

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**SISTEMAS VÍTREOS COM BAIXO PONTO DE FUSÃO A
PARTIR DE ACETATOS DE LÍCIO E SÓDIO: SIMULAÇÃO
ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE FORMAÇÃO DE
COMPOSTOS DE INCLUSÃO**

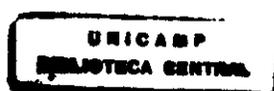
Ledjane Silva Barreto

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

21- Set - 2000

200101767



O meu nome é Severino,
 não tenho outro de pia.

(...)

como há muitos Severinos
 com mães chamadas Maria,
 fiquei sendo o da Maria do finado Zacarias.

Mas isso ainda diz pouco:

(...)

Como então dizer quem fala ora a Vossas Senhorias?

Vejamos: é o Severino da Maria do Zacarias,

(...)

Somos muitos Severinos iguais em tudo na vida:
 na mesma cabeça grande que a custo é que se equilibra,
 no mesmo ventre crescido
 sobre as mesmas pernas finas,
 e iguais também porque o sangue que usamos tem pouca tinta.

(...)

Somos muitos Severinos iguais em tudo e na sina:

A de abrandar estas pedras suando-se muito em cima,

a de tentar despertar

terra sempre mais extinta,

a de querer arrancar

algum roçado da cinza.

Mas, para que me conheçam

melhor Vossas Senhorias

e melhor possam seguir minha vida,

passo a ser o Severino

que em vossa presença emigra.

(Morte e vida Severina, João Cabral de Melo Neto, 1954)

A minha família, amigos e companheiros de emigração

*"I salute you and I say I am not displeased I am not pleased,
 I am not pleased I am not displeased"*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves por ter disponibilizado seu laboratório, seus conhecimentos e orientações para o desenvolvimento deste trabalho. E especialmente pelo apoio nos momentos difíceis.
- A Alexilda, Iara, Carla, Célia, Odair, Ricardo, Angela, Ralpho, Marcela, Italo, Pedro, Paulo, Tereza, Artur pelos bons momentos de aprendizagem, crescimento, e descontração que passamos juntos.
- A Steve, Helen, Mara, Harry, Kath, Angela, Carl, Olivier, Sooz, Helen, Celine, David, Steph, Anne, Bill, Maisa, José Luis, Luzia, Ana, Chitra, Dia, Iona, Tina, Clair, Zhaina, Tassanee e a todos os demais amigos de Keele que fizeram o ano de 1999 especial.
- A Família Mizosoe pela atenção e amizade sincera;
- A Família Nourani por todos os bons momentos de descontração, alegria e aprendizagem que tivemos juntos;
- Aos técnicos do IQ/UNICAMP sejam dos laboratórios, biblioteca, vidraria, CPG, limpeza, enfim a todos e a cada um de vocês que com o seu trabalho contribuíram para a construção desta tese;
- A Profª. Djalma Andrade e ao Prof. Mario Ernesto Giroldo pelo apoio e companheirismo.
- Aos Professores do DQI da Universidade Federal de Sergipe por permitirem meu afastamento para realização do Doutorado;
- A CAPES/PICDT/PDEE pela concessão da bolsa.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

- Ao Dr. Robert A. Jackson da Universidade de Keele (UK) por colocar a nossa disposição seu laboratório, seus conhecimentos e orientações para o desenvolvimento dos estudos de simulação computacional;
- A Dra. Katherine Mort e ao Sr. Stephen S. Ivins por todos os conhecimentos e apoio imprescindível para o sucesso do nosso trabalho;

RESUMO

Vidros de caboxilatos metálicos são preparados desde 1960. Tais vidros podem ser preparados em temperaturas entre 100 - 300°C. Apresentam uma faixa de transparência óptica entre 240-1400 nm, caráter iônico-covalente dependente do íon metálico e tamanho da cadeia orgânica. Devido as suas propriedades ópticas e baixas temperaturas de fusão, podem ser usados na preparação de materiais fotocromicos, electrocromicos e óptica não linear pela incorporação de moléculas orgânicas com propriedades ópticas especiais.

Nesta Tese foram usadas técnicas de ressonância magnética nuclear, infravermelho, Raman, UV-vis e fluorescência e simulações computacionais para o estudo das propriedades estruturais e solventes de vidros de acetatos de lítio e sódio. Devido as suas propriedades ópticas os compostos C₆₀ (fulereno), RG6 (rodamina 6G) e DR1 (*disperse red 1*) foram incorporados aos vidros, sendo os materiais resultantes caracterizados por UV-Vis, emissão de fluorescência e espectroscopia vibracional.

Os resultados das simulações computacionais permitiram propor um modelo estrutural para o acetato de lítio na fase cristalina, líquida e vítrea. Dados calculados de pontos de fusão, entalpia, coeficientes de difusão e parâmetros estruturais estão em boa concordância com resultados experimentais. Revelaram ainda, a presença de volumes livres na estrutura dos vidros. O modelo para o acetato de lítio vítreo está sendo estendido para os vidros compostos com acetato de sódio.

Os resultados experimentais permitiram observar a presença de ligações em ponte do tipo Na-COO-(Li, Na). Estudos de cristalização mostraram que o processo de cristalização dos vidros é controlado por difusão e taxa de nucleação decrescente. Os estudos de espectroscopia UV-Vis e dados de polaridade calculados com a escala de solventes E_T(30), mostraram que os vidros possuem regiões de baixa polaridade local. As modificações espectroscópicas mais importantes são causadas por interações não específicas soluto-solvente. Livres ou formando agregados as moléculas ocupam o volume livre presente na estrutura do vidro. As principais interações soluto-solvente devem ser do tipo van der Waals através dos grupos metila dos acetatos e as moléculas do soluto.

ABSTRACT

Metal carboxylates glasses have been prepared since 1960's. They present a large range optical transparency (240 –1400 nm) and ionic-covalent properties which are dependent on the metal ion and size of organic chain. They are prepared between 100 to 300°C. Because of that they can be used to obtain photochromic, electrochromic and non-linear optical materials by addition of organic molecules with especial optical properties.

In this work has been used nuclear magnetic resonance of ^{23}Na and ^{13}C , infrared, Raman, UV-Vis spectroscopy and computacional simulação techniques to study the structure of lithium and sodium acetate glasses. The fullerene (C_{60}), rhodamine (RG6) and disperse 1 (DR1) compounds were added to the glasses and the resulting materials were characterized by UV-Vis, fluorescence emission and Raman spectroscopy.

The results of computer modelling have been useful to propose a model to crystalline, liquid and glass phase of lithium acetate. Molecular dynamics simulations have been performed to reproduce the experimental melting point, enthalpy, diffusion coefficients and structural parameters of lithium acetate. They showed the presence of free volume in the structure of the glass. The proposed model could be applied to the glasses formed by composition of lithium and sodium acetate as well.

The experimental results showed the presence of bridging Na-COO-(Li, Na) in all studied glasses compositions. Crystallisation process of the glasses is controlled by diffusion and decreasing nucleation rate. The UV-Vis spectroscopy and data from the E_T (30) scale solvents showed that the glasses have low local polarity. The main spectroscopy modifications of fullerene, rhodamine and DR1 molecules seems to occur by non specific solute-solvent interactions. Free or forming aggregates the molecules (C_{60} , RG6 and DR1) occupy the free volume in the structure of the glass. Solute-solvent interactions are especially van der Waals forces between the acetates methyl groups and solute molecules.

Índice

Lista de Tabela.....	xix
Lista de Figuras.....	xxiii
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xxix
Capítulo I. Introdução.....	01
1.1. Preliminares.....	01
1.2. Líquidos e Vidros Iônicos.....	04
1.3. Simulação Computacional	06
1.3.1. Potenciais Interatômicos.....	07
1.3.2. Método da Soma de Ewald.....	09
1.3.3. Minimização de Energia.....	13
1.3.4. Distribuição de Cargas Fracionárias.....	17
1.3.5. Simulação Dinâmica Molecular (MD).....	17
1.3.5.1. Condições para uma Simulação Dinâmica Molecular (MD).....	19
1.3.5.2. Condições de Contorno Periódico (PBC).....	21
1.3.5.3. Função de Distribuição Radial.....	22
1.3.5.4. Configurações de Partida para uma Simulação de Dinâmica Molecular.....	27
1.3.5.5. Condições de Equilíbrio e Transformações de Fase.....	28
Capítulo II. Objetivos.....	29
2.0. Objetivos.....	29
Capítulo III. Metodologia.....	31
3.1. Preparação e Caracterização das Matrizes Vítreas.....	31
3.1.1. Preparação das Matrizes Vítreas.....	31

3.1.2. Incorporação das Matrizes Vítreas com Compostos Orgânicos – Rodamina (C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl) RG6, [(2-4-(4'-Nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino)Etanol DR1, e Fulereo (C ₆₀).....	32
3.1.3. Medidas de Difração de Raios-X.....	32
3.1.4. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	33
3.1.5. Espectroscopia Raman com Resolução Espacial	33
3.1.6. Medidas de Ressonância Magnética Nuclear ²³ Na e ¹³ C.....	33
3.1.7. Medidas de Absorção e Emissão na Região do UV-Vísivel.....	33
3.1.8. Estudos de Cristalização e Determinação de Parâmetros Termodinâmicos dos Vidros.....	34
3.2. Estudos de Simulação Computacional.....	34
3.2.1. Estudos de Simulação Estática	34
3.2.2. Simulação de Dinâmica Molecular.....	35
Capítulo IV. Resultados e Discussões.....	37
4.1. Processo de Fusão dos Vidros e Temperaturas Características.....	37
4.2. Medidas de Capacidade Calorífica à Pressão Constante (C _p) dos Vidros.....	39
4.3. Processo de Cristalização dos Vidros.....	43
4.3.1. Determinação dos Índices de Avrami.....	44
4.3.2. Determinação das Energias de Ativação para o Processo de Cristalização dos Vidros.....	49
4.4. Estudos da Ordem a Média e Longa Distância.....	53
4.5. Estudos da Ordem a Curta Distância.....	57
4.6. Simulação Estática de Cristais Moleculares.....	66
4.6.1. A Estrutura do Acetato de Lítio Dihidratado.....	68
4.6.1.1. Estrutura do Acetato de Dihidratado Lítio Forma I (Pman).....	68
4.6.1.2. Estrutura do Acetato de Lítio Dihidratado Forma II (Cmmm).....	72

4.6.2. A Estrutura do Acetato de Sódio Anidro Forma I e II.....	73
4.7. Simulação Dinâmica Molecular (DM).....	80
4.7.1. Modelo Proposto para a Estrutura do Acetato de Lítio Anidro a 0 K.....	80
4.7.1.1. Aspectos Estruturais para o Modelo do Acetato de Lítio Anidro a 0 K.....	83
4.7.2. Estudo da Formação da Fase Líquida do Acetato de Lítio Anidro.....	86
4.7.2.1. Aspectos Termodinâmicos da Formação da Fase Líquida do Acetato de Lítio Anidro.....	89
4.7.2.2. Aspectos Estruturais da Fase Líquida do Acetato de Lítio Anidro.....	94
4.7.3. Modelagem da Fase Vítreas do Acetato de Lítio Anidro.....	102
4.7.3.1. Aspectos Termodinâmicos da Formação da Fase Vítrea do Acetato de Lítio Anidro.....	105
4.7.3.2. Aspectos Estruturais do Acetato de Lítio Anidro na Fase Vítrea.....	113
4.8. Vidros de Acetato de Lítio e Sódio como Solventes de Moléculas Orgânicas: Materiais de Inclusão.....	123
4.8.1. Incorporação das Matrizes Vítreas com Rodamina 6G.....	126
4.8.2. Incorporação das Matrizes Vítreas com DR1 (<i>disperse red 1</i>).....	132
4.8.3. Incorporação das Matrizes Vítreas com Fulereo (C ₆₀).....	139
4.8.3.1. Espectros de Absorção do C ₆₀ Incorporado ao Vidro LN21 na Região do UV-Vis.....	140
4.8.3.2. Espectros de Espalhamento Raman do C ₆₀ Incorporado aos Vidros LiAc e LN21.....	143
Capítulo V. Conclusões e Trabalhos Futuros.....	149
5.1. Conclusões.....	149
5.2. Trabalhos Futuros.....	150

Capítulo VI. Referências Bibliográficas.....	151
Capítulo VII. Apêndices.....	163
Apêndice A: Tabelas com Números de Onda (cm^{-1}), Comprimentos e Ângulos de Ligação para o Acetato de Lítio Dihidratado (Formas I E II) e, para o Acetato De Sódio Anidro (Formas I E II) Resultantes dos Cálculos de Simulação Estática.....	163
Apêndice B: Ilustrações das Estruturas Durante a Formação da Fase Líquida do Acetato de Lítio Anidro.....	171
Apêndice C: Ilustrações das Estruturas Durante a Formação da Fase Vítreas do Acetato de Lítio Anidro.....	179
Apêndice D: Gráficos das Funções de Distribuição Radial $[g(r)]$ para todos os Pares Potenciais na Fase Vítreas do Acetato de Lítio Anidro.....	185
Apêndice E: Fotos das Amostras Vítreas com e sem Compostos Orgânicos Incorporados.....	189

Lista de Tabelas

Tabela 1. Distribuição de Pares Potenciais para Duas Moléculas do Acetato de Lítio Anidro.....	26
Tabela 2: Temperaturas Características dos Vidros Obtidos <i>In Situ</i> em Cella de DSC.....	37
Tabela 3. Valores de C_p e ΔC_p na Transição Vítrea para diversas composições vítreas.....	42
Tabela 4. Índices de Avrami Calculados por Método Isotérmico e Não Isotérmico para as diferentes composições estudadas.....	49
Tabela 5. Valores de Energia de Ativação Aparente Obtidos pelos Métodos Isotérmicos (MFC) e Não Isotérmicos (Piloyan) para as Composições Vítreas Estudadas.....	52
Tabela 6. Números de Onda (cm^{-1}) Observados para os Estiramentos Simétrico (s) e Assimétrico (as) para o Grupo (COO) e $\Delta\nu$ para Vários Carboxilatos e Vidros.....	60
Tabela 7. Comparação entre Valores Calculados e Observados dos Parâmetros de Cella Para o Acetato de Lítio Dihidratado: Forma I (Pman).....	70
Tabela 8. Valores de Cargas Parciais e Constantes de Força Utilizados nas Simulações.....	70
Tabela 9. Parâmetros Potenciais para a Função de Buckingham: Acetato de Lítio Dihidratado (Forma I).....	71
Tabela 10. Constantes Elásticas para o Acetato de Lítio Dihidratado (Forma I) calculadas das simulações estáticas.....	72
Tabela 11. Comparação de Valores observados e Calculados dos Parâmetros de Cella para o Acetato de Lítio Dihidratado: Forma II (Cmmm).....	73
Tabela 12. Comparação de Valores Observados e Calculados dos Parâmetros de Cella do Acetatato de Sódio Anidro (Forma I).....	74
Tabela 13. Comparação de Valores Observados e Calculados dos Parâmetros de Cella para o Acetato de Sódio (Forma II).....	77

Tabela 14. Parâmetros Potenciais para a Função de Buckingham:	
Acetato de Sódio Anidro Forma I e II.....	77
Tabela 15. Constantes Elásticas do Acetato de Sódio (Forma II) calculadas das simulações Estáticas.....	78
Tabela 16. Parâmetros Potenciais para a Função de Buckingham Transferidos dos Cálculos de Simulação Estática para o Modelo Potencial do Acetato de Lítio Anidro.....	81
Tabela 17. Parâmetros da Cella de Simulação Dinâmica Molecular para o Modelo Proposto da Estrutura do Acetato de Lítio anidro a 0 K.....	81
Tabela 18. Número de Coordenação $n(r)$, Distâncias Cátion-Ânion (r) no Estado Sólido e Líquido para Alguns Sais Iônicos.....	93
Tabela 19. Comparação dos Valores Característicos das $[g(r)]$ para o Acetato de Lítio (Esta Tese) e Carbonato de Lítio Líquido.....	100
Tabela 20. Números de Coordenação ($n_{ij}(r_2)$) do i Pelo j Íon do Acetato de Lítio Líquido Comparados a outros sais Iônicos Líquidos.....	101
Tabela 21. Números de Onda (cm^{-1}) Observados para Estiramento Simétrico (s) e Assimétrico (as) na Região do IR para o Íon Carboxilato no Acetato de Lítio e Outros Compostos.....	120
Tabela 22. Comparação dos Comprimentos de Onda no Máximo de Absorção para RG6, $E_T(30)$ e E_TN no vidro LN31 e em diferentes meios.....	130
Tabela 23. Comparação dos Comprimentos de Onda no Máximo de Absorção para DR1 no vidro LN21 com diferentes concentrações e em solventes com diferentes polaridades.....	135
Tabela 24. Comprimentos e Ângulos de Ligação para o Grupo Acetato Resultantes dos Cálculos de Simulação Estática do Acetato de Lítio Dihidratado Forma I (1,5 K)	165
Tabela 25. Comprimentos e Ângulos de Ligação para o Grupo Acetato Resultantes dos Cálculos de Simulação Estática do Acetato de Lítio Dihidratado Forma II (293 K).....	165

Tabela 26. Comprimentos e Ângulos de Ligação Resultantes dos Cálculos de Simulação Estática para o Acetato de Sódio Forma I Comparados a Dados da Literatura.....	166
Tabela 27. Comprimentos e Ângulos de Ligação Resultantes dos Cálculos de Simulação Estática para o Acetato de Sódio Anidro Forma II Comparados a Dados da Literatura.....	166
Tabela 28. Comparação entre os Números de Onda (cm^{-1}) Calculados por Simulação Estática e Dados da Literatura para: Acetato de Lítio Dihidratado Forma I (Pman).....	167
Tabela 29. Comparação entre as Números de Onda (cm^{-1}) Calculados por Simulação Estática e Dados da Literatura para: Acetato de Lítio Dihidratado Forma I (Pman).....	168
Tabela 30. Comparação dos Números de Onda (cm^{-1}) Calculado e Dados da Literatura para o Acetato de Sódio: Forma I e Forma II.....	169

