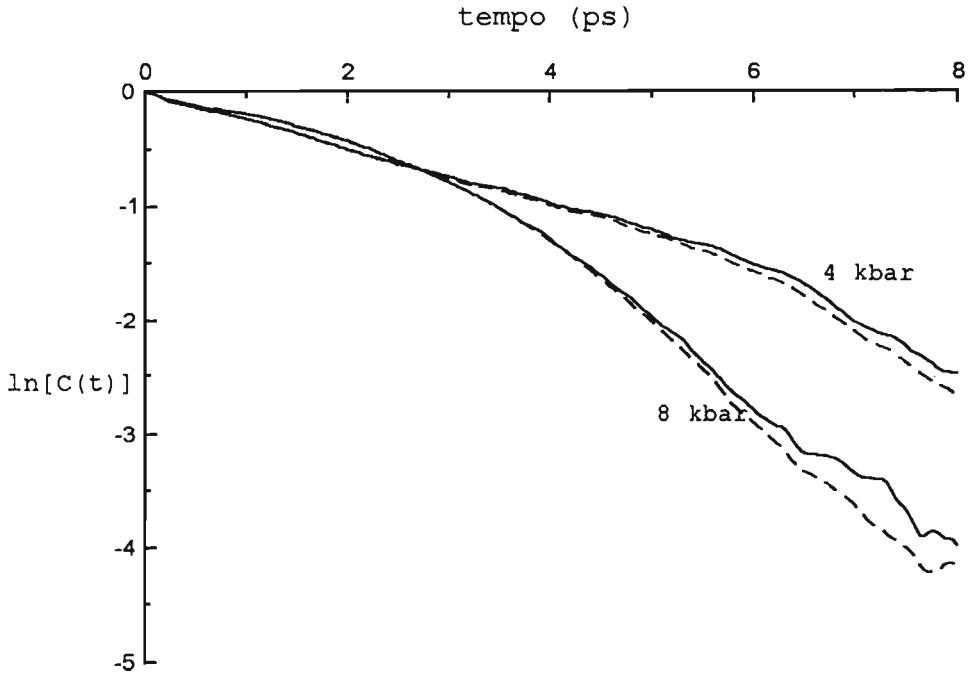


Figura VI.13. $C_{vr}(t)$, eq. (VI.9), (———), e a aproximação de produto $C_v(t).C_r(t)$ (------), calculadas por dinâmica molecular de CS_2 e pela aproximação de Chesnoy-Weis anisotrópica para o *dephasing* vibracional com os mesmos parâmetros da Fig. VI.5.

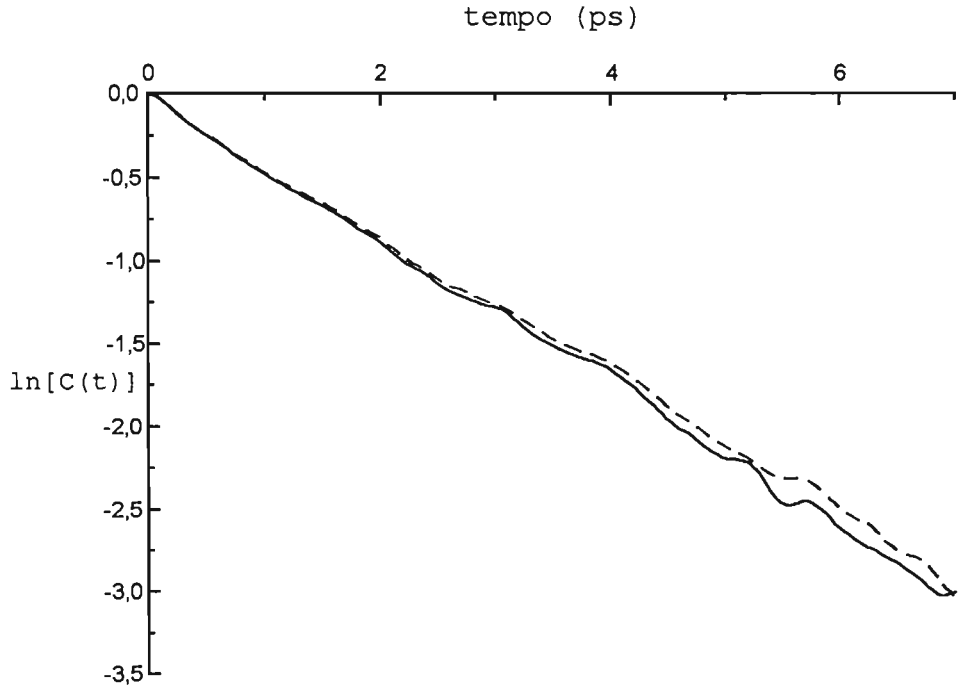


Figura VI.14. O mesmo que a Fig. VI.13, mas calculada pela aproximação de Chesnoy-Weis isotrópica para o caso a 1 bar e com os mesmos parâmetros da Fig. VI.3.

VI.7. Conclusões.

Vários resultados das simulações de *dephasing* vibracional em CS_2 podem ser generalizados para outros sistemas. Por exemplo, a dependência das médias $\langle\omega\rangle$ e $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle$ com a proporção das contribuições dos termos repulsivo e atrativo do potencial de acoplamento vibracional-rototranslacional. Particularmente importante para moléculas poliatômicas é o efeito da anisotropia deste potencial sobre a dinâmica de *dephasing*. Embora propriedades médias foram adequadamente calculadas com um potencial isotrópico, o cálculo simultâneo da função de correlação vibracional exigiu um potencial de acoplamento anisotrópico. Esta é uma evidência direta contra suposições de interações exclusivamente colineares em teorias de *dephasing* vibracional.