Lista de Figuras

Figura 1.1. Curva de Energia Potencial.....	08
Figura 1.2. Ilustração do Sistema Periódico de Celas de Simulação no Método de Ewald.....	10
Figura 1.3. Ilustração de Uma Superfície de Energia Potencial.....	14
Figura 1.4. Diagrama de Procedimento de Ajuste para Obtenção de Parâmetros Potenciais Empíricos Átomo-Átomo no Programa GULP.....	16
Figura 1.5. Função de Distribuição Radial $[g(r)]$ para: (a) Cristal; (b) Gás; (c) Líquido.....	23
Figura 1.6. Distribuição Bidimensional dos Átomos de Argônio no Histograma.....	25
Figura 4.1. Curvas de DSC para as Composições: LN41, LN31, LN32, LN21 e LiAc Vítreo.....	38
Figura 4.2. Gráfico da Variação nos Valores de T_g versus a Razão $[Na/Li]$ para as Diferentes Composições de Vidros de Acetato de Lítio e Sódio.....	39
Figura 4.3. Gráficos de Capacidade Calorífica (C_p) em Função do logaritmo da Temperatura: (A) Vidros de Composição LN41, LN21 e LiAc; (B) Acetato de Lítio (LiAc) e Acetato de Sódio (NaAc) Cristalinos.....	41
Figura 4.4. Gráfico da Determinação dos Índices (n) com Base na Equação de Avrami para o Vidro de Acetato de Lítio.....	47
Figura 4.5. Gráfico da Determinação dos Índices (n) com Base na Equação de Ozawa para o Vidro LN31.....	48
Figura 4.6. Gráfico da Obtenção de Energia de Ativação (E_a) para o processo de cristalização pelo Método da Fração Constante (MFC) para a Composição LN41.....	50
Figura 4.7. Gráfico da Determinação da Energia de Ativação pelo Método de Piloyan para o Vidro LiAc.....	51
Figura 4.8. Gráfico da Variação da Energia de Ativação versus a Fração Cristalizada Obtidas pelo Método MFC	

para os Vidros LN41, LN31, LN32 e LiAc.....	53
Figura 4.9. Difratoformas de Raios-X das Amostras Vítreas:	
(a) LiAc; (b) LN41; (c) LN31; (d) LN32; (e) LN21.....	54
Figura 4.10. Difratoformas de Raios-X da Amostra LN21 Submetida à	
Tratamento Térmico.....	56
Figura 4.11. Espectros de Infravermelho dos Sais Cristalinos e Vidros de	
Acetato de Lítio e Sódio na Região de 3600-1400 cm^{-1}	58
Figura 4.12. Espectros de Infravermelho dos Sais Cristalinos e Vidros de Acetato	
de Lítio e Sódio na Região De 1300-400 cm^{-1}	61
Figura 4.13. Espectros de Ressonância de ^{23}Na no Estado Sólido. (A) Acetato	
de Sódio Anidro; (B) Composição Vítreá LN21.....	63
Figura 4.14. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no Estado Sólido para	
os Sais Cristalinos e Composições Vítreas.....	64
Figura 4.15. Ilustração da Estrutura Cristalográfica do Acetato de Lítio	
Dihidratado Forma I.....	69
Figura 4.16. Ilustração da Estrutura Cristalográfica do Acetato Sódio	
Anidro – Forma I.....	74
Figura 4.17. Ilustração da Estrutura Cristalográfica do Acetato de Sódio	
Anidro – Forma II.....	75
Figura 4.18. Gráfico da Capacidade Calorífica (C_p)	
Versus Temperatura para o Acetato de Sódio Anidro.....	79
Figura 4.19. Ilustração da Estrutura Proposta para o Acetato de Lítio Anidro à	
Temperatura de 0 K Obtidas das Simulações MD.....	82
Figura 4.20. Gráfico da Função de Distribuição Radial $[g(r)]$ e	
Número de Coordenação $n(r)$ para o par Li-O	
no Modelo Proposto para o Acetato de Lítio Anidro (0 K).....	83
Figura 4.21. Gráfico da Função de Distribuição Radial $[g(r)]$ e	
Número de Coordenação $[n(r)]$ para os pares Li-Li e	
LiC1 na Fase Cristalina do Acetato de Lítio Anidro a 0 K.....	84
Figura 4.22. Espectros de Absorção na Região do IV para as Fases Anidra	

e Hidratada do Acetato de Lítio.....	86
Figura 4.23. Gráfico de Entalpia versus Temperatura para o Acetato de Lítio Anidro obtido das Simulações de Dinâmica Molecular.....	89
Figura 4.24. Ilustração da Estrutura do Acetato de Lítio Líquido: (A) T = 580 K; (B) T = 643 K.....	90
Figura 4.25. Gráfico dos Coeficientes de Difusão para os átomos Li, C1, C2, H, O obtidos das Simulações Dinâmica Molecular.....	91
Figura 4.26. Gráfico do Deslocamento Quadrático Médio (msd) para o Íon Lítio Obtido das Simulações MD para o Acetato de Lítio Anidro.....	92
Figura 4.27. Gráfico da Fração de Empacotamento versus Temperatura Durante a Formação da Fase Líquida do Acetato de Lítio Anidro.....	94
Figura 4.28. Diagrama da Ordem à Curtas e Longas Distâncias para Alguns Sais fundidos e cristal iônico.....	96
Figura 4.29. Gráfico da Função de Distribuição Radial para o Par Li-O em Diferentes Temperaturas para o Acetato de Lítio Anidro (0 K).....	97
Figura 4.30. Gráfico da Função de Distribuição Radial e Número de Coordenação para os Pares Potenciais do Acetato de Lítio Anidro na Fase Líquida.....	98
Figura 4.31. Ilustração das possíveis coordenações para o íon lítio.....	99
Figura 4.32. Gráfico do Deslocamento Quadrático Médio para Li, C1, C2, H, O em Função do Tempo para Diferentes Temperaturas.....	106
Figura 4.33. Gráfico dos Coeficientes de Difusão em Função de $1/T$ (K^{-1}) para Li, C1, C2, O, H Obtidos via MD para a Fase Líquida do Acetato de Lítio Anidro.....	108
Figura 4.34. Gráfico da Fração de Empacotamento versus Temperatura durante a Formação da Fase Líquida e da Fase Vítreas.....	109
Figura 4.35. Gráfico Variação do Volume Específico e Volume Molar com a Temperatura Durante a Formação da Fase Vítreas e Líquida do Acetato de Lítio Anidro.....	111
Figura 4.36. Gráficos de Variação da Entalpia em Função da Temperatura (K) Durante a Formação da Fase Vítreas e Líquida do	

Acetato de Lítio Anidro.....	112
Figura 4.37. Gráficos de Condição de Equilíbrio para Temperatura e Pressão em Função da Temperatura nas Temperaturas de 800 K e 300 K.....	114
Figura 4.38. Gráfico Função de Distribuição Radial para o Acetato de Lítio anidro nas Fases Cristalinas, Líquidas e Vítreas.....	115
Figura 4.39. Gráficos de Número de Coordenação em Função da Distância (r) para o Par Li-O nas Fases Vítreas, Líquida e Cristalina do Acetato de Lítio Anidro.....	116
Figura 4.40. Gráficos de Número de Coordenação para os pares Li-C1 E Li-Li versus Distância (r) para o Acetato de Lítio nas Fases Cristalina, Líquida e Vítreas.....	117
Figura 4.41. Gráfico da Função de Distribuição Radial e Número de Coordenação em Função da Distância (r) para o par O-O (Oxigênio) nas Fases Cristalina e Vítreas do Acetato de Lítio Anidro.....	116
Figura 4.42. Espectros de Absorção no IV para o Acetato de Lítio Vítreo, Cristalino e Anidro na Região 1300-2000 cm^{-1}	119
Figura 4.43. Ilustração do Modelo Estrutural Proposto Para a Fase Vítreas do Acetato de Lítio Anidro.....	121
Figura 4.44. Ilustração da Estrutura da Molécula da Rodamina (RG6).....	127
Figura 4.45. Espectros de Absorção UV-Vis (250-600 nm) do RG6 Incorporado no vidro LN31.....	128
Figura 4.46. Espectros de Emissão na Região do UV-Vis para o RG6 Incorporado no vidro LN31.....	132
Figura 4.47. Ilustração da Estrutura da Molécula do <i>Disperse Red 1</i> (DR1).....	133
Figura 4.48. Espectros de Absorção UV-Vis do DR1 incorporado no vidro LN21 em diferentes concentrações.....	134
Figura 4.49. Ilustração da Estrutura da Molécula do C_{60}	140
Figura 4.50. Espectro de Absorção UV-Vis para C_{60} incorporado no vidro LN21	142
Figura 4.51. Espectro de Espalhamento Raman do C_{60} no vidro LiAc:	

(A) Região Escura; (B) Região Clara.....	144
Figura 4.52. Espectros de Espalhamento Raman para o C ₆₀ no vidro LiAc e Mistura Física.....	145
Figura 4.53. Espectro de Espalhamento Raman para o C ₆₀ Incorporado no Vidro LN21.....	146
Figura 4.54. Ilustração da Estrutura dos Vidros Contendo Representações das Moléculas Orgânicas nos Volumes Livres.....	147
Figura 7.1. Ilustração da Estrutura do Acetato de Lítio Anidro na Formação da Fase Líquida: (A) T = 100 K; (B) T = 450 K.....	173
Figura 7.2. Ilustração da Estrutura do Acetato de Lítio Anidro na Formação da Fase Líquida: (A) T = 530 K; (B) T = 540 K.....	174
Figura 7.3. Ilustração da Estrutura do Acetato de Lítio Anidro na Formação da Fase Líquida: (A) T = 550 K; (B) T = 560 K.....	175
Figura 7.4. Ilustração da Estrutura do Acetato de Lítio Anidro na Formação da Fase Líquida: (A) T = 570 K; (B) T = 583 K.....	176
Figura 7.5. Ilustração da Estrutura do Acetato de Lítio Anidro na Formação da Fase Líquida: (A) T = 603 K; (B) T = 643 K.....	177
Figura 7.6. Ilustração da Estrutura do Acetato de Lítio Anidro na Formação da Fase Vítreas: (A) T = 800 K; (B) T = 750 K.....	181
Figura 7.7. Ilustração da Estrutura do Acetato de Lítio Anidro na Formação da Fase Vítreas: (A) T = 725 K; (B) T = 625 K.....	182
Figura 7.8. Ilustração da Estrutura do Acetato de Lítio Anidro na Formação da Fase Vítreas: (A) T = 525 K; (B) T = 425 K.....	183
Figura 7.9. Ilustração da Estrutura do Acetato de Lítio Anidro na Formação da Fase Vítreas: (A) T = 325 K; (B) T = 300 K.....	184
Figura 7.10. Gráficos das Funções de Distribuição Radial g(r) para Alguns Pares Potenciais da Fase Vítreas do Acetato de Lítio Anidro.....	186
Figura 7.11. Gráfico das Funções de Distribuição Radial g(r) para os Pares Potenciais na Fase Vítreas do Acetato de Lítio Anidro.....	187

Figura 7.12. Fotos dos Vidros de Acetato de Lítio com e sem Moléculas Orgânicas Incorporadas: (A) Acetato de Lítio Vítreo; (B) Vidro da Composição LN21; (C) LN21 contendo $1,5 \times 10^{-2}$ % De C_{60} ; (D) LN21 contendo $3,0 \times 10^{-2}$ % de C_{60} ; (E) LN21 2, 02×10^{-1} % de C_{60} ;191

Figura 7.13. (A) LN31 contendo $1,6 \times 10^{-2}$ % de RG6; (B) LN21 contendo $2,16 \times 10^{-3}$ % de DR1; (C) LN21 contendo $8,6 \times 10^{-3}$ % de DR1; (D) LN21 $3,6 \times 10^{-2}$ % de DR1; (E) LN21 contendo $1,2 \times 10^{-1}$ % de DR1.....192

Lista de Abreviaturas e Símbolos

- DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX - Difração de Raios-X
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
IR – Infravermelho com transformada de Fourier
MD - Dinâmica Molecular
LiAc - Acetato de Lítio
NaAc - Acetato de Sódio
DR1 - *Disperse Red 1*
RG6 - Rodamina 6G
C₆₀ - Fulereo
C_p - Capacidade Calorífica Molar Padrão
ΔH - Entalpia das Transições Polimórficas
E_a - Energia de Ativação Aparente
T_m - Temperatura de Fusão
T_c - Temperatura de Cristalização
T_g - Temperatura de Transição Vítreas
GULP – *General Utility Lattice Program*
DL-POLY – *Molecular Dynamic Program*
Λ - comprimento de onda de de Broglie
n(r) – número de coordenação
g(r) – função de distribuição radial
k_s – constante de força de estiramento
k_b – constante de forças de deformação angular
k_t – constante de força de torção
SRO – ordem à curtas distâncias
MFC- método da fração constante

Capítulo I

Introdução

1.1. Preliminares

Um importante problema face ao projeto de construção de um material não-cristalino (vidro ou amorfo), é como coordenar, interpretar e generalizar resultados de estudos experimentais. Cada técnica fornece uma visão diferente da estrutura e diferentes aspectos podem ser revelados ou obscurecidos. É necessário extrair todas as informações obtidas de uma dada técnica ou, preferivelmente, da combinação de técnicas complementares.

Para muitas classes de sólidos, gases e polímeros, incluindo macromoléculas biológicas, já é conhecida a relação entre a estrutura no nível atômico e as propriedades macroscópicas. No entanto, nenhuma estrutura vítrea é conhecida com grande precisão ou certeza, mesmo em termos puramente conceituais. Dados experimentais são uma média do evento observado e muitas informações na ordem a curtas distâncias são perdidas. A interpretação dos resultados experimentais deve ser expressa em termos de modelos pela sua comparação com dados experimentais, tentando assim, adquirir concordâncias nos limites de precisão das técnicas de simulação e experimental¹.

A base estrutural da formação de vidros começou com o geoquímico Goldschmidt. Em 1926 ele observou que formadores de vidros iônicos binários (óxidos, haletos, calcogenetos) apresentavam uma correlação entre a capacidade da substância formar vidro e a razão dos raios dos ânions e cátions (R_a e R_c). De acordo com suas observações a característica de um bom formador de vidro seria: $0,2 < (R_c/R_a) < 0,4$. Em 1932, Zachariasen propôs o modelo de redes aleatórias¹⁻³, nos quais são envolvidas interações mais complexas, onde correlações de volume interferem consideravelmente na ordem à curta distância (SRO), através das ligações específicas entre os componentes, o que permite a formação de unidades estruturais monofuncionais, bifuncionais e trifuncionais. A funcionalidade é comumente relacionada com os chamados sítios Q^n , onde n é o número de ligações ou

funcionalidade da unidade estrutural. Neste modelo os poliedros atômicos são conectados pelos oxigênios arranjados ao redor de um átomo central, dentro das seguintes condições: i) Cada oxigênio está ligado a no máximo dois cátions; ii) a funcionalidade do átomo central deve ser pequena; iii) os poliedros de oxigênio compartilham faces, eixos e vértices e no mínimo três vértices de cada poliedro deve ser compartilhado. Por esse modelo são estudados vidros óxidos, polímeros com redes moleculares tridimensionais, vidros calcogenetos², etc. A partir de então, estabeleceram-se as bases estruturais para avaliar a capacidade de uma dada substância formar vidro.

Os trabalhos de Goldschmidt e, principalmente de Zachariasen, estabeleceram que substâncias formadoras de vidros deveriam possuir grupamentos complexos (ou parecidos com polímeros), como estruturas em rede, folhas, cadeias, ou serem formadas por misturas de substâncias com diferentes arranjos estruturais e ligações químicas. Tais modelos são uma tentativa de relacionar a estrutura e a capacidade de formar vidros de um dado composto. Outros modelos também, tentam explicar a estrutura dos vidros, por exemplo, o modelo de esferas rígidas, onde a descrição estrutural de um líquido ou vidro monoatômico simples é feita considerando que as moléculas, ions ou átomos são unidades esféricas de raio R_0 , interagindo umas com as outras através de um potencial entre esferas rígidas e impenetráveis. Neste particular, destaca-se o modelo do empacotamento fechado aleatório de Bernal, no qual as esferas são empacotadas de acordo com a densidade típica daquele vidro, o modelo do poliedro de Voronoi que pode descrever quantitativamente a estrutura de um líquido ou vidro pela construção de poliedros em torno de cada molécula, o arranjo e geometria do poliedro é estatisticamente analisado para caracterizar a estrutura local².

Existem ainda, os modelos de estruturas aleatórias, com os quais tem sido possível estudar conformações de moléculas poliméricas flexíveis e partículas que se difundem por movimento Browniano. Atualmente, materiais desordenados com formas irregulares e fragmentadas exigem análises mais complexas, por exemplo utilizando modelos de fractais². A geometria fractal surge como uma ferramenta quantitativa para estudar uma grande variedade de materiais desordenados, cuja estrutura depende principalmente da cinética do processo de crescimento.

Na década de noventa Gupta⁴ sugeriu que a condição para formação de um vidro é aquela onde a ordem à curta distância no estado vítreo seja igual a ordem à curta distância no estado líquido, $SRO(\text{vidro}) = SRO(\text{líquido})$, além disso deve apresentar desordem topológica e transição vítrea. A similaridade na SRO entre líquidos e vidros baseia-se em observações empíricas de diversos sistemas, e é uma extensão do modelo proposto por Zachariasen.

De um modo geral, a estrutura de um vidro pode ser descrita como invariante para uma translação arbitrária, uma rotação e uma reflexão, isto por que a estrutura é estatisticamente uniforme no espaço. Vidros possuem o mais alto grupo de simetria possível, chamado grupo Euclidiano, no qual todas as translações, rotações e reflexões são possíveis, sendo assim suas propriedades são isotrópicas².

Os vidros ainda, podem ser observados quanto a termodinâmica e cinética de formação. Termodinamicamente, a formação de vidros é baseada na força das ligações químicas, bem como nos fatores entrópicos. Quanto mais fortes as ligações químicas na substância fundida, mais lentos serão os processos de rearranjo, ligados a cristalização⁵. A abordagem termodinâmica reúne íons em categorias: formadores versus modificadores de rede. Sua capacidade de descrever formadores de vidros é qualitativa e praticamente limitada a vidros óxidos.

As bases estruturais e termodinâmicas não são capazes, entretanto, de especificar as condições, e especialmente a taxa de resfriamento, na qual a formação do vidro ocorre. A generalização necessária para compreendermos o processo de formação dos vidros está associada com o critério cinético, o qual relaciona a capacidade de uma substância formar vidro com a cristalização de um líquido super-resfriado, e com a estabilidade cinética. A possibilidade de um dado composto formar um vidro, sob resfriamento de seu estado líquido, depende da taxa de resfriamento, da energia de ativação necessária para rearranjar os constituintes dentro da estrutura ordenada à curta distância, e da diferença entre a energia livre da fase super-resfriada e a energia livre da fase cristalina (“driving force” da transição vítrea para fase cristalina)⁶. Ou seja, não depende, em princípio, de qualquer propriedade física ou química em particular.

Considerando o conhecimento adquirido pelos estudos de formação de vidros, cristalização, separação de fases, propriedades físicas foi possível obter vidros cuja natureza química pode variar entre covalentes, iônicos, metálicos, parcialmente covalentes, etc. A razão para tal foi o desenvolvimento das condições e métodos experimentais adequados para evitar os processos de cristalização. Além dos vidros óxidos convencionais, tais como silicatos e fosfatos, são conhecidos vidros não-óxidos (calcogenetos e haletos); vidros iônicos ou invertidos, nos quais a quantidade de óxidos modificadores é maior do que de óxidos formadores convencionais e, isto determina um forte caráter iônico nestes materiais; vidros semicondutores, como os filmes de silício amorfo e filmes de vidros calcogenetos⁷. Formando redes, íons empacotados ou polímeros orgânicos com suas cadeias entrelaçadas, os vidros constituem hoje uma classe importante de materiais tanto para uso cotidiano quanto para sistemas de alta tecnologia.

1.2. Líquidos e Vidros Iônicos

O estado líquido, pode ser definido como um agregado de espécies químicas muito próximas, que possuem movimento térmico, equilíbrio interno, propriedades isotrópicas e forças intermoleculares que produzem coesão e, em alguns casos, ordem local. Ainda hoje, muito se estuda sobre a química do estado líquido e suas diferentes interfaces com os demais estados da matéria, tais como os vidros, cristais líquidos, fluidos supercríticos, etc.

Os líquidos, em geral, podem ser classificados de acordo com sua composição ou natureza das interações intermoleculares, como: líquidos atômicos (gases nobres e metais); líquidos moleculares; líquidos iônicos (desde soluções eletrolíticas aquosas até os sais fundidos). Líquidos iônicos, tipo sais fundidos, possuem características de condutividade iônica que os assemelha às soluções aquosas eletrolíticas, no entanto, os íons nesse sistema não estão dissociados em função das interações com um meio solvente, constituem um meio condutor livre de solvente. As partículas eletricamente carregadas interagem diretamente umas com as outras por atrações e repulsões eletrostáticas. Esses líquidos podem ser constituídos por sais inorgânicos, orgânicos e óxidos, e são caracterizados pela presença de íons, monoatômicos ou poliatômicos, livres ou associados.

Recentemente, líquidos iônicos têm sido aplicados na obtenção de cerâmicas ultrafinas⁸⁻⁹, obtenção de partículas metálicas e óxidos em nanoescala¹⁰, obtenção de filmes metálicos¹¹, preparação de superfícies nanoestruturadas¹². Sistemas como silicatos, fosfatos, boratos, etc, líquidos apresentam propriedades estruturais bastante diferenciadas dos líquidos iônicos simples, resultantes de sua estrutura polimérica. Possuem altas viscosidades e não apresentam mobilidades suficientes, em termos moleculares, para cristalizar sob resfriamento adequado, e por isso há muito tempo vêm sendo utilizado na preparação de vidros.

Desde a década de 60 uma classe de vidros tem recebido atenção na literatura: são aqueles formados a partir de líquidos iônicos, inorgânicos ou orgânicos. Tais líquidos são bons solventes para metais, sais inorgânicos e compostos orgânicos; podendo participar como catalisadores e mesmo como reagentes em processos inorgânicos e orgânicos. Foram preparados vidros a partir de líquidos constituídos somente por íons simples nos quais nenhum constituinte do sistema mostra qualquer tendência para formar vidros, tais como, $K_2SO_4-ZnSO_4$, $K_2SO_4-Ca(NO_3)_2$, $LiNO_3-KNO_3$, $NaHSO_4-KHSO_4$, etc¹³⁻¹⁷.

Segundo Angell¹⁸⁻¹⁹, vidros formados de certas misturas de sais fundidos e soluções eletrolíticas aquosas se aproximam de um estado termodinâmico ideal. O estado ideal é aquele formado por um arranjo de íons com entropia configuracional zero. A presença de redes ou ligações covalentes estendidas no líquido, como em silicatos e boratos por exemplo, inibem a formação de um empacotamento fechado. Portanto, em sistemas com ligações direcionais, a configuração de mais baixa energia não é necessariamente aquela de empacotamento mais eficiente. Vidros iônicos formados por líquidos iônicos simples, em geral podem ser correlacionados com modelos de esferas rígidas, no qual os íons estão num empacotamento fechado e, cuja entropia tende para zero. Sendo assim, vidros que não formam redes, como no caso dos líquidos iônicos, tendem a um estado ideal. Os líquidos com ligações direcionais são denominados 'fortes', enquanto que os líquidos iônicos são conhecidos como frágeis. A classificação dos líquidos quanto a sua força ou fragilidade ainda é sujeita a diversas discussões na literatura²⁰⁻²¹.

A obtenção de vidros a partir de sais orgânicos fundidos, foi registrada na literatura no fim dos anos 60 com os vidros constituídos por carboxilatos metálicos¹⁷. As

características dos sais de carboxilatos metálicos, os assemelha tanto a líquidos iônicos simples quanto aos cristais-líquidos iônicos. O comportamento térmico desses sais pode ser complicado pela formação de mesofases intermediárias sucessivas durante a transição sólido-líquido, sejam elas fases plásticas ou cristais-líquidos, o mesmo pode se dar pelo resfriamento da fase líquida isotrópica²²⁻³³.

Vidros de carboxilatos metálicos são preparados em temperaturas de no máximo 300°C, isto inclui a química desses sistemas na chamada química “soft”, pois permitem a obtenção de materiais em temperaturas baixas, com um melhor controle de suas propriedades. Os vidros podem ser formados de acetatos metálicos puros, como o acetato de lítio, ou formando composições com outros sais. Tais vidros apresentam transparência óptica na região de 240 nm (UV) até 1400 nm (IR), caráter iônico-covalente variável de acordo com a natureza do íon e tamanho da cadeia orgânica. Constituem, portanto, uma classe com potencial aplicação tecnológica em materiais com propriedades de fotocromismo, eletrocromismo e óptica não-linear, bem como matrizes para incorporação de compostos agroquímicos e outros compostos com atividade biológica³⁴⁻³⁹.

O estudo da estrutura de uma material vítreo envolve a descrição da natureza das fases formadas, a natureza das ligações, e a ordem das espécies químicas à curta e longa distância⁴⁰⁻⁴¹, bem como a natureza das fases cristalina e líquida. A natureza complexa das transformações de fase em carboxilatos metálicos sólidos ou líquidos evidenciam a necessidade de se desenvolver um modelo que descreva satisfatoriamente a estrutura no estado vítreo. No próximo item serão abordados alguns conceitos relacionados com a aplicação de técnicas de modelagem computacional na construção de um modelo estrutural para materiais vítreos.

1.3. Simulação Computacional

Estudos computacionais fazem parte importante da ciência contemporânea. O advento de computadores com alta velocidade de processamento inserem um novo elemento entre teoria e experimentos de laboratório: o ‘experimento computacional’. Em um experimento computacional um modelo é estabelecido pela teoria, mas os cálculos são

realizados pelo computador seguindo um algoritmo implementado por um código computacional adequado. Deste modo, é possível estudar um sistema de forma mais realística, que pode contribuir significativamente para a compreensão de experimentos reais do laboratório. Alguns conceitos são fundamentais para compreender os métodos de simulação, e uma breve apresentação será feita com base na ampla literatura disponível⁴²⁻⁵³.

1.3.1. Potenciais Interatômicos

Genericamente, pode-se escrever a energia potencial de um sistema, como função das coordenadas dos íons, decompondo-a em termos da interação de dois, três e mais corpos:

$$\Phi(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i>j} \phi_{ij}(r_i, r_j) + \sum_{i>j>k} \varphi_{ijk}(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (1.1)$$

onde as funções ϕ , φ e assim por diante podem ser analíticas ou numéricas. No caso de sólidos fortemente iônicos considera-se apenas o primeiro termo para descrever as propriedades do cristal, e o potencial é basicamente devido as interações de dois corpos. Uma forma conveniente de escrever este potencial de interação entre dois íons quaisquer do cristal pode ser dada por:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = q_i q_j / r_{ij} + V_{ij}(r_{ij}), \quad (1.2),$$

i e j são os íons com cargas q_i e q_j ; o termo V_{ij} , conhecido como potencial de curto alcance, contém todas as outras interações entre os dois íons com exceção da contribuição Coulombica, representada pelo primeiro termo. Das várias formas adotadas para o termo de curto alcance, a mais comum para simulações de cristais iônicos é a função de Buckingham, incluindo um termo repulsivo tipo Born-Mayer com um termo atrativo tipo van der Waals:

$$V_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6}, \quad (1.3),$$

a constante C_{ij} representa o termo atrativo, e envolve a interação entre dipolos induzidos e outras contribuições atrativas, até mesmo pequenas contribuições covalentes. Os termos A_{ij} e ρ_{ij} descrevem a repulsão de Pauli que passa a ser importante quando as nuvens eletrônicas começam a se sobrepor.

A forma funcional conhecida como potencial de Lennard-Jones também é amplamente utilizada para cálculos de potencial, equação (1.4):

$$V_{ij}(r_{ij}) = -4\varepsilon_{ij} [(\sigma_{ij}/r_{ij})^6 - (\sigma_{ij}/r_{ij})^{12}] \quad (1.4)$$

ε – distância entre os átomos quando a energia é zero

σ – energia potencial na separação de equilíbrio

A Figura 1.1, apresenta uma ilustração do que pode ocorrer num sistema submetido a estas condições.

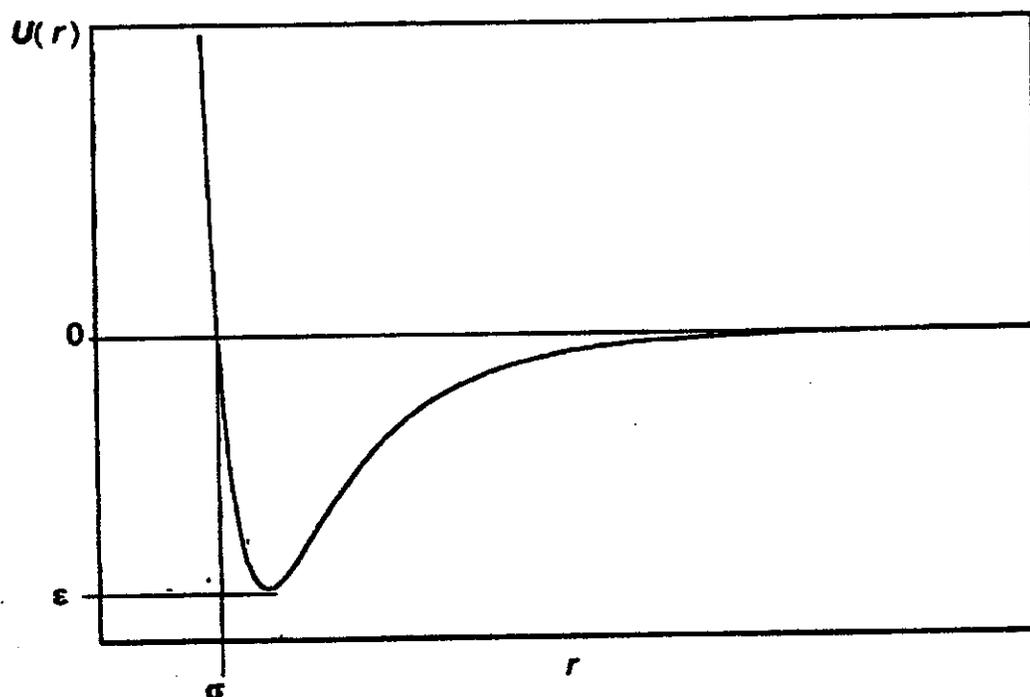


Figura 1.1. Curva de energia potencial ($U(r)$: potencial interatômico)

Quando dois átomos quaisquer estão a uma distância infinita, a energia do sistema, $E_s(\infty)$ é a soma das energias dos átomos individuais, $E_1 + E_2$, isto porque os átomos não interagem e a principal contribuição para E_1 e E_2 é a energia cinética translacional dos átomos 1 e 2. Se os átomos se aproximam surgirá uma interação entre eles, V , dependente da distância que os separa. A energia do sistema, $E_s(r)$ será então:

$$E_s(r) = E_1 + E_2 + V(r) \quad (1.5)$$

$V(r)$ é a função de energia do par potencial intermolecular, conhecido como par potencial, entre os átomos.

A força que age entre os átomos é tomada como positiva quando repulsiva e negativa quando atrativa. A curva mostra um limite repulsivo à curta distância e uma cauda atrativa à longa distância. Em r_{eq} a energia potencial, $V(r_{eq})$, está no mínimo ($-\epsilon$), e a força que age entre os átomos é zero, ou seja é uma separação de equilíbrio entre os átomos. O ϵ é conhecido como poço potencial. Em uma distância $r = \sigma$, a energia potencial $U(\sigma) = 0$. A distância σ é aproximadamente a soma dos raios dos átomos que interagem.

Para interações que diminuem rapidamente com a distância (isto é, interações de Lennard-Jones e Buckingham), a soma computacional das interações pode ser restrita a átomos que estão próximos (5-10 Å), uma vez que os termos para distâncias maiores serão negligenciados. Os limites de corte das somas para interações Coulombicas, cuja soma não converge aumentando a distância de interação, demandam o uso de técnicas matemáticas mais complexas. Uma variedade de métodos têm sido desenvolvidos para solucionar as somas de forças de longa distância.

1.3.2. Método da Soma de Ewald

As contribuições de energia Coulombica para energia reticular são muito difíceis de avaliar pela mera soma sobre íons pares vizinhos, dado que a soma converge lentamente dificultando que resultados práticos precisos sejam obtidos. Muitos métodos foram

desenvolvidos para calcular as forças de longas distâncias. Para sistemas com pequenos e moderados tamanhos, a precisão da soma tem sido eficientemente obtida pelo método de Ewald^{46,50}. Tal método é o utilizado nos programas GULP⁴³ e DL-POLY⁴³.

A interação de cargas, as quais decaem com r^{-1} , é um problema especial em simulações computacionais, uma vez que alcançam uma faixa superior à metade do comprimento da cela de simulação, e podem gerar erros significativos, especialmente em sistemas iônicos típicos. No método de Ewald as partículas interagem umas com as outras mutuamente e com todas as suas imagens na caixa de simulação num arranjo infinito e periódico. A Figura 1.2, mostra o arranjo da construção da cela de simulação, no limite o arranjo da cela tem a forma esférica.

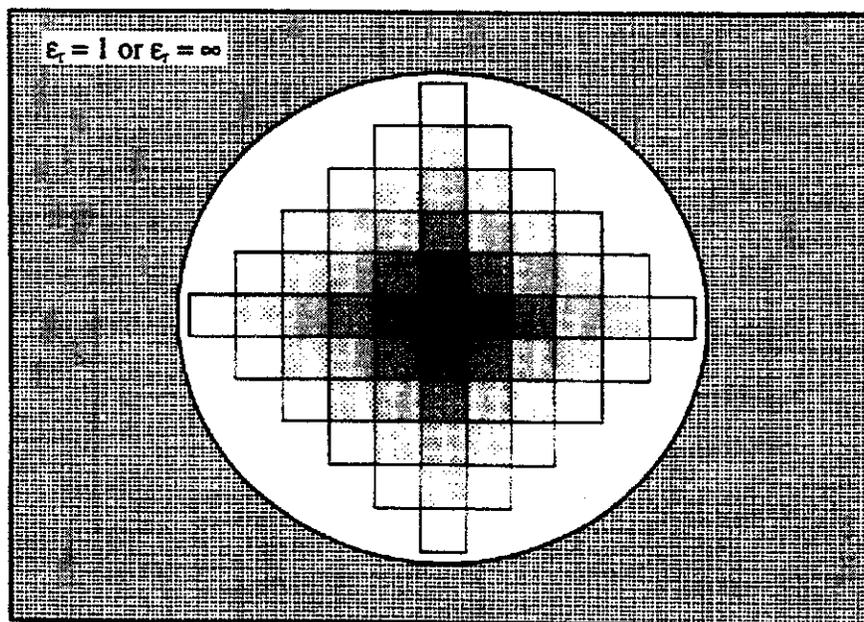


Figura 1.2. Ilustração do sistema periódico de celas de simulação no método de Ewald⁴⁶

A posição da imagem de cada caixa pode ser relacionada com a caixa central especificando um vetor, com componentes múltiplos inteiros do comprimento da caixa ($\pm iL$,

$\pm jL, \pm kL$), considerando uma cela cúbica de lado L , contendo N cargas. A contribuição da energia potencial para todos os pares da caixa central de simulação será:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (q_i q_j) / (4 \pi \epsilon_0 r_{ij}) \quad (1.6)$$

Neste método a soma converge lentamente, e é condicionalmente convergente. A equação que incorpora as interações de pares de cargas na caixa central para a qual a primeira soma não inclui a interação $i = j$ para $|\mathbf{n}| = 0$, onde \mathbf{n} é um inteiro ($= n_x L, n_y L, n_z L$), e se relaciona com a posição no retículo cúbico de uma determinada caixa por:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (q_i q_j) / (4 \pi \epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|) \quad (1.7)$$

A energia total considera contribuições de interações na caixa central mais as interações entre a caixa central e todas as imagens da caixa.

A convergência pode ser mais rápida se a soma for dividida em duas séries no espaço real e no recíproco. No programa GULP, por exemplo, para solucionar a soma de Ewald, uma transformada de Laplace é desdobrada dentro de series que convergem rapidamente sendo uma no espaço recíproco e outra no espaço real. A distribuição da soma no espaço recíproco e real diminui o tempo de convergência e é controlada pelo parâmetro η ⁵². A expressão resultante para o cálculo da energia será:

$$E_{\text{recip}} = (1/2) 4\pi/V \sum \exp(-G^2/4\eta)/G^2 \times \sum \sum q_i q_j \exp(-iG\mathbf{r}_{ij}) \quad (1.8)$$

$$E_{\text{real}} = 1/2 \sum \sum q_i q_j \text{erfc}(\eta^{1/2} r_{ij})/r_{ij} \quad (1.9)$$

onde n é o número de espécies na cela unitária, incluindo as camadas (*shell*), e V é o volume da cela unitária. Enquanto que, erfc é uma função de erro complementar e G vetor do retículo recíproco; r_i and r_j são as posições atômicas. O parâmetro η está relacionado com

w, que é implicitamente assumido ser igual a unidade. O parâmetro w reflete a razão do ‘custo computacional’ no espaço recíproco e real.

$$\eta = (nw\pi^3 / V^2)^{1/3} \quad (1.10)$$

Todos os potenciais de interação são avaliados dentro da caixa e entre as caixas de simulação vizinhas. Para caixas distantes a distribuição de carga, dentro de cada caixa, é expandida numa série de multipolos no ponto médio dos átomos, em cada caixa. Interações eletrostáticas são então calculadas via os termos de multipolo-multipolo. O nível dos multipolos pode alcançar até octopolos.

A convergência das energias de dispersão são realizadas por procedimento semelhante ao da energia eletrostática. Quando parcialmente transformada no espaço recíproco as expressões resultantes para as energias de dispersão são:

$$E_{\text{recip}}^{C6} = \frac{1}{2} \Sigma \Sigma - C_{ij} (\pi^{3/2} / 12V) \Sigma \exp(iGr) G^3 \times [\pi^{1/2} \text{erfc}(G/2\eta^{1/2}) + (4\eta^{3/2}/G^3 - 2\eta^{1/2}/G) \exp(-G^2/4\eta)] \quad (1.11)$$

$$E_{\text{real}}^{C6} = \frac{1}{2} \Sigma \Sigma \Sigma - C_{ij} (1 + \eta r^2 + \eta^2 r^4 / 2) \exp(-\eta r^2) \quad (1.12)$$

O termo (E_{self}) faz o ajuste das equações acima permitindo a adequada transformação no espaço recíproco:

$$E_{\text{self}}^{C6} = \frac{1}{2} \Sigma \Sigma - C_{ij} / 3 [(\pi\eta)^{3/2}] + \Sigma C_{ij} \eta^3 / 6 \quad (1.13)$$

A soma de Ewald implicitamente inclui todas as interações intramoleculares, assim como as interações dos íons com ele mesmo. As interações intramoleculares, conseqüentemente, necessitam ser subtraídas da equação para se obter a energia reticular correta. Deste modo, é fundamental distinguir entre potenciais inter e intramoleculares, uma vez que envolvem diferentes funções potenciais. Nas interações intramoleculares os ‘cortes’ necessitam ser controlados não pela distância, mas pela conectividade.

Em sistemas com interação de três corpos, como os íons moleculares, é preciso incluir um termo potencial extra de interação específico para este tipo de íon, considerando as interações das ligações covalentes nos íons:

$$V_b(r_{ij}, \theta, \phi) = 0,5k_s(r_{ij} - r_0)^2 + 0,5k_b(\theta - \theta_0)^2 + k_t [1 - \text{Scos}(n\phi)] \quad (1.14)$$

onde k_s , k_b , k_t são constantes de força de estiramento, deformação e torção, respectivamente; r_0 e θ_0 são comprimentos e os ângulos de equilíbrio da ligação. O parâmetro S e n são o sinal e a fase da torção, respectivamente. Elas descrevem os estiramentos e deformações angulares das ligações nos íons moleculares.