As simulações também indicaram que pode ser fortuita a concordância entre funções de correlação vibracional experimental e calculada pela fórmula de Kubo. No caso de CS_2, as simulações indicaram que uma das suposições desta expressão, ou seja, $\chi(t)$ exponencial, não é valida. A interpretação de tempos de relaxação de flutuação de frequência vibracional e sua dependência com temperatura e pressão depende tanto da extensão das forças de interação quanto da dinâmica rototranslacional do líquido. As simulações mostraram que a dinâmica de *dephasing* em CS_2 é melhor interpretada com conceitos de movimentos impedidos de moléculas dentro de gaiolas formadas pelas vizinhas. Talvez a aplicação ao problema de *dephasing* vibracional de tais modelos teóricos seja mais adequada do que modelos de colisões binárias ou hidrodinâmicos.

A falha da aproximação de produto para a função de correlação Raman anisotrópica revelada pelas simulações não é crítica, do ponto de vista da obtenção experimental da função de correlação reorientacional pura. A deficiência da aproximação de produto é mais evidente na região de longo tempo. No entanto, o fato de que um potencial de acoplamento isotrópico também resulte numa pequena falha da suposição, sugere que mesmo para modos totalmente simétricos de moléculas, por exemplo, tetraédricas, ou seja, um modo vibracional com simetria quase esférica, a correlação vibração-rotação pode ocorrer pelo acoplamento de ambos movimentos aos graus de liberdade translacionais. Portanto, como sugerido por Evans [10], simulações por dinâmica molecular revelam correlações complexas, muitas vezes inacessíveis experimentalmente, mas que implicam em teorias elaboradas para a descrição da dinâmica de líquidos moleculares. Um artigo apresentando as simulações descritas nesta seção foi submetido e aceito para publicação em *Journal of Molecular Liquids* [111].

VII. Modelo duplo-exponencial para a função memória vibracional.

VII.1. Introdução.

Nas seções anteriores, mostramos que a função de correlação de flutuação de frequência vibracional, $\chi(t)$, obtida por dinâmica molecular de dissulfeto de carbono, não é uma simples função exponencial (Fig. VI.6), ao contrário do que é explicitamente assumido na derivação da fórmula de Kubo para a função de correlação vibracional (eq. III.4). A função memória, K(t), foi introduzida neste trabalho no contexto de relaxação reorientacional (eq. III.10), mas também tem sido aplicada na literatura ao problema de *dephasing* vibracional em líquidos moleculares [112-114]. A função $\chi(t)$ *não* é a função memória associada à função de correlação vibracional, $C_v(t)$, embora sejam estreitamente relacionadas. De fato, Rothschild [40] mostrou que se $\chi(t)$ relaxa muito mais rapidamente do que $C_v(t)$, isto é, se os tempos de relaxação correspondentes satisfazem $\tau_c \ll \tau_v$, então, $\chi(t) \cong K(t)$.

Se uma forma analítica é assumida para a função memória, esta pode ser utilizada para se calcular a função de correlação vibracional. Normalmente, considera-se *a priori* uma forma exponencial para a função memória [115], embora Wilde [116,117] tenha considerado-a como um somatório de termos cossenos amortecidos. Cohen e Wilde [118] propuseram um esquema interativo para calcular $C_v(t)$ a partir de uma função inicial gaussiana para K(t). Nesta seção, propomos uma forma duplo-exponencial para K(t), a qual é justificada pelos resultados das simulações de dissulfeto de carbono. Em verdade, este modelo pode ser assumido para a função $\chi(t)$, mas, como mostraremos a seguir, a função $C_v(t)$ resultante não concorda com o

resultado da simulação para os casos de pressões elevadas. De fato, Fujita *et al.* [115] mostraram que a aproximação por função memória é mais geral do que o uso da função de flutuação de frequência, mas os autores consideraram K(t) *a priori* como uma simples exponencial, enquanto que neste trabalho a forma duplo-exponencial é suportada pelos resultados de dinâmica molecular.

VII.2. Teoria.

A fórmula de Kubo (eq. III.4) para a função de correlação vibracional é [34,40]:

$$C_v^K(t) = \exp\{-\langle\Delta\omega(0)^2\rangle.[\tau_c^2.(\exp(-t/\tau_c)-1) + \tau_c.t]\} \qquad \text{(VII.1)}.$$

Esta expressão é obtida a partir da eq. (III.3) e da suposição:

$$\chi^K(t) = \exp(-t/\tau_c) \qquad \text{(VII.2)}.$$

A contribuição em longo tempo das funções $\chi(t)$ obtidas neste trabalho (Fig. VI.6) sugere, no entanto, uma aproximação duplo-exponencial:

$$\chi^{d.e.}(t) = (1+c_s)^{-1}[\exp(-t/\tau_f) + c_s.\exp(-t/\tau_s)] \qquad \text{(VII.3)},$$

onde τ_f descreve a relaxação em tempo curto e c_s e τ_s a cauda de longo tempo. Introduzindo-se (VII.3) em (III.3), obtemos uma expressão análoga à fórmula de Kubo:

$$C_v^{d.e.}(t) = \exp\{-\langle\Delta\omega(0)^2\rangle.(1+c_s)^{-1}.[\tau_f^2.(\exp(-t/\tau_f)-1) + \tau_f.t]$$

$$+ c_s.[\tau_s^2.(\exp(-t/\tau_s)-1) + \tau_s.t]\} \qquad \text{(VII.4)}.$$

A partir da equação de Langevin generalizada (ver eq. III.10) pode-se relacionar a função memória com a correspondente função de correlação [18-20]. No contexto de relaxação vibracional, esta relação é dada por [112-118]:

$$dC_v(t)/dt = i\Omega C_v(t) - \int_0^t K(t').C_v(t-t')dt' \qquad \text{(VII.5)},$$

onde Ω é a frequência do oscilador pertubado. $C_v(t)$ pode ser obtida da equação acima desde que uma forma analítica seja assumida para a função memória. Neste sentido, é mais usual considerar a sua transformada de Laplace, $\mathbf{K}(s)$, onde $s=i\omega$, e calcular a forma de linha por [115]:

$$I(\omega) \propto Re[\mathbf{K}(s)]/\{[\omega+Im[\mathbf{K}(s)]]^2 + [Re[\mathbf{K}(s)]]^2\} \qquad \text{(VII.6)},$$

onde a frequência Ω, isto é, o centro da banda, foi considerado zero. A função $C_v(t)$ é obtida por uma transformada de Fourier numérica de (VII.6).