1.3.3. Minimização de Energia

A superfície de energia potencial é o modo pelo qual a energia varia com as coordenadas nucleares. Nos pontos estacionários na superfície de energia, onde a derivada primeira da energia é zero, com relação as coordenadas internas ou Cartesianas, as forças de todos os átomos é zero. Pontos mínimos são do tipo estacionário, estes correspondem a estruturas estáveis. O termo superfície de energia refere-se a sistemas em que as ligações permanecem inalteradas e, também, naqueles onde ligações são quebradas e/ou formadas. Esta situação é apropriada para mecânica molecular e mecânica quântica⁴⁶.

Na modelagem molecular o interesse é especialmente encontrar os pontos mínimos na superfície de energia. As energias mínimas dos arranjos de átomos correspondem a estados estáveis do sistema. Podem existir um grande número de mínimos na superfície. O mínimo com mais baixa energia é conhecido como mínimo de energia global. Para identificar aquelas energias do sistema que correspondem aos pontos mínimos na superfície é preciso usar um algoritmo de minimização. O ponto de mais alto patamar entre dois mínimos é conhecido como pontos de sela com os arranjos dos átomos sendo a estrutura de transição. Na Figura 1.3. é apresentada uma ilustração visando melhor caracterizar estes conceitos, onde os pontos mínimos correspondem à parte mais baixa (vales) e os pontos de sela os mais altos (picos).

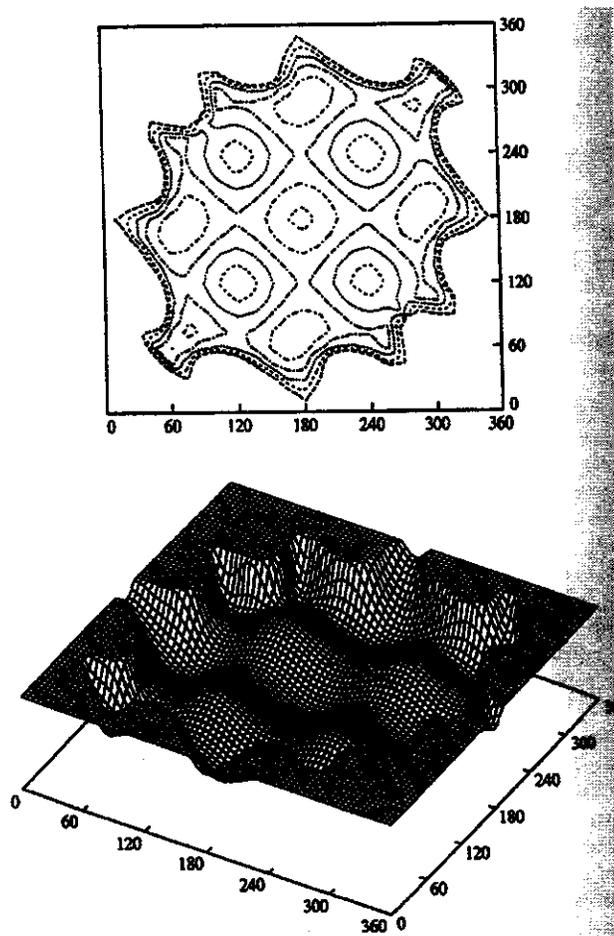


Figura 1.3. Ilustração de uma Superfície de Energia Potencial⁴⁶

A minimização de energia gera configurações com energia mínima individual. Em alguns casos, a formação obtida pela minimização de energia, é suficiente para prever precisamente as propriedades de um sistema. Se todos os mínimos configuracionais, sobre a superfície de energia podem ser identificados, então a mecânica estatística pode ser usada para derivar uma função de partição a partir da qual propriedades termodinâmicas podem ser calculadas. Entretanto, resultados mais precisos são possíveis para moléculas relativamente pequenas ou conjuntos pequenos de moléculas na fase gasosa.

Os estudos de sistemas complexos como sólidos, líquidos, soluções, adsorção de moléculas na superfície e dentro dos sólidos ou macromoléculas envolvem um grande número de moléculas ou átomos, com uma enorme quantidade de mínimos na superfície de energia. Uma completa quantificação da superfície de energia daqueles sistemas não é possível. Métodos de simulação computacional são ferramentas para estudar sistemas complexos e prever suas propriedades através do uso de técnicas que consideram a replicação de pequenos sistemas macroscópicos com razoável número de átomos e moléculas.

Uma simulação gera pequenas réplicas de configurações representativas, de um modo que parâmetros estruturais e propriedades termodinâmicas podem ser calculadas, e obtidas ainda, informações de como um sistema muda de uma conformação e/ou configuração para outra.

Alguns tipos de minimização de energia estão disponíveis no programa GULP. A mais comumente utilizada é a otimização à pressão constante, na qual todas as variáveis internas e de cela unitária são incluídas, ou à volume constante, onde a cela unitária permanece congelada. A minimização da energia é um pré-requisito para os cálculos de propriedades reticulares e da energia de fônons. O esquema de minimização utilizado no programa GULP está mostrado na Figura 1.4.

Os cálculos de energia, em sistemas tridimensionais, envolvem a avaliação das interações entre todas as espécies, sejam elas: núcleos, camadas eletrônicas ou unidades de átomos ligados, dentro de uma cela unitária e sua repetição periódica para o infinito. Alguns truncamentos finitos precisam ser colocados para dar conta das interações computacionais. A energia é então, decomposta em duas classes: potenciais de longa e curta distância. O programa GULP tem a opção de localizar automaticamente o comprimento da ligação baseado na soma dos raios covalentes e deste modo determinar a conectividade. Para potenciais de longa distância o referido programa usa a soma de Ewald, conforme descrito no item 1.3.2.

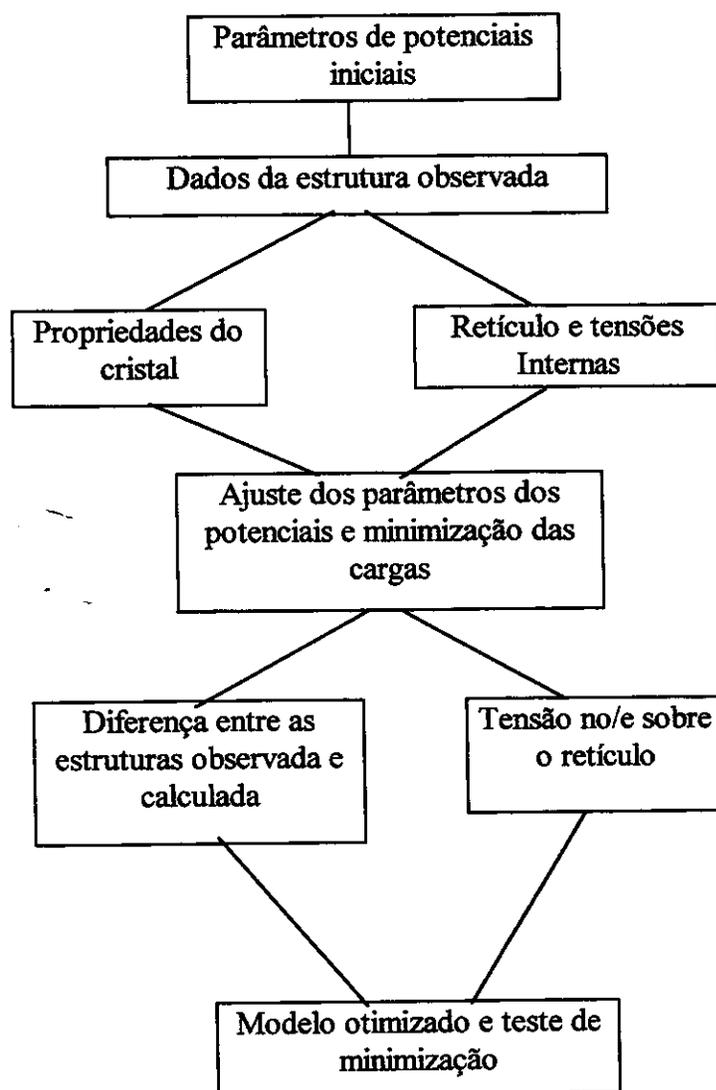


Figura 1.4. Diagrama do procedimento de ajuste usado para obter os parâmetros potenciais empíricos átomo-átomo no programa GULP

No método empírico, a partir da escolha de uma função para V_{ij} , e usando um determinado conjunto de dados experimentais de várias grandezas do cristal real, “ajustam-se” os parâmetros da função escolhida até reproduzir as propriedades desejadas. O procedimento adotado é otimizar os parâmetros potenciais a partir dos cálculos com

grandezas como constantes dielétricas, constantes elásticas, piezo-elétricas e outras, e ajustar por mínimos quadrados os parâmetros do potencial de curto alcance até que os valores medidos destas constantes reproduzam os valores experimentais com a maior precisão possível. As expressões das constantes mencionadas e de outras podem ser obtidas analiticamente a partir do potencial de interação entre os pares de íons.

1.3.4. Distribuição de Cargas Fracionárias

Outro fator importante numa simulação é a distribuição de cargas na molécula. As forças polares, dipolares e multipolares são atrativas ou repulsivas dependendo dos sinais de suas componentes de carga e sua distribuição parcial⁵⁴. Se uma distribuição de carga atômica difere entre duas moléculas, então todas as suas interações intermoleculares serão diferentes, 'todavia a mudança será menos importante para algumas contribuições do que para outras. O termo eletrostático não pode ser transferido de um sistema para outro, assim como, é possível fazer para os coeficientes de repulsão e dispersão.

No mínimo três fatores precisam ser considerados relativamente á transferência da distribuição de carga: i) a alta anisotropia dos momentos dipolo pode ser transferível quando referem-se a eixos locais equivalentes; ii) o momento dipolo varia muito, mesmo entre diferentes estados de hibridização e iii) a distribuição de carga é aproximadamente transferível somente entre átomos sujeitos aos mesmos efeitos indutivos de curta distância, isto é, tendo os mesmos grupos funcionais ligados⁴⁹.

O uso de cargas parciais é um modelo muito simples e, conseqüentemente, dá uma representação superficial da distribuição de carga do sistema. Entretanto, não existe nenhum método totalmente estabelecido para determinar a distribuição de carga, daí o método de tentativa e erro poder ser utilizado. Apesar do uso de um modelo trivial de distribuição de cargas é possível obter uma boa concordância entre parâmetros cristalográficos experimentais e calculados.

1.3.5. Simulação de Dinâmica Molecular (MD)

Dinâmica molecular é uma técnica de simulação computacional onde o comportamento de um conjunto de átomos que interagem é descrito por equações de movimento. Trata-se de um método bastante realístico quando os diferentes átomos do sistema interagem uns com os outros. Os resultados das interações são forças que agem sobre os átomos e fazem com que se movam, assim as posições dos átomos e suas forças mudam.

Um sistema de átomos é formado por núcleos e elétrons que interagem uns com os outros. Em 1923 Born-Oppenheimer ponderou que as massas dos núcleos são muito maiores do que as massas dos elétrons^{44-45,51}. Isto significa que os elétrons podem ajustar-se, quase instantaneamente, para qualquer mudança nas posições dos núcleos. A função de onda eletrônica, deste modo, depende somente das posições dos núcleos e não do seu momento. A função de onda total para a molécula pode então, ser escrita como:

$$\Psi_{\text{tot}}(\text{núcleos, elétrons}) = \Psi(\text{elétrons}) \Psi(\text{núcleos}) \quad (1.15)$$

A energia total é igual a soma da energia nuclear (repulsão eletrostática entre as cargas positivas do núcleo) e a energia eletrônica. A energia eletrônica constitui-se de energia cinética e potencial dos elétrons movendo-se no campo eletrostático do núcleo, juntamente com a repulsão elétron-elétron.

Quando a aproximação de Born-Oppenheimer é considerada com relação aos movimentos eletrônicos, o núcleo está fixo. Para cada arranjo dos núcleos a equação de Schrödinger é resolvida para os elétrons no campo dos núcleos. Se se deseja mudar a posição dos núcleos, é necessário adicionar o termo de repulsão nuclear à energia eletrônica de modo a calcular a energia total da configuração. Por conseguinte, a energia das moléculas no seu estado fundamental pode ser considerada como função somente das coordenadas nucleares.

Face a aproximação de Born-Oppenheimer, é possível utilizar a equação de Newton, isto é, considerar que o núcleo move-se classicamente:

$$\mathbf{F} = m_i \mathbf{a}_i \quad (1.16)$$

onde i é o número de átomos (N), m_i a massa, $a_i = d^2r_i/dt^2$ sua aceleração, e F_i a força que age sobre os átomos.

As facilidades computacionais permitem calcular a trajetória em um espaço de dimensão $6N$ ($3N$ posições e $3N$ momentos). Usando métodos da mecânica estatística, as propriedades físicas podem ser representadas pela média das configurações distribuídas estatisticamente de acordo com um certo conjunto. Tal método é determinístico, isto é: qualquer estado do sistema pode ser previsto no tempo futuro a partir do resultado do tempo presente, ou seja, é possível obter informações das propriedades do sistema, com dependência temporal.

A validade dos estudos de sistemas em nível atômico utilizando a aproximação clássica é baseada no comprimento de onda térmico de de Broglie (Λ):

$$\Lambda = (2\pi\hbar^2 / M k_B T)^{1/2} \quad (1.17)$$

onde M é a massa atômica, T a temperatura absoluta, k_B é a constante de Boltzmann. A aproximação clássica é justificada se $(\Lambda/a) \ll 1$, onde a é distância média de separação dos vizinhos mais próximos. O uso desta aproximação significa que o problema é simplificado quando as contribuições do movimento térmico podem ser separadas daquelas devido as interações entre as partículas. Tal aproximação é pobre para sistemas como H_2 , He, Ne. Além disso, os efeitos quânticos tornam-se mais importantes quando a temperatura é significativamente baixa. A diminuição no calor específico de cristais, abaixo da temperatura de Debye, ou comportamentos anômalos de coeficiente de expansão térmica, são conhecidos exemplos da importância dos efeitos quânticos em sólidos^{42,50}. Nestes casos, os resultados de MD precisam ser interpretados com muito cuidado.

1.3.5.1. Condições para uma Simulação Dinâmica Molecular

Uma simulação dinâmica molecular pode ser realizada em sistemas contendo milhares ou milhões de átomos. O tempo de simulação está na faixa de uns poucos

picosegundos a centenas de nanosegundos. Uma simulação adequada, do ponto de vista de sua duração, trata-se de um compromisso entre o tempo de relaxação das propriedades que se deseja observar e o tempo de corrida. O tempo de corrida deve ser mais longo que o tempo de relaxação da propriedade que se deseja observar. Entretanto, não é incomum encontrar sistemas onde o tempo de relaxação de uma propriedade física é algumas ordens de grandeza maior do que o tempo de simulação. Geralmente, como regra, o *time step* não deve ser maior do que 5% do mais curto tempo de relaxação vibracional, que tipicamente, variam entre 10^{-15} a 10^{-14} segundos.

A MD é tradicionalmente realizada sob condições de número constante de partículas (N), volume (V) e energia (E), sistema microcanônico ou volume constante NVE. Entretanto, pode ser adaptada para simular em sistema canônico:

- 1) Isotérmico-isobárico: fixados N, T, P
- 2) grand canônico: fixados μ (potencial químico), V, T

Os estados da posição de equilíbrio destes sistemas são caracterizados como segue:

- 3) canônico: energia livre mínima de Helmholtz (A)
- 4) microcanônico: máxima entropia (S)
- 5) isotérmico-isobárico: mínimo da função de Gibbs (G)
- 6) grand canônico: pressão máxima x volume (PV)

Em sistemas canônico, microcanônico e isotérmico-isobárico o número de partículas é constante, mas no grand canônico a composição pode ser mudada.

Um algoritmo de integração é requerido para integrar a equação de movimento das partículas e seguir sua trajetória. Eles são baseados em diferenças finitas de tempo. O *time step*, Δt , é a distância entre pontos consecutivos numa faixa de tempo. O esquema de integração dá posições e derivadas no tempo, de modo que, a evolução do sistema no tempo pode ser acompanhada.

No caso do programa DL-POLY⁴³ o algoritmo de integração utilizado é de Verlet. Tal algoritmo gera um sistema microcanônico (NVE) no qual a energia (cinética + potencial) total é conservada. Se esta propriedade diminui ou flutua significativamente, durante a simulação, isto indica que o *time step* é muito longo ou que o truncamento dos potenciais é muito pequeno (desvio quadrado médio das flutuações na energia total são da ordem de 10^{-5} com este algoritmo). DL-POLY-2.0 tem, disponível outros algoritmos para os sistemas NVE, NVT e NPT.

1.3.5.2. Condições de Contorno Periódico (PBC)

As condições de contorno periódicas (PBC) estão relacionados com efeitos de superfície. Os átomos próximos aos limites da caixa de simulação teriam um menor número de vizinhos do que aqueles que estão no seu interior. A amostra está rodeada por uma superfície, e a menos que a superfície seja objeto de estudo, esta não é uma situação realística. O número de átomos N no sistema simulado é desprezível quando comparado com o número de átomos contido numa porção macroscópica do material (da ordem 10^{23}). A razão entre o número de átomos na superfície e o número total de átomos pode ser muito maior do que na realidade, causando efeitos de superfície significativos.

A solução, nestes casos, é utilizar uma condição limite periódica disponível para calcular propriedades macroscópicas da simulação usando um pequeno número de partículas, de modo que todas as partículas estejam sob a mesma força, como se estivessem dentro do sólido. Usando uma PBC as partículas são fechadas na caixa de simulação, e a caixa é replicada para o infinito por translação rígida em todas as três coordenadas cartesianas, preenchendo completamente o espaço. Todas as imagens das partículas se movem juntas e as interações vão além dos limites de cada caixa.

Em princípio, qualquer forma de cela pode ser totalmente preenchida por uma operação de translação tridimensional da caixa central tridimensionalmente (cubo, paralelepípedo, prisma hexagonal, octaedro truncado, dodecaedro rômico e dodecaedro alongado). É, freqüentemente, difícil escolher uma cela periódica que satisfaça a geometria de um dado sistema. Por exemplo, octaedro truncado e um dodecaedro rômico são

aproximadamente esféricos e podem ser apropriados para simular moléculas esféricas³⁹. Para algumas simulações onde temos fenômenos de superfície, por exemplo, clusters de van der Waals, não é apropriado o uso de condições de contorno periódicas.

Um outro aspecto a ser considerado quando uma PBC está sendo utilizada é a distância de truncamento dos cálculos na caixa de simulação (*cut-off*). Se funções intramoleculares são definidas o truncamento está relacionado com o tamanho das ligações químicas que determinam as conectividades entre os átomos. De qualquer sorte, especialmente para os cálculos de energia de dispersão e interações de longa distância, é necessário definir uma imagem de convenção mínima. Isto significa, que cada átomo interage somente com uma imagem de todos os outros átomos do sistema, a qual é repetida infinitamente, via método do limite periódico. A energia é calculada tendo em conta o átomo ou a imagem mais próxima. Quando um truncamento é utilizado as interações entre todos os pares de átomos distantes do valor de corte são tomadas como zero, considerando a imagem mais próxima.

Os truncamentos não devem ser tão grandes que permitam que um átomo interaja com sua própria imagem, ou seja: a mesma molécula duas vezes. Sendo assim, os truncamentos são feitos, a não mais do que a metade do comprimento da caixa de simulação, para sistemas cúbicos, ou metade do comprimento mais curto, para celas retangulares.

Quando os potenciais de Buckingham ou Lennard-Jones são apenas potenciais intermoleculares, os cortes da ordem de $2,5 \sigma$ (σ definido pela equação 1.4) inferem erros relativamente pequenos. O mais problemático é, porém, para cálculos de forças de longa distância, nas quais qualquer limite de truncamento pode inferir erros significativos, sendo necessário o uso de métodos específicos para definir o melhor valor. Apesar disso, a distância de 10Å é tomada como um valor mínimo para cálculos de interações eletrostáticas.

1.3.5.3. Função de Distribuição Radial

As funções de correlação no espaço real são diretamente obtidas por dinâmica molecular. A partir das velocidades e posições, para algumas configurações, é possível

construir a função de correlação para cada configuração e a média sobre as configurações disponíveis.

A função de distribuição radial, $g(r)$, é o exemplo mais simples de uma correlação no espaço real. A $g(r)$ é, essencialmente, uma correlação de densidade-densidade. Ela representa a probabilidade de se encontrar um átomo ou molécula a uma distância r de um outro átomo ou molécula.

Na Figura 1.5 é mostrada a forma da função de distribuição radial, $g(r)$, para um sistema cristalino, líquido e gasoso.

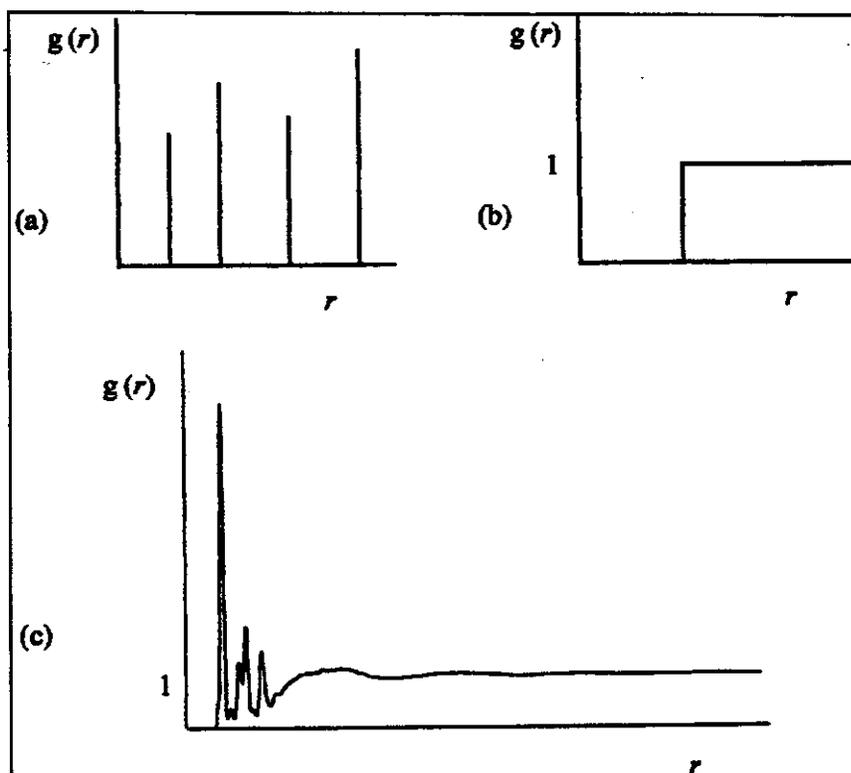


Figura 1.5 Função de distribuição radial para: (a) cristal; (b) gás; (c) líquido⁵¹

Num cristal, $g(r)$ tem um número infinito de picos finos cuja separação e intensidades são características da estrutura cristalina, Figura 1.5 (a). A $g(r)$ para um gás ideal atômico seria zero dentro da distância mais próxima, passaria por 1 e continuaria como uma linha

reta, Figura 1.5 (b), mostrando uma estrutura com distribuição espacial totalmente aleatória. No caso de um líquido, situação intermediária entre um sólido e um gás, tem-se um pequeno número de picos à curta distância e uma estabilização para um valor em torno de 1 a longa distância, Figura 1.5 (c).

Para curtas distâncias, $g(r)$ tende para zero por causa das forças repulsivas. O valor 1 indica a probabilidade de se encontrar dois átomos com separação r em um sistema completamente aleatório. Um valor menor do que 1 indica baixa probabilidade e um valor maior do que 1, uma alta probabilidade.

Para calcular a $g(r)$ numa simulação, os vizinhos ao redor de cada átomo ou molécula são sorteados dentro de uma faixa dos histogramas. A $g(r)$ é derivada em cinco etapas⁵¹:

1. um dos átomos é arbitrariamente escolhido e as esferas de raios r desenhadas ao redor em incrementos de dr (largura da faixa do histograma);
2. o número de átomos, $n(r)$, dentro das camadas (shells) entre cada esfera (de espessura dr) é contada e colocada nas faixas do histograma;
3. $n(r)$ é dividido por um número de densidade, ρ , e o volume da esfera, $4\pi r^2 dr$;
4. etapas 1-3 são repetidas para todos os outros átomos adicionando os resultados dentro das faixas apropriadas; e
5. o total nas faixas é dividido pelo número total de átomos N .

Isto significa usar a seguinte equação:

$$g(r) = \langle n(r) \rangle / (4\rho\pi r^2 dr) \quad (1.18)$$

Na Figura 1.6. é apresentada uma distribuição bidimensional dos átomos de argônio usando o procedimento descrito.

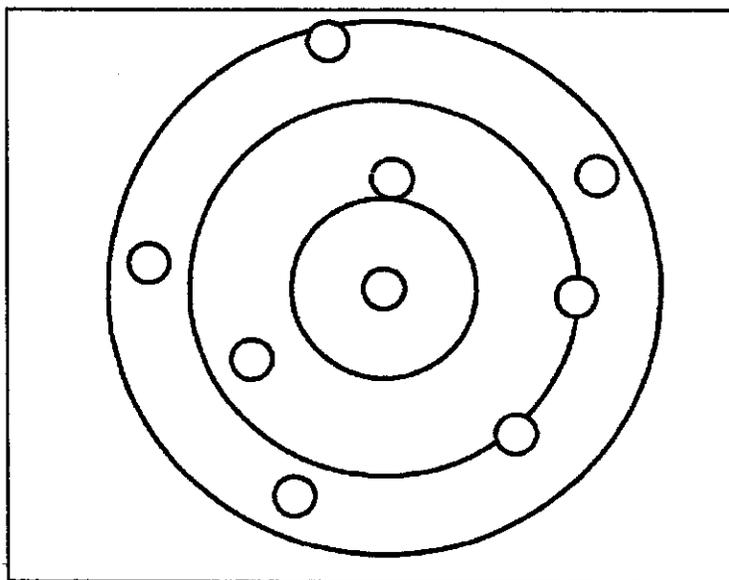


Figura 1.6. Distribuição bidimensional dos átomos de argônio no histograma

O referido procedimento é repetido cada n -ésimo *time step* e sua média para adquirir uma ilustração da estrutura simulada. A função de distribuição radial pode ser calculada a partir de dados experimentais de difração de raios-X ou difração de nêutrons.

A $g(r)$ pode ser considerada como a soma de todas as funções de distribuição de pares potenciais. No caso de uma molécula como a do acetato de lítio (CH_3COOLi), o número de interações individuais entre duas moléculas seria dado pela matriz 8×8 apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Distribuição de pares potenciais para duas moléculas do acetato de lítio anidro

	Li	C	C	O	O	H	H	H
Li	α	β	β	χ	χ	ε	ε	ε
C	β	δ	δ	ϕ	ϕ	σ	σ	σ
C	β	δ	δ	ϕ	ϕ	σ	σ	σ
O	χ	ϕ	ϕ	θ	θ	π	π	π
O	χ	ϕ	ϕ	θ	θ	π	π	π
H	ε	σ	σ	π	π	ρ	ρ	ρ
H	ε	σ	σ	π	π	ρ	ρ	ρ
H	ε	σ	σ	π	π	ρ	ρ	ρ

Assim, quaisquer duas moléculas terão um conjunto de 64 possíveis interações:

$$\begin{aligned}
 (\phi) = & 1 \text{ Li...Li } (\alpha); 4 \text{ Li...C } (\beta); 4 \text{ Li...O } (\chi); 6 \text{ Li...H } (\varepsilon); 4 \text{ C...C } (\delta); \\
 & 8 \text{ C...O}; 12 \text{ C...H } (\sigma); 4 \text{ O...O } (\theta); 12 \text{ O...H } (\pi); 9 \text{ H...H } (\rho);
 \end{aligned}
 \tag{1.19}$$

Entretanto, se não se considerar possível distinguir os átomos iguais como H, O e C, então a função de pares de distribuição parcial seria somente constituída de 10 pares parciais de função de distribuição. A soma total dos pares da função de distribuição deve considerar a contribuição de cada par de acordo com o número de interações reais daquele tipo. Assim,

$$g_{\text{total}}(\mathbf{r}) = \sum_x (N_{xy}/N) g_{xy}(\mathbf{r}) \tag{1.20}$$

onde $g_{\text{total}}(\mathbf{r})$ = função total de distribuição;

$g_{xy}(\mathbf{r})$ = função de distribuição parcial do par xy com número de interações N_{xy} ;

N = número total de átomos com interações possíveis;

Ainda para o acetato de lítio a $g(r)$ total seria algo como:

$$\begin{aligned}
 g_{\text{total}}(r) = & 1/64 g_{\text{LiLi}}(r) + 4/64 g_{\text{LiC}}(r) + 4/64 g_{\text{LiO}}(r) + 6/64 g_{\text{LiH}}(r) + \\
 & + 4/64 g_{\text{CC}}(r) + 8/64 g_{\text{CO}}(r) + 12/64 g_{\text{CH}}(r) + 4/64 g_{\text{OO}}(r) + \\
 & + 12/64 g_{\text{OH}}(r) + 9/64 g_{\text{HH}}(r)
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Neste caso não foi considerada, para simplificação, a distinção entre os carbonos do grupo metila e do carboxilato. No entanto, tais pares de átomos são diferentes e, portanto, nas simulações, devem ser considerados como tal.

1.3.5.4. Configurações de Partida para uma Simulação de Dinâmica Molecular

Numa simulação, a configuração inicial pode determinar o sucesso ou fracasso da simulação. É recomendável escolher uma configuração inicial mais próxima possível daquela que se deseja simular. A estrutura cristalina ou qualquer arranjo determinado experimentalmente, se conhecido, pode ser utilizado. Quando nenhuma estrutura experimental é disponível a configuração inicial pode ser aquela de um retículo cristalográfico comum. Uma vez que, a simples distribuição aleatória dos átomos ou moléculas na cela de simulação pode induzir a um aumento de energia com conseqüente perda de estabilidade.

O tamanho da cela é escolhido desde que, a densidade seja adequada para o sistema em estudo. Para simulações de moléculas é necessário definir a orientação de cada molécula. Para moléculas pequenas e lineares, a estrutura sólida do CO_2 é freqüentemente escolhida como configuração inicial. Alternativamente, as orientações podem ser escolhidas de forma completa ou parcialmente aleatória em relação à orientação no retículo regular. Simulações de moléculas alongadas, como cristais líquidos, são normalmente iniciadas a partir de uma configuração na qual as moléculas estão todas alinhadas aproximadamente na mesma direção.

1.3.5.5. Condições de Equilíbrio e Transformações de Fase

A etapa de equilíbrio em uma simulação é realizada visando que o sistema evolua de uma configuração de partida até alcançar uma nova condição de equilíbrio. As propriedades normalmente monitoradas para verificar se a condição de equilíbrio foi alcançada são a energia, pressão, temperatura⁴⁴.

Durante a simulação de um retículo cristalino, por exemplo, os átomos devem permanecer nas mesmas posições, mantendo alto grau de ordenamento. Caso alguma transição de fase ocorra, uma fusão por exemplo, o grau de ordenamento vai diminuir, podendo ser acompanhado através de um parâmetro de ordem translacional dos átomos, íons ou moléculas^{44,46}. A ordem translacional é definida como:

$$\lambda = 1/3 [\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z] \quad (1.22)$$

sendo que a ordem numa direção (x), é dada por:

$$\lambda_x = 1/N \sum \cos(4\pi x_i/a) \quad (1.23)$$

onde a é igual ao comprimento do eixo e N o número de partículas. O parâmetro de ordem será igual a 1 para o cristal e tenderá para zero no estado líquido. No caso dos cristais líquidos também podem ser definidos parâmetros de ordem, sendo para isso necessário a definição do vetor eixo principal das moléculas^{44,46}.

O deslocamento quadrático médio (msd) pode ser utilizado para estabelecer a fusão de um sólido. Para o caso de um fluido, onde não se observa estrutura regular, o msd gradualmente aumenta com o tempo. No caso de um sólido, por outro lado, o msd oscila em torno de um valor médio. O tempo da etapa de equilíbrio não deve ser menor do que 10 ps na simulação. No fim do período de equilíbrio toda memória da configuração inicial deve ter sido perdida. Para o caso das transições de fase são exigidos períodos de equilíbrio mais longos.

Capítulo II

Objetivos

2.0. Objetivos

Os objetivos desta tese se inserem no contexto dos estudos desenvolvidos no **Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES)**, do Instituto de Química da Unicamp, concernentes aos diferentes aspectos da Química do Estado Sólido e de Materiais. Os trabalhos envolvem materiais bidimensionais (lamelares) e sua química de intercalação, complexos de ciclodextrinas, vidros de metais pesados para óptica não-linear, vidros dopados com nanocristais de semicondutores, obtenção de guias de onda por troca iônica; precursores de semicondutores cerâmicos de gap largo (óxidos mistos), transformações térmicas e reações topoquímicas; método sol-gel aplicado a derivados da família NASICON e, recentemente, o estudo das interações de matrizes porosas com compostos organometálicos e polímeros condutores, e a preparação de filmes finos de óxidos metálicos recobertos com polipirrol.

No contexto dos trabalhos já desenvolvidos no LQES esta Tese envolve o estudo da estrutura de vidros de acetato de lítio e sódio e a capacidade destes materiais para “hospedar” compostos orgânicos ou organometálicos com propriedades ópticas especiais.

Uma vez que na literatura não existe uma descrição experimental completa ou modelo computacional proposto para as fases cristalinas, líquida ou vítrea dos acetatos de lítio e sódio, e a falta de estudos completos sobre o comportamento de moléculas orgânicas nessas matrizes vítreas, foram definidos como objetivos deste trabalho:

1. Simulação das fases cristalinas do acetato de lítio hidratado e do acetato de sódio, através de cálculos de ajuste empírico de potenciais de interação utilizando simulação estática.

2. Simulação das fases cristalina, líquida e vítrea do acetato de lítio anidro por simulação dinâmica molecular.
3. Preparação e caracterização de vidros de acetato de lítio e sódio;
4. Incorporação e caracterização de compostos orgânicos com propriedades ópticas especiais nas matrizes vítreas;

A discussão desta Tese se desenvolverá a partir dos resultados experimentais da caracterização das composições vítreas estudadas, envolvendo os estudos térmicos, processo de cristalização dos vidros e caracterização através de técnicas de DRX, infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{23}Na e ^{13}C . Considerando as particularidades de cada estudo realizado, a discussão dos resultados em cada item sempre se inicia com uma abordagem de aspectos gerais relativos à discussão. Sendo assim, inicialmente, serão apresentados os resultados de simulação estática para o acetato de lítio dihidratado e acetato de sódio anidro. Em seguida, os resultados das simulações de dinâmica molecular para a fase cristalina, líquida e vítrea do acetato de lítio anidro. Por fim, serão apresentados os resultados das incorporações das moléculas de C_{60} , RG6 e DR1 nas matrizes vítreas.

Capítulo III

Metodologia

3.1. Preparação e Caracterização das Matrizes Vítreas

3.1.1. Preparação das Matrizes Vítreas

Os vidros foram inicialmente preparados *in situ* num Calorímetro Diferencial Exploratório (DSC) e resfriado com N₂ líquido. Foram utilizados entre 10-20 mg de amostra. Terminados os estudos de capacidade calorífica e temperaturas características dos vidros preparados *in situ*, um forno do DSC foi adaptado para preparação das amostras vítreas em uma condição aproximada dos experimentos realizados *in situ*, especialmente no que se refere as taxas de aquecimento e resfriamento.

Foram estudadas cinco composições: acetato lítio puro, e misturas de acetato de lítio (L) com acetato de sódio (N) nas razões molares 4:1 (LN41), 3:1 (LN31), 3:2 (LN32), 2:1 (LN21). Após a fusão da mistura física, o forno é resfriado com um copo metálico contendo nitrogênio líquido. Nas condições de trabalho em que os experimentos foram realizados, foi possível preparar de 1 a 3 g dos vidros de interesse. Após a preparação as amostras foram mantidas em dessecador contendo sílica gel, devido ao caráter higroscópico das amostras. Nenhuma amostra foi submetida a polimento.

O acetato de lítio utilizado foi preparado pela reação de ácido acético com carbonato de lítio. O produto final foi recristalizado em etanol, e seco sob vácuo por 8 h à 120 °C. O acetato de sódio foi recristalizado em etanol e seco sob vácuo por 8 h a 120°C. Medidas de Calorimetria diferencial exploratória, DR-X, IV e Raman não evidenciaram a presença de impurezas nos sais de partida. Todos os reagentes usados foram P.A. (Aldrich, Merck).

3.1.2. Incorporação das Matrizes com Compostos Orgânicos - Rodamina 6G ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), (2-4-(4'-Nitrofenilazo)-N-Etil-N-Fenilamino]Etanol) DR1, e Fulereo (C_{60})

Misturas físicas de acetato de lítio e sódio cristalinos foram preparadas nas razões molares já descritas no item 3.1.1.. A incorporação pode ser feita por mistura dos compostos orgânicos sólidos à mistura física dos sais cristalinos, ou tomando-se alíquotas de soluções dos compostos, em concentrações e solventes adequados. No último caso obtém-se uma mistura mais homogênea. Quantidades entre $1 \times 10^{-4}\%$ a $1 \times 10^{-1}\%$ em massa de DR1, C_{60} e RG6 puderam ser adicionadas com boa solubilidade. A fusão em forno foi feita sob vácuo ou sob atmosfera inerte, sendo que a fusão à vácuo pode levar a sublimação de alguns compostos orgânicos. Desta forma, optou-se pela fusão em forno sob atmosfera de argônio. Amostras 1 a 3g da mistura eram colocados numa pequena forma de papel alumínio e fundidas no forno adaptado do equipamento de DSC. O resfriamento pode ser feito envolvendo o forno com uma camisa térmica contendo nitrogênio líquido. Após a preparação as amostras eram guardadas em dessecador contendo sílica gel. Nenhuma das amostras foi submetida a polimento. Todos os reagentes tinham grau P.A. (Merck, Aldrich). As composições dos vidros e das amostras incorporadas são nominais.

3.1.3. Medidas de Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas num Difratorômetro Shimadzu, modelo XD-3A, composto de um goniômetro modelo VG 108R e um tubo gerador de raios-X modelo A-40 Cu. A radiação utilizada foi a $Cu-K_{\alpha}$, com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ e filtro de níquel. As condições de medida foram 30 kV e 20 mA, e varredura de $2^\circ/\text{min}$ em 2θ . O equipamento foi calibrado com silício. As amostras foram analisadas na forma de pó ou na forma de peças.

3.1.4. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas foram realizadas num espectrômetro BOMEM FTIR série MB, na região de 4000-400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e métodos de amostragem em suspensão com Nujol e Fluorolube, com janelas de KBr. As amostras foram preparadas em atmosfera inerte.

3.1.5. Espectroscopia Raman com Resolução Espacial

As medidas foram realizadas em um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microscope, System 3000. O microscópio óptico tem uma resolução de 1,5 μm e laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Os espectros foram obtidos com diferentes valores de potência: 8, 4, 1.8, 0.7, e 0.07 mW de acordo com a intensidade de espalhamento. Foram analisadas amostras na forma de pó e sólido (peças).