O modelo duplo-exponencial para a função memória proposto nesta seção consiste em considerar $K(t)$ de modo análogo à $\chi^{d.e.}(t)$, ou seja,

$$K^{d.e.}(t) = (1+c_s)^{-1}[\exp(-t/\tau_f) + c_s.\exp(-t/\tau_s)] \qquad \text{(VII.7)},$$

cuja transformada de Laplace é:

$$\mathbf{K}^{d.e.}(s) = (1+c_s)^{-1}.[(s + \tau_f^{-1})^{-1} + c_s.(s + \tau_s^{-1})^{-1}] \qquad \text{(VII.8)}.$$

Portanto, $C_v(t)$ é calculada pela substituição de (VII.8) em (VII.6) e por uma transformada de Fourier desta. Na próxima seção, comparamos os resultados obtidos por dinâmica molecular de CS_2 com os cálculos por meio da expressão (VII.4) para $C_v^{d.e.}(t)$ e pela aproximação da função memória (VII.8).

VII.3. Aplicação do modelo aos resultados das simulações de CS_2.

Figura VII.1 msotra as funções $\chi(t)$ obtidas por dinâmica molecular para os casos de CS_2 a 1 bar, 1 kbar e 4 kbar (como na Fig. VI.6), e modeladas como uma função duplo-exponencial $\chi^{d.e.}(t)$ (eq. VII.3). Os parâmetros ajustáveis ótimos para $\chi^{d.e.}(t)$ são dados na Tabela VII.1. O decaimento em curto tempo é reproduzido com τ_f = 0,15 ps para todos os casos, enquanto que τ_s aumenta com a densidade, uma vez que a dinâmica rototranslacional torna-se mais impedida.

O modelo $\chi^{d.e.}(t)$ resulta na função $C_v^{d.e.}(t)$ (eq. VII.4), a qual concorda com o resultado da simulação a 1 bar , mas não com os casos em pressões elevadas. Isto é mostrado na Figura VII.2 para os casos a 1 bar e 4 kbar. A deficiência da eq. (VII.4) é ainda mais evidente se consideramos o cálculo de $C_v(t)$ por dinâmica molecular de CS_2 com outros potenciais de acoplamento, de tal modo que $C_v(t)$ decaia rapidamente e passe por valores negativos. Evidentemente, a aproximação $C_v^{d.e.}(t)$ não admite valores negativos, o que é possível se utilizamos a aproximação *via* função memória. Adicionalmente, a falha de $C_v^{d.e.}(t)$ para o caso a 4 kbar não é devido a falha da aproximação duplo-exponencial para $\chi(t)$, porque $\chi^{d.e.}(t)$ é igualmente satisfatório para todos os casos (Fig. VII.1). Portanto, atribuímos isto à própria eq. (III.3), a qual é o resultado de uma expansão da eq. (III.2) [18,34]. Justamente por isso que é mais geral o modelo duplo-exponencial para a função memória [115], o qual independe da aproximação envolvida em (III.3).

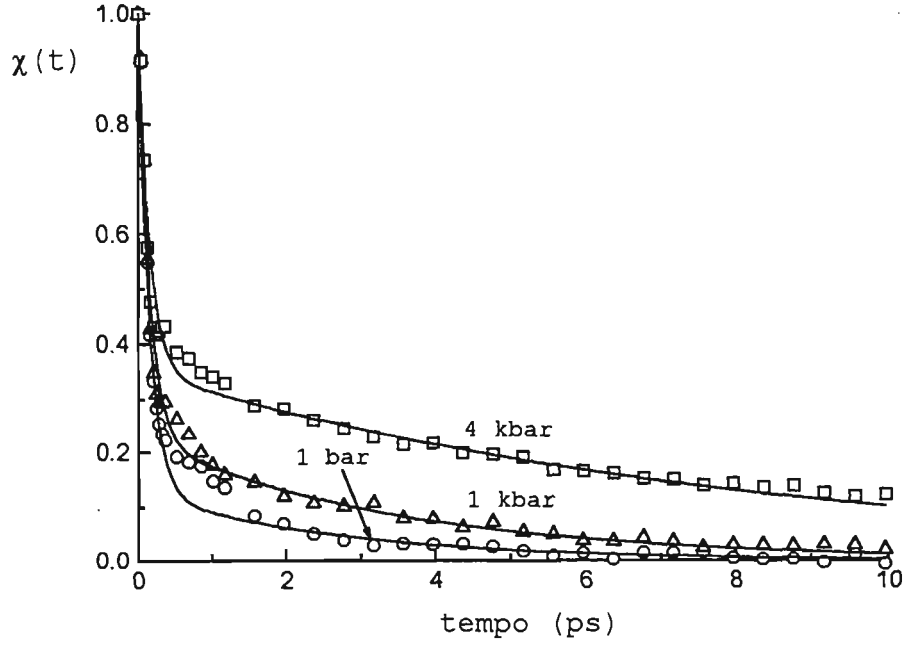


Figura VII.1. $\chi(t)$ calculada por dinâmica molecular de CS_2 como na Fig. VI.6 (símbolos), e o modelo duplo-exponencial $\chi^{d.e.}(t)$ (eq. VII.3) (linha contínua), com os parâmetros da Tabela VII.1.

Tabela VII.1. Parâmetros de $\chi^{d.e.}(t)$ (eq. VII.3) e $K^{d.e.}(t)$ (eq. VII.7). Em todos os casos τ_f = 0,15 ps. $\langle\Delta\omega(0)^2\rangle$ (ps^{-2}) calculado por dinâmica molecular.

		τ_s (ps)	c_s	$\langle\Delta\omega(0)^2\rangle$
1 bar	$\chi(t)$	2,70	0,15	0,19
	K(t)	2,70	0,15	
1 kbar	$\chi(t)$	3,50	0,30	0,25
	K(t)	1,80	0,30	
4 kbar	$\chi(t)$	8,00	0,55	0,41
	K(t)	0,85	1,50	

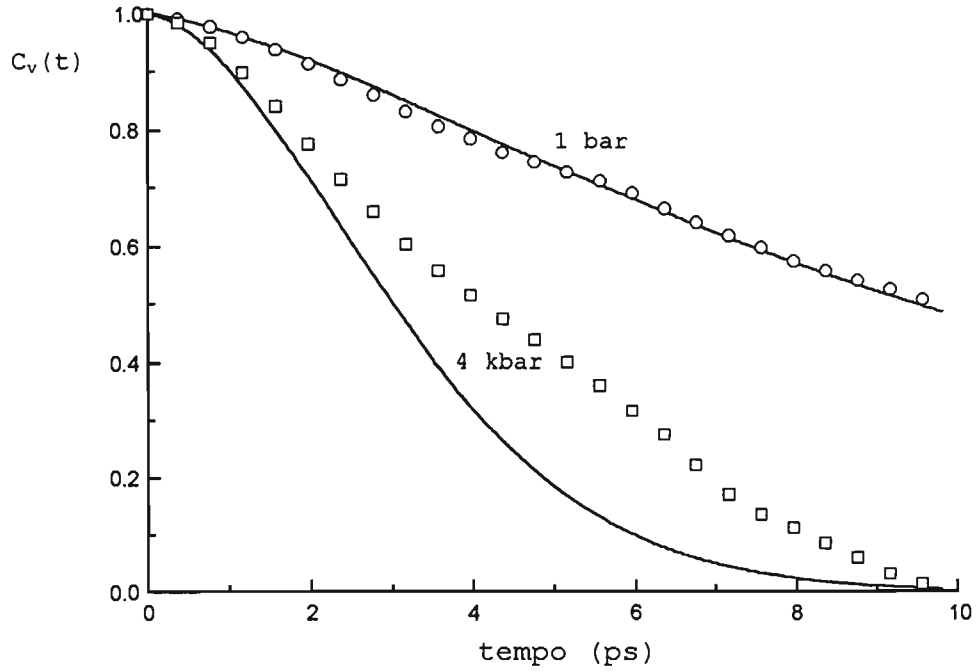


Figura VII.2. $C_v(t)$ calculada por dinâmica molecular de CS_2 como na Fig. VI.5 (símbolos), e a aproximação $C_v^{d.e.}(t)$ (eq. VII.4) (linha contínua), com os parâmetros da Tabela VII.1.

Figura VII.3 mostra a aplicação do modelo duplo-exponencial da função memória (eqs. VII.8 e VII.6), cujos parâmetros otimizados são dados na Tabela VII.1. O parâmetro τ_f para $K^{d.e.}(t)$ foi considerado o mesmo de $\chi^{d.e.}(t)$, enquanto que c_s e τ_s foram ajustados para reproduzir os resultados das simulações. De acordo com a Tabela VII.1, $K^{d.e.}(t)$ e $\chi^{d.e.}(t)$ são iguais para o caso a 1 bar, mas diferem em pressões maiores.

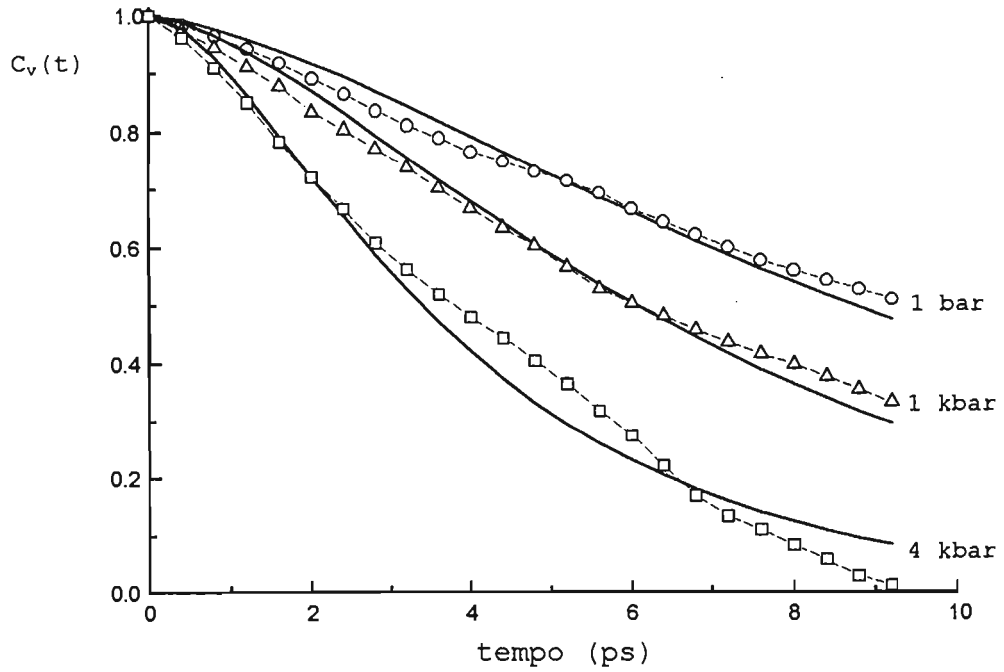
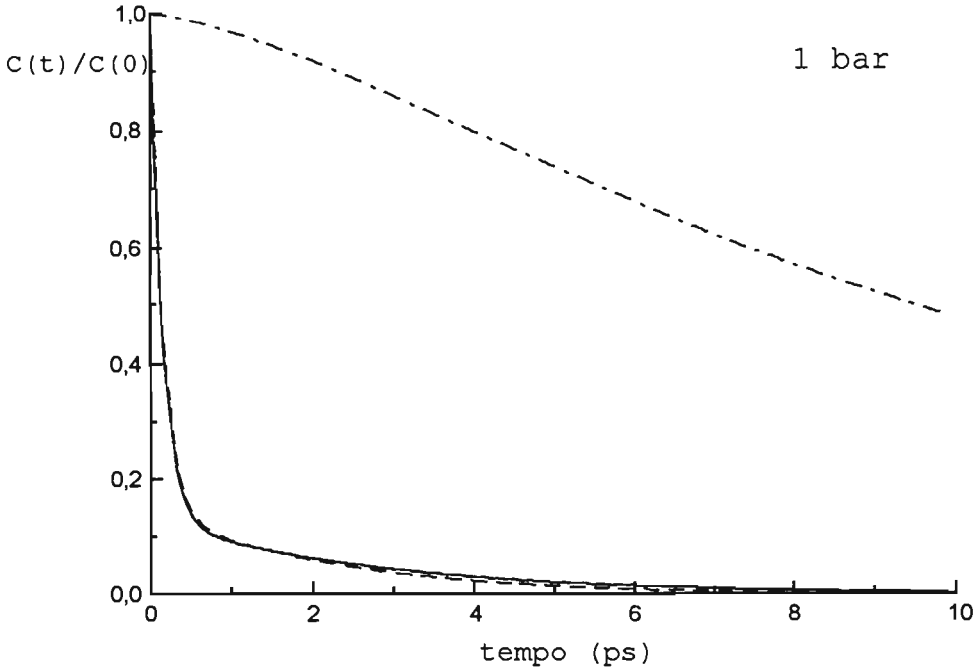