3.1.6. Medidas de Ressonância Magnética Nuclear de ^{23}Na e ^{13}C .

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos com amostras pulverizadas, utilizando-se o equipamento BRUKER AC 300/P, campo magnético de 7,05 T, com ângulo de rotação mágico, as frequências de ressonância em 79,4 MHz para ^{23}Na . As medidas foram realizadas com a técnica de HP Decoupling (HPDEC), com tempos de aquisição 0,02 s, tempo de relaxação de 0,5s e pulsos de 90° , utilizando-se como padrão interno uma solução 1mol/L de NaCl.

As medidas de ^{13}C foram realizadas com a técnica de polarização cruzada e rotação com ângulo mágico (CP-MAS) na frequência de 75.4 MHz. O tempo de aquisição foi de 0.15s, tempo de relaxação de 3 s, utilizando-se como padrão interno o TMS.

3.1.7. Medidas de Absorção e Emissão na Região do UV-Vísivel

Os espectros de absorção na região do ultravioleta/visível foram obtidos no espectrofotômetro Hewlett Packard, modelo 8452A. As medidas foram realizadas colocando-se a amostra diretamente na direção do feixe de luz e tendo o ar como referência, na região de 200 a 800 nm.

As medidas de fluorescência das amostras vítreas contendo rodamina 6G foram realizadas no espectrofluorímetro 500 SPF Aminco. A fenda de excitação foi de 4 nm e a de emissão de 2 nm. A excitação foi feita em 500 nm com as amostras colocadas diretamente no feixe de luz.

3.1.8. Estudos de Cristalização e Determinação de Parâmetros Termodinâmicos dos Vidros

As medidas de DSC foram feitas usando cadinhos de alumínio selados, sob fluxo de 50 mL/min de argônio. O equipamento de DSC foi calibrado periodicamente usando como padrões índio e safira.

As fusões de 10-20 mg da mistura física foram feitas *in situ* em cela de DSC, seguido de resfriamento com N₂ líquido. Foram utilizadas taxas de aquecimento entre 5 e 20° C/min para o método não-isotérmico. Temperaturas entre 40-171° C foram usadas para o método isotérmico. Neste caso, as amostras foram aquecidas até a temperatura escolhida e permaneciam nessa temperatura por 20 min.

Os valores de capacidade calorífica, em fase sólida, foram determinados em um calorímetro diferencial exploratório Dupont 2000. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5° C/min, na faixa de aquecimento de 0 - 160° C para os sais de partida e vidros. A safira foi utilizada como referência.

3.2. Estudos de Simulação Computacional

3.2.1. Estudos de Simulação Estática

O procedimento utilizado foi baseado na definição dos potenciais através do método do ajuste empírico. Para tal utilizou-se programa *General Utility Lattice Program (GULP)*⁴². A minimização da energia é o pré-requisito para outros cálculos, tais como das propriedades de retículo e fônons. Devido a inexistência de dados sobre constantes dielétricas, elásticas, e frequências de fônons para os compostos estudados, acetato de sódio e acetato de lítio, o ponto de partida para as simulações foram os parâmetros cristalográficos disponíveis para os polimorfos do acetato de lítio hidratado e acetato de sódio anidro. Os potenciais foram otimizados até que fosse obtido uma boa concordância entre os parâmetros cristalográficos calculados e experimentais, considerando a ausência de números de onda de fônons negativos.

A função potencial utilizada foi aquela definida na equação 1.3 e 1.14, Capítulo I, sendo que não foram considerados potenciais de torção. Foram utilizadas cargas parciais para os diferentes átomos. Apesar de ser uma representação simplificada da distribuição de cargas no sistema, a falta de um método universal e definido para determinar a complexa distribuição de cargas permite o uso do método de ‘tentativa e erro’.

Foram desenvolvidos potenciais de interação para as fases cristalinas do acetato de lítio hidratado, nas formas I (estável a 1,5 K) e forma II (estável a 293 K), e para o acetato de sódio anidro nas formas I e II.

3.2.2. Simulação de Dinâmica Molecular

A simulação dinâmica molecular foi realizada com o programa DLPOLY⁴³. Todos os cálculos foram realizados em *ensemble* NPT-constante (número de átomos, pressão e temperatura constante).

Os potenciais de interação foram transferidos dos cálculos de simulação estática, sendo que não foram utilizadas funções potenciais intramoleculares. Todas as moléculas foram consideradas como sistemas rígidos. Os potenciais foram aplicados aos polimorfos do acetato de lítio hidratado e do acetato de sódio.

O experimento da geração de um modelo para a fase cristalina do acetato de lítio anidro, fase líquida e vítrea estão descritos abaixo. A configuração de partida foi criada

através do arranjo inicial do polimorfo II do acetato de sódio, pela substituição de íons sódio por lítio nos sítios cristalográficos. A estrutura cristalina foi estudada de 300 a 0 K em intervalos de 50 K, com 400 ps de tempo de simulação, sendo 300 ps em fase equilíbrio, e cada *time step* foi de 5×10^{-3} ps.

Depois de obtido o modelo para a fase cristalina, o sistema foi aquecido entre 100 a 800 K. O intervalo de temperatura na região de transição sólido-líquido foi de 10 K. A condição de equilíbrio foi de 15 ps em cada temperatura com tempo total de corrida de 75 ps até 560 K, após esta temperatura a corrida total foi de 150 ps. O *time step* foi de 3×10^{-3} ps.

A terceira etapa da simulação envolveu o resfriamento da fase líquida em intervalos de 25 K entre 800 – 300 K. O número total de *time step* foi de 1×10^5 em cada corrida a partir de 800K, com 8×10^5 de período de equilíbrio, cada *time step* de 3×10^{-3} ps. A taxa total de resfriamento foi da ordem de $8,33 \times 10^{10}$ K/s.

As condições de equilíbrio foram mantidas até que o sistema adquirisse estabilidade, considerando que não houvesse variação significativa em energia, temperatura e pressão durante a simulação. A caixa de simulação foi formada com 216 moléculas rígidas, 1728 átomos, e corresponde a 27 celas unitárias cristalográficas. A pressão durante a simulação foi mantida constante, 0 kbar. O volume da caixa de simulação podia variar para acomodar as diferenças de densidade entre as fases à pressão constante.

Capítulo IV

Resultados e Discussões

4.1. Processo de Fusão dos Vidros e Temperaturas Características

Sais carboxilatos formam uma classe especial de líquidos iônicos. A fusão desses sais pode envolver: i) desordem posicional de subretículos dos cátions e ânions, os quais podem ocorrer em diferentes temperaturas; ii) mudança no movimento intramolecular orientacional dos fragmentos dos ânions orgânicos; iii) mudança nos movimentos orientacionais intermoleculares (desordem em um ou alguns dos eixos principais dos ânions); e iv) associação, ou seja, a formação de compostos de coordenação e diferentes *clusters* supramoleculares³².

A Tabela 2 apresenta os valores das temperaturas características dos vidros preparados *in situ* na cela do equipamento de DSC.

Tabela 2. Temperaturas características dos vidros obtidos *in situ* em cela de DSC

Vidros	T _c (K)	T _g (K)	T _{m1} (K)	T _{m2} (K)	T _{m3} (K)
LN41	424	372	500	508	-
LN32	429	347	446	455	475
LN31	424	368	430	453	502
LN21	425	352	446	455	481
LiAc	442	406	563	-	-

T_c: Temperatura de Cristalização; T_g: Temperatura de Transição Vítrea; T_m: Temperatura de fusão. Erro estimado nas medidas $\pm 5^\circ$ K.

Por analogia com os dados dos diagramas de fase reportados na literatura^{23-24,55} para soluções sólidas dos sais, observa-se que os vidros apresentam fusão incongruente, possivelmente com formação de compostos do tipo 4LiAc.NaAc, 3LiAc.NaAc,

3LiAc.2NaAc, e 2LiAc.NaAc. Observando as curvas de DSC (Figura 4.1) verificamos um perfil típico para vidros, ou seja, transição vítrea bem definida e os eventos de cristalização e fusão.

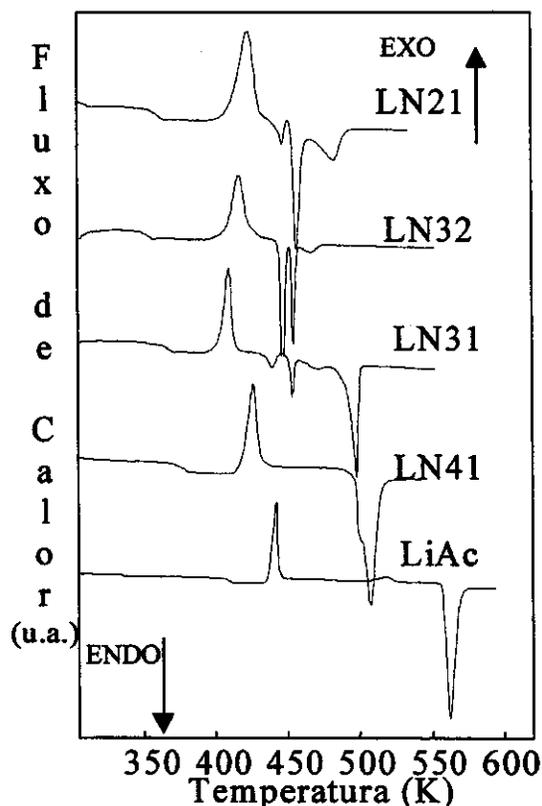


Figura 4.1. Curvas de DSC para as composições: LN41, LN31, LN32, LN21 e LiAc vítreo

No caso de vidros à base de óxidos, a temperatura de transição vítrea geralmente diminui com o decréscimo do número de coordenação dos cátions formadores da rede, ou seja, com formação de oxigênios não em ponte (*non-bridging*), quebrando a cadeia polimérica⁵⁶. Este efeito geralmente é chamado de ‘despolimerização’. Em vidros fosfatos, por exemplo, a presença de um valor mínimo de T_g , relativamente à composição, mostra o efeito de mistura alcalina, ou seja a presença de pares de cátions diferentes na esfera de coordenação mais próxima, Li – O – (Na,Li)⁵⁷⁻⁶⁰. O valor de T_g para os vidros de acetato de lítio e sódio, apresenta o mesmo tipo de comportamento: diminui com o aumento da razão [Na/Li], como observado na Figura 4.2.

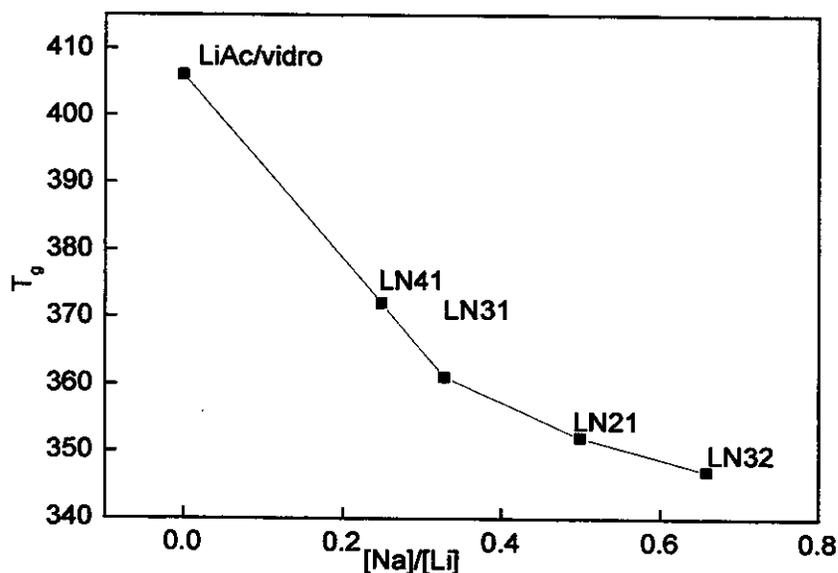


Figura 4.2. Gráfico de valores de T_g versus a razão $[Na/Li]$ para as diferentes composições de vidros de acetato de lítio e sódio

Tal comportamento se deve a um efeito de substituição de íons lítio por sódio na esfera de coordenação mais próxima. Esta situação não seria observada se os íons ocupassem diferentes domínios na estrutura vítrea. A mistura de íons alcalinos pode influir significativamente nos fenômenos de transporte que ocorrem em sistemas vítreos.

4.2. Medidas de Capacidade Calorífica à Pressão Constante (C_p) dos Vidros

A variação nos valores de C_p na transição vítrea reflete a energia adicional necessária para ativar os graus de liberdade translacionais e rotacionais. A magnitude da variação está relacionada com a extensão da ordem topológica das ligações que descrevem a estrutura do líquido à curta e média distância.

O modelo do oscilador harmônico prevê que a capacidade calorífica máxima a volume constante de um sólido é de $3R$ g-átomo, que é conhecida como lei de Dulong – Petit. Formalmente é necessário calcular $3R$ da capacidade calorífica à pressão constante com a expressão que relaciona C_p e C_v . No entanto, as diferenças entre C_p e C_v são da

ordem de 10^{-4} , as quais são menores do que o erro experimental podendo, portanto, serem desprezadas⁶¹.

Foram realizadas, nesta Tese, medidas das capacidades caloríficas dos vidros LN41, LN21 e acetato de lítio, além dos acetatos de sódio anidro e acetato de lítio anidro cristalinos. Os resultados para o acetato de lítio cristalino e vítreo³¹, bem para o acetato de sódio anidro⁵⁵ reproduzem dados da literatura.

A capacidade calorífica de sólidos cristalinos seguem uma dependência com a temperatura:

$$C_p = c_1 T^\alpha + c_D T^3 + c_{exc}. \quad (4.1)$$

O primeiro termo é quase linear com a temperatura ($\alpha \approx 1$). O termo ($c_D T^3$) é o calor específico de Debye e c_{exc} é a contribuição excedente no calor específico de materiais não cristalinos em baixa temperatura⁶⁷.

Na Figura 4.3, observa-se um desvio no valor da capacidade calorífica na região de transição vítrea, diferentemente dos materiais cristalinos. Pode ser observado com clareza diferenças marcantes entre o comportamento dos vidros e dos sais precursores. Enquanto que, nestes últimos têm-se um comportamento praticamente linear, para os vidros são observados uma variação no C_p no intervalo de temperatura de 410-355K, região onde ocorrem as transições vítreas. Estes resultados tratam-se de mais uma evidência experimental da formação de fases vítreas nestes sistemas.

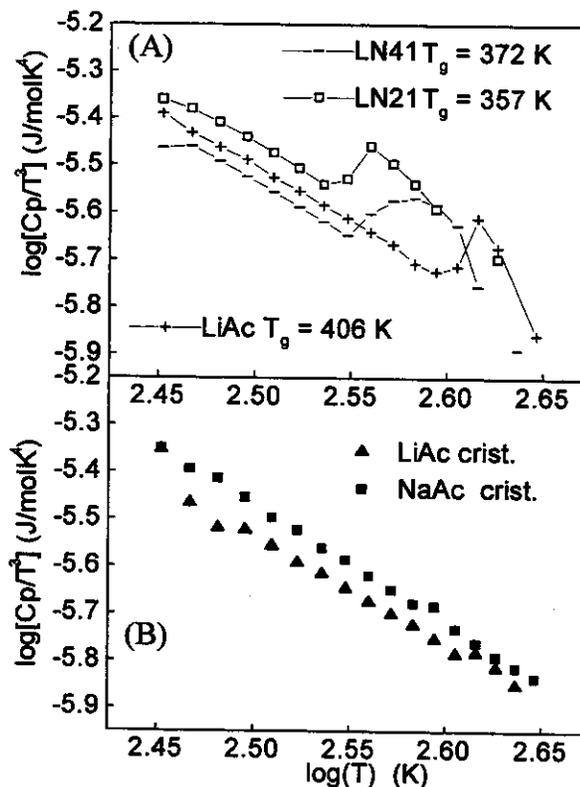


Figura 4.3. Gráficos de Capacidade calorífica (C_p) em função do logaritmo da temperatura: (A) vidros com composições LN41, LN21 e acetato de lítio ; (B) acetatos de lítio (LiAc) e acetato de sódio (NaAc) cristalinos

Existem diferentes proposições de parâmetros para a distinção entre líquidos fortes e frágeis na literatura^{61-66,68}. A variação da capacidade calorífica durante a transição vítrea, ΔC_p é um dos parâmetros mais utilizados. Pequenos valores de ΔC_p são esperados para líquidos fortes, enquanto que para os líquidos frágeis, – os quais apresentam grandes modificações na topologia configuracional entre a fase líquida e vítrea –, verifica-se alguns valores mais altos de ΔC_p (Tabela 3). A fragilidade de um líquido está associada ao comportamento dos seus tempos de relaxação com a temperatura. Assim, líquidos mais frágeis tendem a apresentar uma maior redução nos tempos de relaxação com o aumento da temperatura do que líquidos fortes. Isto é evidenciado pelo desvio nas curvas de T_g quando se aplica a equação de Arrhenius^{21,67}. No entanto, ainda não se tem um método ou parâmetro conclusivo para resolver esta questão. Os estudos parecem encaminhar-se para

a generalização de que alguns líquidos podem ser frágeis ou fortes dependendo da faixa de temperatura em observação, e até mesmo, do tipo de parâmetro observado.

Os acetatos alcalinos líquidos são classificados como líquidos frágeis. Não existem as ligações covalentes direcionais que caracterizam os chamados líquidos 'fortes', tais como o SiO_2 , porém a forte interação cátion-ânion gera, tanto efeitos de polarização quanto cooperativos, que podem influenciar o seu mecanismo de relaxação.

Comparando os valores de ΔC_p encontrados para os vidros de acetato com aqueles para líquidos frágeis típicos, como $\text{KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$, glicerol e polipropileno (Tabela 3) observa-se que os valores são mais próximos aos de líquidos fortes, como B_2O_3 e P_2O_5 . Apesar disto, avalia-se que a variação de ΔC_p , nestes casos, não é suficiente para uma distinção inequívoca do caráter forte ou fragilidade dos acetatos de lítio e sódio.

Tabela 3. Valores de C_p , ΔC_p na transição vítrea (T_g) para diversas composições vítreas

Vidro	T_g (K)	ΔC_p (cal/g-átomo.K)	C_p (cal/g-átomo.K)
LiAc*	406	1,98	4,83±0,50
LN41*	372	1,72	3,95±0,50
LN21*	357	1,46	4,34±0,50
SiO_2 ⁶³	1463	0,144	-
B_2O_3 ⁶³	539	2,1	-
P_2O_5 ⁶³	590	1,27	-
At-polipropileno ⁶³	265	2,43-1,99	-
Glicerol ⁶³	186	4,41	-
$\text{KNO}_3 - \text{Ca(NO}_3)_2$ ⁶³	333	3,82	-
69,9% SiO_2 + 20,4% Na_2O + 9,8% CaO ¹⁸	829	1,41	-

* Esta tese

É bem conhecido que a capacidade calorífica dos vidros aumenta com o aumento da temperatura, sem entretanto, ultrapassar o valor máximo de 3R. Os valores

relativamente baixos de C_p indicam que a mudança configuracional associada com o estado líquido ocorre pela quebra de ligações características em baixa temperatura⁶⁶. Este processo não envolve ligações do tipo C-H, C-C e C-O, as quais não são suficientemente excitadas, ou seja: não existe suficiente energia térmica para quebrá-las. Os resultados de C_p refletem a semelhança entre a ordem à curta distância das fases vítrea e líquida.