Figura VII.3. $C_v(t)$ calculada por dinâmica molecular de CS_2 como na Fig. VI.5 (símbolos), e calculada pelo modelo duplo-exponencial para a função memória (eqs. VII.8 e VII.6) (linha contínua), com os parâmetros da Tabela VII.1.

A origem desta diferença é mostrada na Figura VII.4, a qual contém $\chi^{d.e.}(t)$ e a resultante $C_v^{d.e.}(t)$ para os casos 1 bar e 4 kbar. É mostrada também a função memória obtida a partir de $C_v^{d.e.}(t)$ pela resolução numérica da equação de Langevin (eq. VII.5). Em outras palavras, um esquema $\chi(t) \rightarrow C_v(t) \rightarrow K(t)$ [116], usando eqs. (VII.3), (VII.4) e (VII.5), é usado para comparar $\chi(t)$ e $K(t)$. (De fato, os parâmetros ajustáveis no modelo $K^{d.e.}(t)$ foram otimizados a partir dos valores obtidos primeiramente pelo ajuste de uma função duplo-exponencial à função memória resultante desse esquema). A resolução numérica da eq. (VII.5) foi efetuada com o algoritmo dado na ref. 119. Quanto maior a diferença entre os

decaimentos de $\chi(t)$ e $C_v(t)$, mais semelhantes são $\chi(t)$ e $K(t)$. Em outras palavras, se o tempo de correlação vibracional é muito maior que o tempo de correlação da flutuação de frequência vibracional ($\tau_v >> \tau_c$), então $\chi(t) \cong K(t)$, como também mostrado por Rothschild [40] para o modelo exponencial simples. Fig. VII.4 mostra também que se pressões ainda mais elevadas forem consideradas, o modelo duplo-exponencial para $K(t)$ não será mais adequado, pois esta adquire valores negativos. (De fato, isto foi verificado para a simulação de CS_2 a 8 kbar.)

Portanto, se $C_v(t)$ decai lentamente, o modelo duplo-exponencial é adequado para $\chi^{d.e.}(t)$ e $K^{d.e.}(t)$, enquanto que, se $\chi(t)$ apresenta uma cauda de longo tempo, o decaimento em tempos similares de $\chi(t)$ e $C_v(t)$ resulta em uma diferença significativa entre $\chi^{d.e.}(t)$ e $K^{d.e.}(t)$. Por definição, a função memória deve continuar decaindo mais rapidamente do que $C_v(t)$, implicando que os parâmetros c_s e τ_s são diferentes para $\chi^{d.e.}(t)$ e $K^{d.e.}(t)$. O aumento do parâmetro τ_s em $\chi^{d.e.}(t)$ com aumento da densidade é facilmente interpretado pelo impedimento da dinâmica do líquido. Este parâmetro apresenta a tendência oposta em $K^{d.e.}(t)$, de tal modo que se mantenha a separação de escala de tempo entre a função memória e a correspondente função de correlação. No entanto, o aumento com a densidade do parâmetro c_s em $K^{d.e.}(t)$ mantém a interpretação de maior contribuição do termo de decaimento lento conforme a dinâmica rototranslacional em CS_2 torna-se mais impedida.



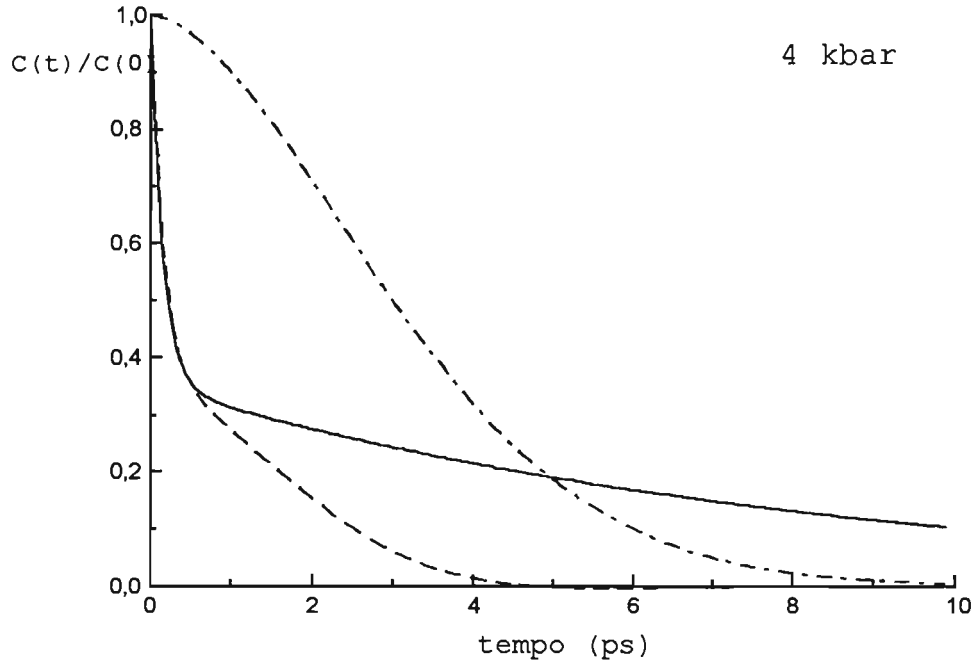


Figura VII.4. $\chi^{d.e.}(t)$ (eq. VII.3) (———), $C_v^{d.e.}(t)$ (eq. VII.4) (— - —), e a resultante K(t) calculada pela eq. de Langevin (eq. VII.5) (------). Os parâmetros de $\chi^{d.e.}(t)$ para os casos de CS_2 a 1 bar e 4 kbar são dados na Tabela VII.1.

VII.4. Conclusões.

Simulações por dinâmica molecular indicam que não é válida a suposição de uma forma exponencial para a função de correlação de flutuação de frequência vibracional de CS_2, e, consequentemente, invalida a chamada fórmula de Kubo para a função de correlação vibracional. Observa-se um decaimento rápido em tempo curto, praticamente independente da densidade, seguido por um decaimento lento, o qual é consequência da dinâmica relativamente impedida de CS_2. Uma vez que a função de correlação de flutuação de frequência, $\chi(t)$, é estreitamente relacionada à função memória, $K(t)$, o modelo duplo-exponencial pode ser suposto também para $K(t)$. O modelo para $K(t)$ é mais satisfatório para o cálculo de função de correlação vibracional, tanto para decaimento lento de $C_v(t)$, onde $K(t)$ é aproximadamente igual à $\chi(t)$, quanto para decaimento rápido de $C_v(t)$. Portanto, a forma analítica da função memória, a qual é normalmente assumida *a priori*, foi aqui sugerida por dinâmica molecular. Conhecendo-se a função memória, pode-se calcular a função de correlação vibracional a partir da equação de Langevin generalizada, sem precisar calcular $C_v(t)$ diretamente das simulações, já que esta demanda tempo de computação bem maior do que o cálculo da função de correlação de flutuação de frequência. Um artigo propondo o modelo apresentado nesta seção e as conclusões obtidas foi submetido e aceito para publicação em *Journal of Molecular Structure* [120].

Referências.

1. G. Herzberg, *"Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules"*, Van Nostrand, New York, 1945.

2. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *"Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra"*, Dover, New York, 1955.

3. L. A. Woodward, *"Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy"*, Clarendon, Oxford, 1972.

4. R. Loudon, *"The Quantum Theory of Light"*, Clarendon, Oxford, 1983.

5. M. Perrot, P. V. Huong, J. Lascombe, *J. Chimie Phys.* **68**, 614 (1971).

6. M. Scotto, *J. Chem. Phys.* **49**, 5362 (1968).

7. S. Bratos, E. Marechal, *Phys. Rev.* A **4**, 1078 (1971).

8. L. A. Nafie, W. L. Peticolas, *J. Chem. Phys.* **57**, 3145, (1972).

9. P. M. Allen, D. J. Tildesley, *"Computer Simulation of Liquids"*, Clarendon, Oxford, 1987.

10. M. W. Evans, *Adv. Chem. Phys.* **LXXX1**, 361 (1992).

11. A. K. Sood, S. Dattagupta, *Pramãna* **17**, 315 (1981).

12. S. Dattagupta, A. K. Sood, *Pramãna* **13**, 423 (1979).

13. S.Ikawa, E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **85**, 2538 (1986).

14. S.Ikawa, E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **86**, 1836 (1987).

15. S.Ikawa, E. Whalley, *J. Phys. Chem.* **94**, 7834 (1990).

16. D. J. Tildesley, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **42**, 1137 (1981).

17. D. J. Tildesley, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **48**, 129 (1983).

18. C. H. Wang, *"Spectroscopy of Condensed Media"*, Academic Press, London, 1985.

19. D. A. McQuarrie, *"Statistical Mechanics"*, Harper & Row, New York, 1976.

20. J. P. Hansen, I. R. McDonald, *"Theory of Simple Liquids"*, Academic Press, London, 1986.

21. F. J. Bartoli, T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* **56**, 404 (1972); 56, 413 (1972).

22. S. O. Williams, D. G. Imre, *J. Phys. Chem.* **92**, 3363 (1988).

23. M. C.C. Ribeiro, "Cálculo de perfis de excitação Raman pelo método de transformada", *Dissertação de Mestrado*, USP, 1992.

24. S.-Y. Lee, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65**, 1703 (1992).

25. P.A. Madden, H. Wennerstrom, *Mol. Phys.* **31**, 1103 (1976).

26. M. R. Battaglia, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **36**,1601 (1978).

27. J. Yarwood, R. Arndt, G. Döge, *Chem. Phys.* **25**, 387 (1977).

28. J. Schroeder, V. H. Schiemann, P. T. Sharko, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **66**, 3215 (1977).

29. R. B. Wright, M. Schwartz, C. H. Wang, *J. Chem. Phys.* **58**, 5125 (1973).

30. D. R. Jones, H. C. Andersen, R. Pecora, *Chem. Phys.* **9**, 339 (1975).

31. B.Keller, F.Kneubühl, *Helv. Phys. Acta* **45**, 1127 (1972).

32. H. W. Kroto, J. J. C. Teixeira-Dias, *Spectrochim. Acta* A **28**, 1497 (1972).

33. H. S. Goldberg, P. S. Pershan, *J. Chem. Phys.* **58**, 3816 (1973).

34. D. W. Oxtoby, *Adv. Chem. Phys.* **40**, 1 (1979).

35.a. D. W. Oxtoby, *Adv. Chem. Phys.* **47**, 487 (1981).