4.3. Processo de Cristalização dos Vidros

As propriedades químicas ou físicas de um vidro dependem de sua estrutura e composição química. A estrutura dos vidros e cristais pode ser bastante semelhante, mesmo à média distância, fazendo com que o cristal possa servir como um bom modelo para prever as propriedades dos materiais vítreos⁶⁹⁻⁷¹.

A grande maioria das transformações polimórficas são descritas por um processo conhecido como nucleação - crescimento. Dependendo da natureza do material e das mudanças de fase envolvidas, dois tipos de nucleação podem ser distinguidas: i) a homogênea que ocorre quando todos os elementos de volume da fase original são química, energética e estruturalmente idênticas, sendo desta forma, inerentemente um fenômeno aleatório e, ii) heterogênea, onde temos um processo de nucleação não aleatório ocasionado pela presença de grandes quantidades de defeitos, tais como, vacâncias, impurezas, efeitos de contorno de grão, etc.⁷². Parâmetros cinéticos de cristalização de vidros são indicadores da estabilidade do vidro para aplicações práticas, como por exemplo, a obtenção de fibras ópticas, lasers, vitrocerâmicas, etc.

As teorias de transformação de fases podem ser empregadas para explicar os mecanismos de cristalização a partir de dados isotérmicos e não-isotérmicos obtidos por técnicas de calorimetria diferencial exploratória (DSC). Desta forma, o processo de cristalização de vidros à base de acetato de lítio e sódio, descritos nesta Tese, foi estudado a partir dos resultados isotérmicos e não isotérmicos de DSC aplicados a métodos empíricos, para obtenção dos parâmetros cinéticos de cristalização. A aquisição de dados em equipamentos computadorizados minimizam os erros experimentais aleatórios, de sorte

que tais procedimentos podem ser realizados, considerando-se as limitações e aproximações impostas por cada método.

4.3.1. Determinação dos Índices de Avrami

A teoria de nucleação clássica foi derivada por Turnbull e Fischer⁷³, e nos últimos 50 anos está sendo intensamente utilizada. Nesta teoria os processos de nucleação e crescimento são considerados separadamente, sendo a cristalização total resultante da combinação desses dois processos. A cinética de cristalização total é normalmente descrita pela teoria de Kolmogorov – Johnson – Mehl – Avrami, conhecida como teoria KJMA⁷⁴⁻⁷⁶. Mecanismos de transformação de fase em vidros, polímeros e metais são estudados com base nessa teoria⁷⁷⁻⁸⁵.

A teoria de Avrami está baseada em três premissas: i) a nucleação é aleatória, ou seja, a possibilidade de formar um núcleo na unidade de tempo é a mesma para todos os elementos de volume do sistema; ii) a nucleação ocorre a partir de um certo número de embriões (N) que gradualmente são consumidos; o número de embriões diminui pelo crescimento da área crítica (tornando-se um núcleo crítico) ou pela absorção por uma fase em crescimento; iii) a taxa de crescimento (U) é constante até que as regiões de crescimento imponham limites uma a outra e o crescimento cesse na interface entre as fases, embora possa continuar em outra região⁷¹.

A fração transformada nestas condições será :

$$x = 1 - \exp [-6gNU^3/v^3 (\exp (-vt) - 1 + (vt) - ((vt)^2/2) + ((vt)^3/6))] \quad (4.2)$$

onde g é o fator de forma, igual a $4\pi/3$ para grãos esféricos, t é o período de tempo, v é a taxa de crescimento por embrião.

Valores pequenos de (vt) implicam que a taxa de nucleação:

$$I = Nv \exp(-vt), \quad (4.3)$$

é constante. Expandindo o $\exp(-vt)$ pode-se obter uma equação do tipo:

$$x = 1 - \exp(-g I_0 U^3 t^4/4), \quad I_0 = N v \quad (4.4)$$

Tal situação é válida para grandes valores de N e quando o número de embriões não é exaurido até o fim da transformação, o que equivale a uma nucleação homogênea.

Quando os valores de vt são grandes, significa que todos os centros de nucleação são exauridos no início da transformação.

$$x = 1 - \exp(-g N U^3 t^3), \quad (4.5)$$

Nesse caso N é pequeno e tem-se uma nucleação rápida, ou seja heterogênea.

A equação de velocidade para um processo de nucleação e crescimento tridimensional foi expresso por Avrami pela taxa de transformação em função da fração transformada, sendo dada por:

$$dx/dt = k f(x), \quad (4.6)$$

onde $f(x)$ é uma função da fração cristalizada e k é a constante de velocidade.

Empiricamente admite-se que a cinética isotérmica de um grande número de transformações pode ser descrita por uma equação de forma geral:

$$dx/dt = k^n t^{n-1}(1-x) \quad (4.7)$$

onde k , como já visto é a constante de velocidade, t é o tempo, x é a fração transformada; n é uma constante que depende do mecanismo da reação. Integrando-se esta equação tem-se:

$$x = 1 - \exp(-kt)^n \quad (4.8)$$

A equação (4.8) abrange todos os casos onde a taxa de nucleação (I) é uma função decrescente no tempo até um limite em que I é constante, nucleação homogênea. A aplicação dessa equação aos sistemas que nucleiam heterogeneamente pode ser feita se a nucleação ocorre a partir de um número constante de sítios, ativados com uma taxa constante, até uma etapa intermediária da transformação.

Se partículas crescem esfericamente no volume interno da amostra, então n varia de 1,5 a 4. Se o crescimento vem da superfície para o centro então espera-se que n seja diferente⁷¹. Equações de velocidade com esta forma são conhecidas como equações de Avrami. Essa equação pode ser linearizada, assumindo a seguinte forma:

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln k + n \ln t \quad (4.9)$$

A linearidade da equação (4.9) é tomada como uma indicação da validade da teoria de KJMA. Através dela foi obtido o parâmetro empírico n (índice de Avrami) para as composições vítreas estudadas. Na Figura 4.4 é mostrado o resultado da aplicação desta para o acetato de lítio vítreo. As amostras LN41, LN31, LN32 e LN21 apresentaram o mesmo comportamento.

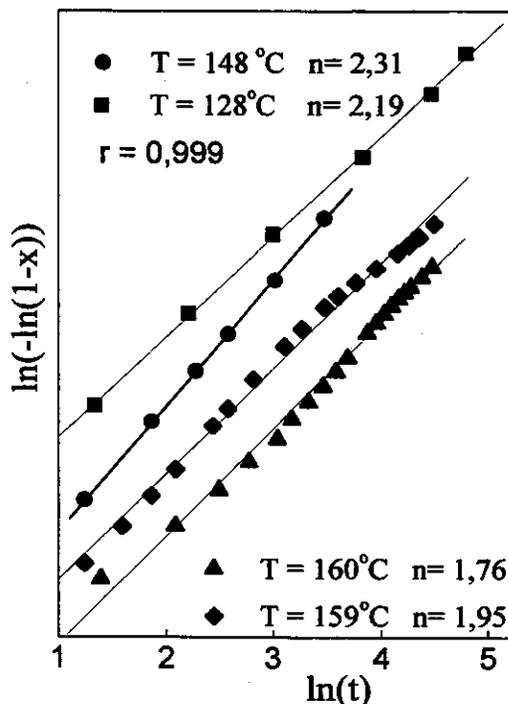


Figura 4.4. Gráfico da determinação de (n) com base na equação de Avrami para o vidro de acetato de lítio

O índice de Avrami pode relacionar-se com fatores que regem as taxas das transformações de fase, tais como interface, difusão e geometria das partículas resultantes.

A convalidação de dados obtidos de experimentos de DSC pode ser feita por comparação entre resultados obtidos por métodos não isotérmicos. Para tanto, resultados de medidas de DSC em diferentes taxas de aquecimento foram analisados pelo método pseudo-isotérmico de Ozawa⁸⁶, cuja equação é dada por:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln[k(T-T_0)] - \ln\alpha \quad (4.10)$$

onde x é a fração cristalizada numa temperatura (T), em curvas de cristalização obtidas a diferentes taxas de aquecimento, α . Uma das dificuldades do método é obter mais que dois ou três valores de x, na mesma temperatura, para diferentes taxas de aquecimento. Tal fato é devido ao deslocamento da posição dos picos de cristalização com o aumento da taxa de aquecimento, diminuindo a precisão na determinação do valor de n. A Figura 4.5 é

um gráfico da aplicação da equação (4.10) para a amostra LN31, sendo representativo das composições LiAc, LN41, LN32 e LN21, também estudadas nesta Tese. O conjunto de linhas paralelas mostra que o mecanismo não muda dentro da faixa de temperatura estudada. Quando isto ocorre diz-se que o processo é isocinético.

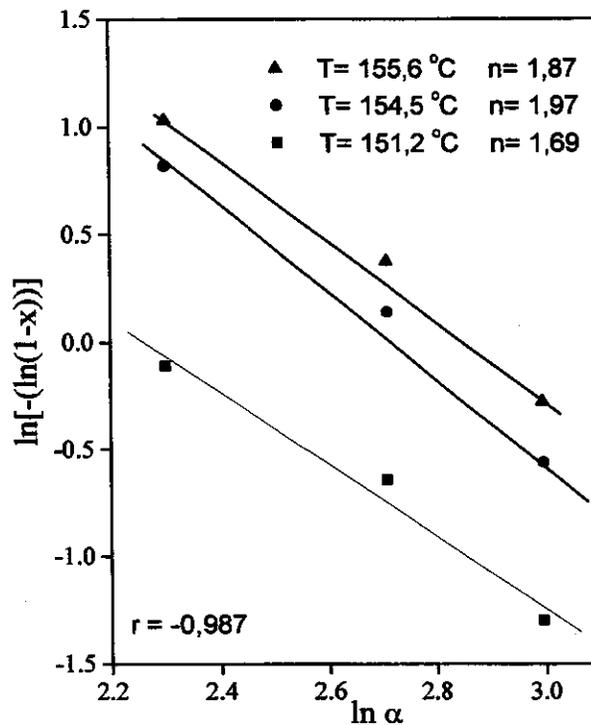


Figura 4.5. Gráfico da determinação dos índices (n) com base no método de Ozawa para a composição LN31

Na Tabela 4 estão sumarizados os valores médios de (n) obtidos nas diferentes temperaturas para os métodos isotérmico (Avrami) e não isotérmico (Ozawa). As condições de transformação sugerem que a cristalização dos vidros é tridimensional com velocidade de nucleação decrescente, sendo o crescimento dos cristais controlado por difusão. O valor de (n), nas diferentes temperaturas estudadas no método isotérmico, mantém-se em torno do valor médio, indicando que o mecanismo de cristalização e, conseqüentemente, a nucleação não se altera durante a transformação.

Tabela 4. Índices de Avrami calculados por método isotérmico e não isotérmico para as diferentes composições estudadas

amostra	n (Avrami)	n (Ozawa)	Condições de Transformação ⁷⁹		
			CCD	CCI	
LN41	2,33±0,06	1,99±0,31	CCD	CCI	
LN32	2,16±0,07	1,86±0,40	>2,5	> 4	VNC
LN31	2,11±0,06	1,85±0,26	2,5	4	VNCT
LN21	2,22±0,07	2,88±0,41	1,5<n< 2,5	3<n < 4	VND
LiAc	2,24±0,07	2,17±0,52	1,5	3	VNZ

CCD: Crescimento Controlado por Difusão; CCI: Crescimento Controlado por Interface; VNC: Velocidade de Nucleação Crescente; VNCT: Velocidade de Nucleação Constante; VND: Velocidade de Nucleação Decrescente; VNZ: Velocidade de Nucleação Zero

A largura a meia altura dos picos de cristalização são da ordem de 2,5 a 10°C (ΔT), dependendo da taxa de aquecimento utilizada, sendo portanto, relativamente estreitos e bem definidos (Figura 4.1). Picos de cristalização estreitos (ΔT pequenos, n próximo a 3) implicam em cristalização no “bulk”, enquanto que picos largos (ΔT grande, n próximo a 1) significam cristalização superficial⁸⁰. Os resultados indicam que o processo de cristalização no “bulk” é predominante. Existem evidências de que similaridade estrutural entre vidros e cristais favorece a nucleação homogênea⁶⁹⁻⁷⁰.

4.3.2. Determinação das Energias de Ativação para o Processo de Cristalização

Em geral, admite-se que a energia de ativação para crescimento do cristal é equivalente a energia de ativação do fluxo viscoso, ou ainda, que ocorre um mecanismo comum para o fluxo viscoso e a cristalização. Assim, energias de ativação mais baixas, correspondem a vidros mais estáveis, ou seja, valores baixos de energia de ativação indicam um perfil de viscosidade mais favorável para a formação do vidro^{78,87}.

Para verificarmos as variações nos valores de energia de ativação durante o processo de cristalização utilizou-se o método da fração constante (MFC)⁸⁸. Esse método baseia-se no fato de que a fração transformada x e o tempo t estão funcionalmente

relacionados, e, assim, é possível fazer do tempo uma variável dependente, definida pela seguinte equação:

$$\ln(t_x) = \text{const} - \ln A + E_a/R (1/T), \quad (4.11)$$

o tempo t_x para um dado valor da fração transformada é determinado a partir dos experimentos isotérmicos, e o gráfico de $\ln(t_x)$ em função de $1/T$ permite obter o valor de E_a . Tais resultados são apresentados na Figura 4.6 para a composição LN41, o qual é representativo das composições LN31, LN32, LN21 e acetato de lítio vítreo.

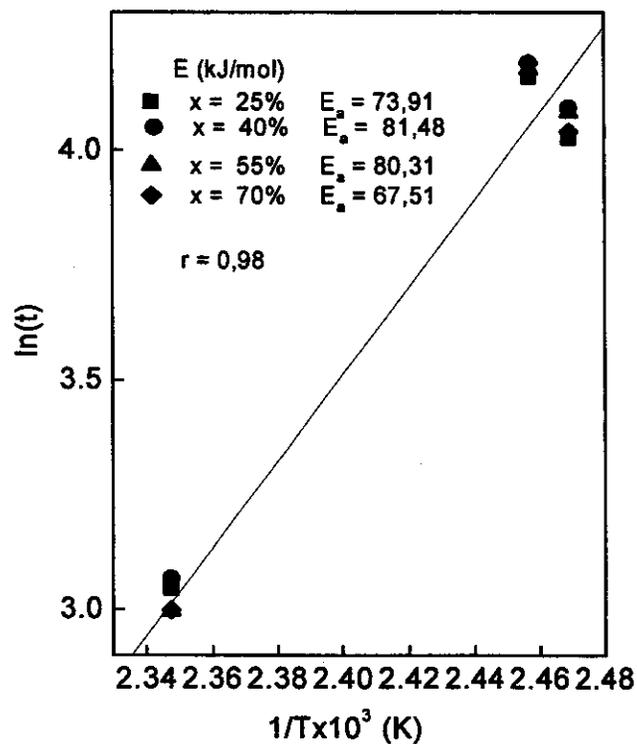


Figura 4.6. Gráfico da obtenção da energia de ativação (E_a) pelo método da fração constante (MFC) para a composição LN41

Os valores E_a também foram calculados pelo método sugerido por Piloyan⁸⁹ para experimentos não-isotérmicos. Foi possível determinar a energia de ativação aparente diretamente da curva de DSC, a partir da equação:

$$\ln \Delta T = C - \ln f(x) - E_a/RT \quad (4.12)$$

onde ΔT é a deflexão entre a linha base e a curva de DSC na temperatura T . Considerando que ΔT é proporcional à velocidade de reação instantânea e que para valores de x entre 0,05-0,8 (até o pico máximo do efeito térmico), a variação na temperatura tem maior efeito sobre o valor ΔT do que a variação em (x) , para as taxas de aquecimento utilizadas, pode-se, então, fazer a seguinte aproximação:

$$\ln \Delta T = C - E_a/RT \quad (4.13)$$

A Figura 4.7, representa a curva de E_a para o vidro de acetato de lítio. A Tabela 5 sumariza os valores médios de energia de ativação aparente determinados para todas as composições vítreas utilizando métodos isotérmicos e não- isotérmicos.

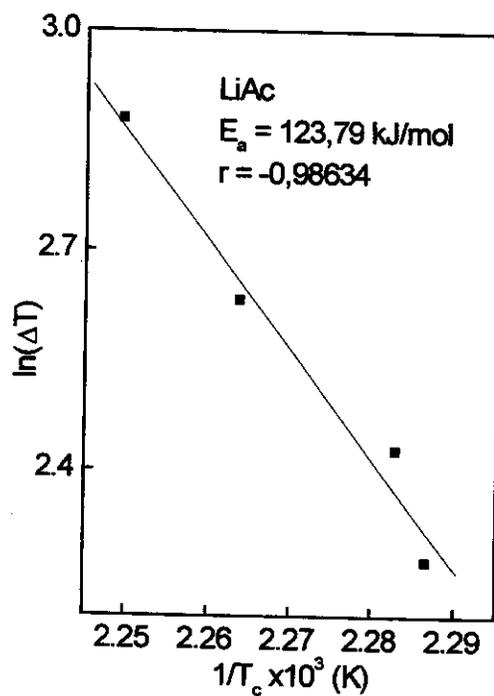


Figura 4.7. Gráfico da determinação da energia de ativação pelo método de Piloyan para o vidro de acetato de lítio

Os valores obtidos são muito próximos aos valores de E_a determinados para os picos de cristalização de vidros à base de fosfato⁹⁰. As composições com maior teor de acetato de sódio apresentam energias de ativação menores.

Tabela 5. Valores de energia de ativação aparente obtidos pelos métodos isotérmicos (MFC) e não isotérmicos (Piloyan) para as composições vítreas estudadas

(%) mol	E_a (kJ/mol) (MFC)	E_a (kJ/mol) (Piloyan)
LN41(80:20)	75,80±14,00	107,91±34,25
LN32(60:40)	49,09±11,03	39,91±4,39
LN31(75:25)	65,41±1,03	107,92±19,45
LN21(66:33)	109,33±37,75	77,90±13,80
CH ₃ COOLi	117,56±4,87	123,79±14,63

Vale lembrar que para óxidos e líquidos orgânicos, o transporte na interface parece envolver rearranjos moleculares semelhantes àqueles que ocorrem durante o fluxo viscoso (reorientação das moléculas, quebra das ligações direcionais, etc.), enquanto que para metais, a reorientação e quebra das ligações não é necessária para o crescimento dos cristais⁹¹.

A energia de ativação do fluxo viscoso para o acetato de lítio (44, 93kJ/mol a 310°C), por exemplo, é muito mais elevada do que para os demais acetatos de metais alcalinos, como o caso do acetato de sódio (17,36 kJ/mol a 355°C)⁵⁵. A inexistência de estudos sobre a natureza das propriedades de transporte de misturas de acetato de lítio e sódio, não permite traçar correlações precisas entre a energia de ativação para a cristalização e a energia de ativação do fluxo viscoso. No entanto, pode-se observar na Figura 4.8, a variação nos valores de energia de ativação aparente em relação a fração cristalizada nos vidros estudados.