35.b. A. Morresi, L. Mariani, M. R. Distefano, M. G. Giorgini, *J. Raman Spectrosc.* **26**, 179 (1995).

36. V. M. S. Gil, C. F. G. Geraldes, *"Ressonância Magnética Nuclear"*, Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

37. J. Yarwood, *Ann. Rep. Prog. Chem.* C **87**, 75 (1990).

38. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1100 (1962).

39. R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *"Stastistical Physics II"*, Springer-Verlag, 2ª ed., Berlim, 1991.

40. W. G. Rothschild, *J. Chem. Phys.* **65**, 455 (1976).

41. W. G. Rothschild, *J. Mol. Struct.* **217**, 181 (1990).

42. D. W. Oxtoby, D. Levesque, J.-J. Weis, *J. Chem. Phys.* **68**, 5528 (1978).

43. S. F. Fischer, A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 6 (1975).

44. D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. 70, 2605 (1979).

45. H. Metiu, D. W. Oxtoby, K. F. Freed, *Phys. Rev.* A **15**, 361 (1977).

46. D. J. Diestler, J. Manz, *Mol. Phys.* **33**, 227 (1977).

47. B. P. Hills, *Mol. Phys.* **35**, 1471 (1978).

48. G. Moser, A. Asenbaum, J. Barton, G. Döge, *J. Chem. Phys.* **102**, 1173 (1995).

49. K. S. Schweizer, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **76**, 2296 (1982).

50. R. N. Zare, *"Angular Momentum"*, John Wiley, New York, 1988.

51. P. A. Madden, em *"École D'ete de Physique Théorique - Les Houches 1989"*, eds.: J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, Part II, Elsevier, Amsterdam, 1991.

52. J. N. Kushick, *J. Chem. Phys.* **67**, 2068 (1977).

53. R. M. Lynden-Bell, W. A. Steele, *J. Phys. Chem.* **88**, 6514 (1984).

54. R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **44**, 1830 (1966).

55. S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).

56. K. Lindenberg, R. I. Cukier, *J. Chem. Phys.* **62**, 3271 (1975).

57. W. Steele, *Adv. Chem. Phys.* **34**, 1 (1976).

58. A. M. Amorim da Costa, M. A. Norman, J. H. R. Clarke, *Mol. Phys.* **29**, 191 (1975).

59. J. DeZwaan, D. W. Hess, C. S. Johnson Jr., *J. Chem. Phys.* **63**, 422 (1975).

60. W. G. Rothschild, R. M. Cavagnat, P. Maraval, *J. Chem. Phys.* **99**, 8922 (1993).

61. S. A. Kirillov, *J. Mol. Liq.* **45**, 7 (1990).

62. C. Breuillard, C. Dreyfus, Y. Guissani, *Mol. Phys.* **59**, 985 (1986).

63. C. Dreyfus, C. Breuillard, Y. Guissani, *Mol. Phys.* **62**, 1275 (1987).

64. D. Levesque, J.-J. Weis, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **79**, 917 (1983).

65. S. Bratos, J. P. Chestier, *Phys. Rev.* A **9**, 2136 (1974).

66. G. Tarjus, S. Bratos, *Mol. Phys.* **51**, 793 (1984).

67. G. Tarjus, S. Bratos, *Phys. Rev.* A **30**, 1087 (1984); A **34**, 4202 (1986).

68. P. C. M. van Woerkom, J. De Bleyser, M. De Zwart, J. C. Leyte, *Chem. Phys.* **4**, 236 (1974).

69. B. P. Hills, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **35**, 807 (1978).

70. R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **36**, 1529 (1978).

71. P.-O. Westlund, R. M. Lynden-Bell, *Chem. Phys. Lett.* **154**, 67 (1989).

72. S. Dattagupta, *"Relaxation Phenomena in Condensed Matter Physics"*, Academic Press, Orlando, 1987.

73. M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "Stochastic Model for Correlation Functions from Anisotropic Raman Line Shapes", *J. Raman Spectrosc.*, no prelo.

74. S. K. Deb, A. K. Sood, *Pramãna* **28**, 367 (1987).

75. S. Dattagupta, *Pramãna* **9**, 203 (1977).

76. F Strehle, TH. Dorfmüller, *Mol. Phys.* **80**, 449 (1993).

77. M. Schwartz, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 127 (1980).

78. G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, *"Intermolecular Forces. Their Origin and Determination"*, Claredon, Oxford, 1987.

79. D. Fincham, D. M. Heyes, *Adv. Chem. Phys.* **63**, 493 (1985).

80. H. J. Bohm, C. Meissner, R. Ahlrichs, *Mol. Phys.* **53**, 651 (1984).

81. S.-B. Zhu, J. Lee, G. W. Robinson, *Mol. Phys.* **65**, 65 (1988).

82. U. Mittag, J. Samios, TH. Dorfmüller, *Mol. Phys.* **66**, 51 (1989); 81, 1143 (1993).

83. P.A. Madden, D.J.Tildesley, *Mol.Phys.* **49**,193 (1983).

84. P.A. Madden, D.J.Tildesley, *Mol.Phys.* **55**,969 (1985).

85. TH. Dorfmüller, J. S. Samios, *Mol. Phys.* **53**, 1167 (1984).

86. H. Stassen, TH. Dorfmüller, *J. Chem. Phys.* **100**, 6318 (1994).

87. B. Kohler, K. A. Nelson, *J. Phys. Chem.* **96**, 6532 (1992).

88. *"International Critical Tables"*, vol. III; ed. E. W. Washburn, p. 40, McGraw-Hill, New York (1928).

89. J. Barojas, D. Levesque, B. Quentrec, *Phys. Rev.* A **7**, 1092 (1973).

90. B. Quentrec, C. Brot, *Phys. Rev.* A **12**, 272 (1975).

91. K. Singer, A. Taylor, J. V. L. Singer, *Mol. Phys.* **33**, 1757 (1977); **37**, 1239 (1979).

92. D. Levesque, J.-J. Weis, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **72**, 2744 (1980).

93. P.-O. Westlund, R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **60**, 1189 (1987).

94. R. M. Lynden-Bell, P.-O. Westlund, *Mol. Phys.* **61**, 1541 (1987).

95. D. Levesque, J.-J. Weis, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **79**, 917 (1983).

96. A. Laaksonen, P.-O. Westlund, *Mol. Phys.* **73**, 663 (1991).

97. J. P. M. Postma, H. J. C. Berendsen, T. P. Straatsma, *J. Physique* **C7**, 31 (1984).

98. L. Gamäe, J. Tegenfeldt, J. Lindgren, K. Hermansson, *Chem. Phys. Lett.* **195**, 97 (1992).

99. J.Chesnoy, J.-J.Weis, *J. Chem. Phys.* **84**,5378 (1986).

100. B.P. Hills, P.A. Madden, *Mol. Phys.* **35**, 807 (1978).

101. D. W. Miller, S. A. Adelman. *Int. Rev. Phys. Chem.* **13**, 359 (1994).

102. D. J. Diestler, *Chem. Phys.* **7**, 349 (1975).

103. A. Miklavc, S. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* **44**, 209 (1976).

104. T. I. Cox, M. R. Battaglia, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **38**, 1539 (1979).

105. B. Hegemann, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **79**, 4683 (1983).

106. R. Ouillon, C. Breuillard, *Mol. Phys.* **44**, 381 (1981).

107. G. J. Moro, P. L. Nordio, M. Noro, A. Polimeno, *J. Chem. Phys.* **101**, 693 (1994).

108. J. E. Variyar, D. Kivelson, R. M. Lynden-Bell, *J. Chem. Phys.* **97**, 8549 (1992).

109. A.Polimeno, M.Noro, *J. Chem. Phys.* **101**, 703 (1994); **102**, 8094 (1995).

110. R. M. Lynden-Bell, D. J. C. Hutchinson, M. J. Doyle, *Mol. Phys.* **58**, 307 (1986).

111. M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "Computer simulation of vibrational dephasing in carbon disulfide", *J. Mol. Liq.*, no prelo.

112. C. H. Wang, *Mol. Phys.* **33**, 207 (1977).

113. D. C. Knaus, *Mol. Phys.* **36**, 413 (1978).

114. B. J. Berne, J. P. Boon, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **45**, 1086 (1966).

115. T. Fukuda, K. Fukushi, M. Kimura, K. Fujita, *J. Raman Spec.* **16**, 377 (1985).

116. R. E. Wilde, *Mol. Phys.* **57**, 675 (1986).

117. R. E. Wilde, J. Yarwood, *J. Raman Spec.* **19**, 289 (1988).

118. S. S. Cohen, R. E. Wilde, *J. Chem. Phys.* **68**, 1138 (1978).

119. R. D. Mountain, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **78A**, 413 (1974).

120. M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "A double-exponential model for the memory function of vibrational dephasing as suggested by molecular dynamics of carbon disulfide", *J. Mol. Struct.*, no prelo.

CURRICULUM VITAE

MAURO CARLOS COSTA RIBEIRO.

Natural de: Santos.
Data de nascimento: 17/12/1966.

Formação.

- Técnico em Química.
  Colégio do Carmo, Santos, SP, 1981-1984.

- Bacharelado em Química.
  UNICEB - Universidade Santa Cecília dos Bandeirantes, Santos, SP, 1986-1989.

- Mestrado em Físico-Química.
  Universidade de São Paulo, SP, 1990-1992.

Bolsista: FAPESP.

Publicações.

1. W. J. Barreto, M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "The nature of the electronic transitions in some metal dithiolenes as revealed by resonance Raman spectroscopy and transform method", *J. Mol. Struct.* **269**, 75 (1992).

2. M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "Espectro eletrônico de absorção e perfil de excitação Raman. Duas faces de uma mesma questão" *Química Nova* **15**, 317 (1992); **16**, 113 (1993).

3. M. C. C. Ribeiro, W. J. Barreto, M. L. A. Temperini, P. S. Santos, "Raman excitation profiles for titanium tetraiodide: a consistent analysis based on the transform method", *J. Phys. Chem.* **97**, 12153 (1993).

4. M. C. C. Ribeiro, L. F. C. de Oliveira, V. R. L. Constantino, H. E. Toma, P. S. Santos, "Use of the transform method in the interpretation of the Raman excitation profiles of a bichromophoric system", *J. Raman Spectrosc.*. **24**, 431 (1993).

5. M. C. C. Ribeiro, W. J. Barreto, P. S. Santos, "Raman excitation profiles of metal-dithiolenes: a comparison between the transform method and time-dependent theory", *J. Raman Spectrosc.* **25**, 923 (1994).

6. M. T. S. de Mello, M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "Resonance Raman spectroscopy of bis(isomaleonitriledithiolato) nickelate (II) as a probe to the chromophore extension", *J. Raman Spectrosc.* **25**, 173 (1994).

7. M. T. S. de Mello, M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "Resonance Raman spectroscopy of benzenedithiolate complexes: evidences of extensive delocalization of the chromophore", *J. Mol. Struct.*, no prelo.

8. M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "Stochastic model for correlation functions from anisotropic Raman line shapes", *J. Raman Spectrosc.*, no prelo.

9. M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "A double-exponential model for the memory function of vibrational dephasing as suggested by molecular dynamics of carbon disulfide", *J. Mol. Struct.*, no prelo.

10. M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "Computer simulation of vibrational dephasing in carbon disulfide", *J. Mol. Liquids*, no prelo.

11. J. C. Rubim, P. Corio, M. C. C. Ribeiro, M. Matz, "The contribution of resonance Raman scattering to the surface-enhanced Raman effect on electrode surfaces. A description using the time dependent formalism", *J. Phys. Chem.*, no prelo.