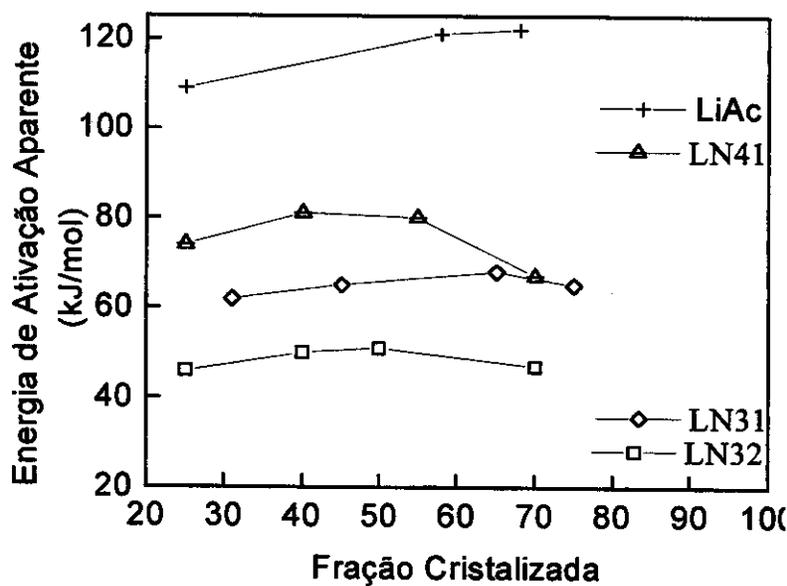


Figura 4.8. Gráfico da energia de ativação (E_a) versus a fração cristalizada obtidas pelo método MFC para os vidros LN41, LN31, LN32 e LiAc

As curvas mostram que a energia de ativação diminui com a redução da fração de acetato de lítio na composição. Além disso, esses valores para as composições com menor teor de acetato de lítio, apresentaram uma maior separação entre as temperaturas de cristalização e a temperatura de transição vítrea, fornecendo, assim, um indicativo da estabilidade vítrea, ou seja, do grau de dificuldade de cristalização da amostra.

4.4. Estudos da Ordem a Média e Longa Distância

A caracterização das amostras vítreas por difração de raios-X, Figura 4.9, revelou a presença de dois halos, um na região de 5 a 15° de 2θ , e outro acima de 20° característico dos materiais não-cristalinos. A região entre 5 e 15° de 2θ corresponde aos planos formados pelos grupos carboxilatos, e estão relacionados a orientação das moléculas relativamente aos seus eixos. Nenhuma linha de difração de Bragg foi observada, indicando a natureza desordenada à media e longa distância que caracteriza os sistemas vítreos. O pico em torno de 21° (2θ) é atribuído ao filme polimérico de

recobrimento utilizado para evitar cristalização por hidratação do material vítreo durante as medidas.

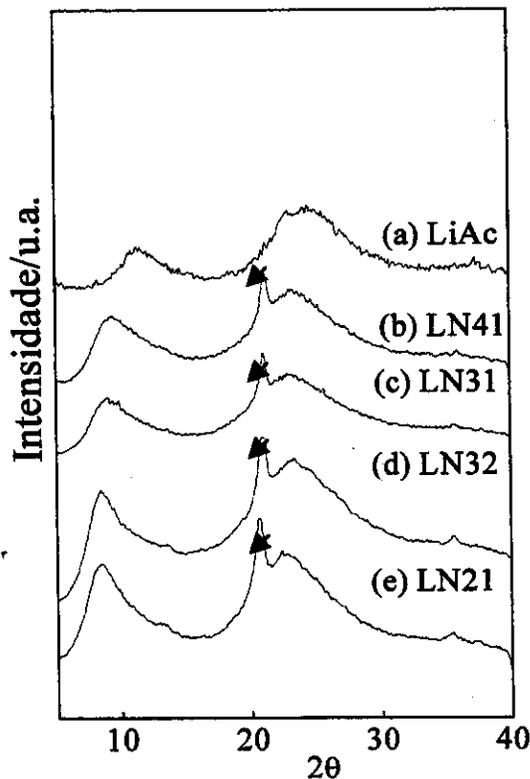


Figura 4.9. Difratogramas de raios-X das amostras vítreas: (a) LiAc; (b) LN41; (c) LN31; (d) LN32; (e) LN21; (Pico em torno de 21° (2θ) referente a filme polimérico de recobrimento dos vidros)

É interessante notar que após serem submetidas a tratamento térmico, as medidas de difração de raios-X de todas as amostras mostraram que, em temperaturas próximas a T_g o processo de cristalização já se inicia. Acreditou-se, por muito tempo, que vidros não cristalizavam em temperaturas abaixo da T_g . No entanto, estudos de alguns vidros fosfatos mostraram a presença da cristalização em temperaturas muito abaixo da T_g ⁹²⁻⁹⁴.

O processo de cristalização de vidros carboxilatos metálicos está correlacionado com a formação intermediária do estado cristal - líquido. Os cristais-líquidos são definidos como “fases termodinamicamente anisotrópicas formadas por unidades estruturais anisométricas que estão fortemente correlacionadas umas com as outras, possuindo ordem

translacional unidimensional ou bidimensional e ordem orientacional, unidimensional, bidimensional ou tridimensional”³².

Num cristal líquido termotrópico, a fase anisotrópica pode ser formada termicamente, por aquecimento e fusão do sólido cristalino ou resfriamento do líquido isotrópico. No caso de uma fase liotrópica, esta é formada pelo aumento da concentração de moléculas mesogênicas em solução à temperatura constante. Em ambos os casos, a formação do estado cristal-líquido é induzida por correlações orientacionais das moléculas, surgidas das restrições impostas pelos volumes de exclusão do empacotamento denso. Em geral moléculas com baixa flexibilidade e forte anisotropia de forma.

Em cristais líquidos termotrópicos a diminuição da temperatura faz com que as moléculas fiquem estendidas, isto por que a energia térmica torna-se menor do que as barreiras de energia rotacional intramolecular. Em outras palavras: conformações mais estendidas das moléculas serão mais favorecidas. A força relativa das interações intermoleculares comparadas à energia térmica aumentará, levando ao alinhamento paralelo das unidades, uma vez que geometrias estendidas otimizam as interações intermoleculares, via uma alta fração de empacotamento².

É preciso ter em conta que cristais apresentam ordem posicional e orientacional à longa distância. Líquidos e vidros apresentam somente ordem posicional à curtas distâncias. Assim, devido a anisotropia de forma, cristais-líquidos mostram ordem orientacional de suas moléculas. A estrutura dos cristais-líquidos, pode então, ser descrita usando o conceito de um vetor *diretor*³², o qual é um eixo principal de orientação local das moléculas, também conhecido como parâmetro de ordem e que é definido por:

$$\langle S \rangle = 1/3 \langle (3\cos^2 \theta - 1) \rangle \quad (4.14)$$

onde $\langle S \rangle$ é a fração de moléculas orientadas ao longo de um eixo em uma dada direção, θ é o ângulo entre o eixo e sua direção.

Na Figura 4.10 referente ao tratamento térmico da amostra LN21, observa-se que mesmo em temperaturas abaixo da T_g ocorre o aparecimento de linhas de difração de Bragg. A ausência de picos correspondentes à reflexões de alta ordem, e a presença de

planos de simetria na ausência de uma orientação bem definida das camadas, caracterizados pela presença de picos na região de $5 - 15^\circ$ de 2θ , refletem a transição para a mesofase esmética. Entende-se por mesofase esmética a fase cristal-líquido onde além da ordem orientacional, as moléculas estão distribuídas em camadas, ou seja: apresentam ordem translacional em uma dimensão à longa distância, além da ordem orientacional à longa distância. Por outro lado, a mesofase nemática possui ordem translacional à curta distância (empacotamento denso de líquido) e ordem orientacional uniaxial à longa distância³².

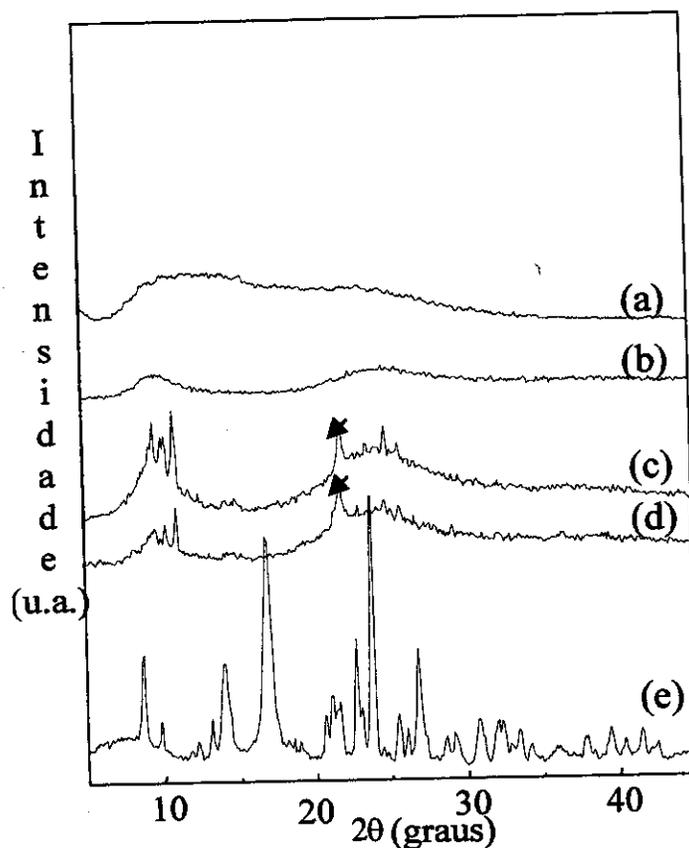


Figura 4.10. Difratoograma de raios-X para a composição LN21 submetida a tratamento térmico: (a) LN21 sem tratamento térmico; (b) $T = 70^\circ\text{C}$ (15 min); (c) $T = 70^\circ\text{C}$ (30 min); (d) 50°C (60 min); (e) $T = 100^\circ\text{C}$ (60 min); (pico em 22° corresponde ao filme polimérico de recobrimento dos vidros)

Esse comportamento, já observado em outros trabalhos, para amostras de acetato de lítio puro²⁸, também foi observado neste Tese para todas as composições formadas por acetatos de lítio e sódio.

4.5. Estudos da Ordem a Curta Distância

O estudo da estrutura e natureza química de diversas composições vítreas pode ser feito usando como sonda íons metálicos de transição. Quando um íon é “convidado” numa rede vítrea à base de óxido ou no estado líquido, é possível imaginar duas situações: i) a estrutura da rede oferece sítios de estereoquímica apropriada e densidade eletrônica que estabilizam o íon metálico; ii) o íon metálico distorce a estrutura local de modo a adquirir uma estereoquímica adequada, causando uma redistribuição de densidade eletrônica dentro da rede⁵⁸.

Alguns estudos espectroscópicos têm sido realizados pela adição de íons de metais da 1a. série de transição em ácido acético, vidros acetatos e vidros nitratos. Nestes casos estudou-se o efeito da matriz ou solvente nas propriedades espectroscópicas (transições d-d) dos diferentes íons. Por exemplo, no vidro $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ e na mistura líquida, verificou-se que Cr(III), Ni(II) e V(IV) estão octaedricamente coordenados, enquanto que Co(II) e, possivelmente Cu(II), têm uma coordenação dodecaédrica distorcida^{13,36}. Os estudos de acetatos metálicos líquidos, usando Co(II) como sonda espectroscópica, foi estudada e os resultados mostraram que é possível distinguir entre a estrutura covalente (polimérica) de vidros de acetato de chumbo e o caráter iônico dos vidros de acetatos alcalinos⁹⁵. A conclusão destes estudos é de que vidros de acetatos alcalinos são considerados essencialmente iônicos com entidades de M^+ e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ separadas⁹⁶⁻⁹⁷. É, ainda sugerido, que os dois oxigênios no íon acetato livre possuem diferentes basicidades. Os oxigênios do grupo $-\text{C}=\text{O}$, e o mais básico do grupo $-\text{C}-\text{O}^-$, podem coordenar íons metálicos no líquido ou no fundido.

Considerando que os íons de transição, ao mesmo tempo que fornecem informações do meio, podem também interferir e modificar os modos de coordenação, optou-se nesta Tese pelo uso de técnicas de sondagem direta da ordem à curta distância

dos grupos carboxilatos.

Na Figura 4.11 são apresentados os espectros infravermelhos dos vidros LiAc, LN41 e LN21, juntamente com os espectros dos acetatos de lítio e sódio cristalinos (3600 – 1400 cm^{-1}). A primeira observação que pode ser feita é que os espectros dos vidros e dos sólidos guardam uma grande semelhança, o que, em princípio, sugere grande similaridade quanto à ordem a curta distância.

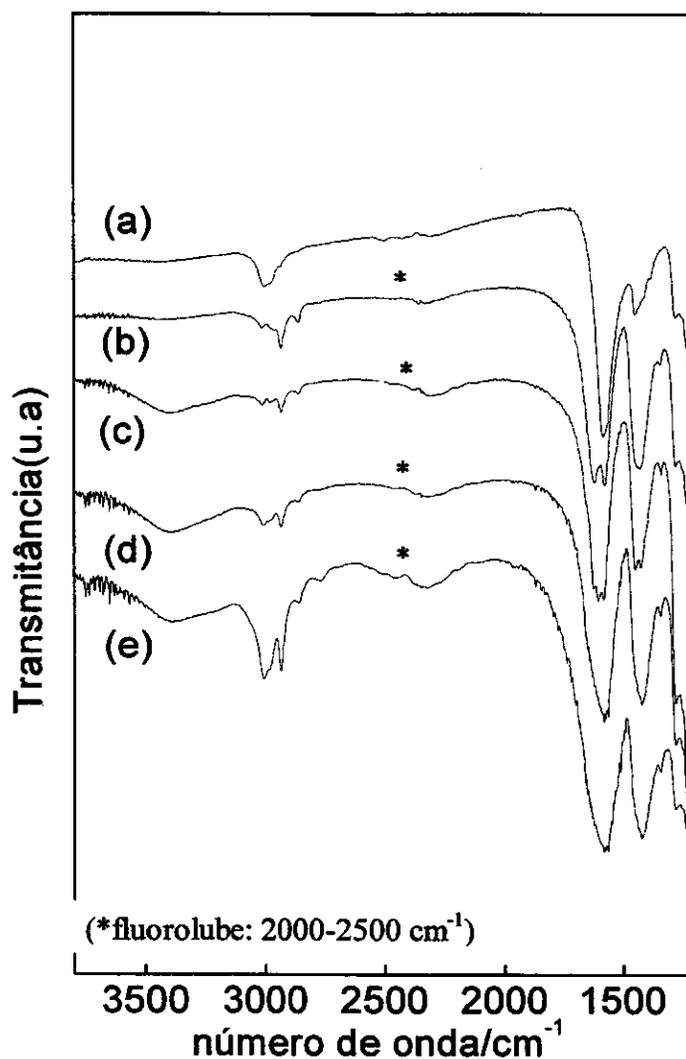


Figura 4.11. Espectros de infravermelho dos sais cristalinos anidros e dos vidros: (a) NaAc cristalino; (b) LiAc cristalino; (c) LiAc vítreo; (d) LN41; (e) LN21; (3600 – 1400 cm^{-1})

Nos sais hidratados de acetatos alcalinos, as moléculas de água estão coordenadas ao íon metálico, e formam ligações de hidrogênio entre si e com os oxigênios do grupo acetato. No caso do acetato de lítio dihidratado bandas finas devidas a estiramento na região entre 3120 cm^{-1} e 3325 cm^{-1} , bem como a presença de bandas entre $1640 - 1744\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a deformação angular, nos espectros IV e Raman indicam a presença da água⁹⁸⁻⁹⁹. Nos espectros mencionados pode-se observar a ausência das referidas bandas, o que denota que a banda em 3400 cm^{-1} refere-se a presença de moléculas de água possivelmente adsorvidas, porém não coordenadas aos íons lítio.

Estudos de espectroscopia infravermelho (IV) para complexos metálicos de compostos contendo íon acetato (Ac) têm mostrado que os estiramentos $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ e $\nu_s(\text{CO}_2)$ do ion Ac livre estão na região de 1560 e 1416 cm^{-1} , respectivamente¹⁰⁰. A ocorrência simultânea dos pares de elétrons π no campo de três núcleos (C - O - M) (efeito de ressonância) tornar-se-á maior à medida que o caráter iônico da ligação O-M aumenta. A diferença ($\Delta\nu$) entre os números de onda das vibrações simétrica e assimétrica do grupo -C-O tem sido considerada como uma medida do grau de covalência da ligação O-M. O aumento no caráter covalente da ligação química O-M, leva a uma estrutura mais assimétrica da carboxila e, conseqüentemente, um aumento na separação das bandas de estiramento simétrico e assimétrico¹⁰¹.

Existem evidências experimentais de que a mistura de sais, individualmente não mesomórficos, podem formar complexos do tipo $\text{Cs}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2\text{Li}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})$ mesogênicos, em cristais-líquidos iônicos. A formação de complexos dessa natureza, com estrutura em ponte, foi comprovada por resultados de IV e RMN de ^{133}Cs . O autor assume que valores de $\Delta\nu \geq 150\text{ cm}^{-1}$ podem ser considerados como complexos em ponte; valores $\Delta\nu < 150\text{ cm}^{-1}$ estariam associados com ligantes bidentados e, finalmente, $\Delta\nu \cong 150\text{ cm}^{-1}$ representariam interações tipicamente iônicas. De acordo com esse critério é sugerido que os íons Ac^- agem como bidentados nos sais, sendo que os complexos formariam pontes entre cátions metálicos e ânions carboxilatos²⁹. Considerando estas idéias, os resultados desta Tese, que mostraram um aumento no número de onda do modo de estiramento assimétrico, o que levou a um aumento da diferença $\Delta\nu$, sugerem um caráter mais covalente para a ligação M-O. Na Tabela 6 são mostrados os valores de ν_s

(CO) e $\nu_{as}(\text{CO})$ para os vidros LN41 e LN21, bem como a diferença $\Delta\nu$ e a natureza do íon acetato.

Os espectros das fases vítreas não apresentaram características de formação de mesofase esmética. A formação de mesofase esmética em vidros de acetato de lítio foi descrita na literatura pela presença de uma banda em 1750 cm^{-1} , atribuída a grupos acetatos fracamente ligados, e enfraquecimento das intensidades das bandas atribuídas ao grupo COO^- ²⁹⁻³⁰. Os resultados deste trabalho não mostraram tal comportamento.

Tabela 6. Números de onda (cm^{-1}) observados para estiramento simétrico(s) e assimétrico(as) para o grupo (COO) e $\Delta\nu$ para vários carboxilatos e vidros

Sistema/Composto	$\nu_{as}(\text{COO})$ (cm^{-1})	$\nu_s(\text{COO})$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$	Classificação
Cs ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$)	1564	1412	152	Iônico ²⁹
Cs[Li ₂ (C _n H _{2n-1} COO) ₃] (n = 0-7)	1590,1575	1430	145,160	Ponte ²⁹
Na(CH ₃ COO) crist.	1603,1575	1437	166,138	ponte/bidentado ⁹⁸
Na(CH ₃ COO) crist.*	1581	-	-	-
LN41*	1577	1419	158	ponte
LN21*	1577	1419	158	ponte

* Esta Tese

Na Figura 4.12 apresenta-se os espectros infravermelhos na região de $1300 - 400\text{ cm}^{-1}$ para as mesmas amostras apresentadas na Figura 4.40. também nesta região os espectros são bastante semelhantes sendo que as bandas na região de $1045- 1000\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas a deformações do grupo $-\text{CH}_3$. A banda em 940 cm^{-1} foi atribuída a estiramento C-C, enquanto que aquelas em 664 cm^{-1} e 625 cm^{-1} foram atribuídas à deformação e *rocking* fora do plano do grupo $-\text{CO}_2$, respectivamente. Alguns autores têm atribuído o ombro $\sim 509\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento assimétrico Li-O em íons complexos⁹⁹.

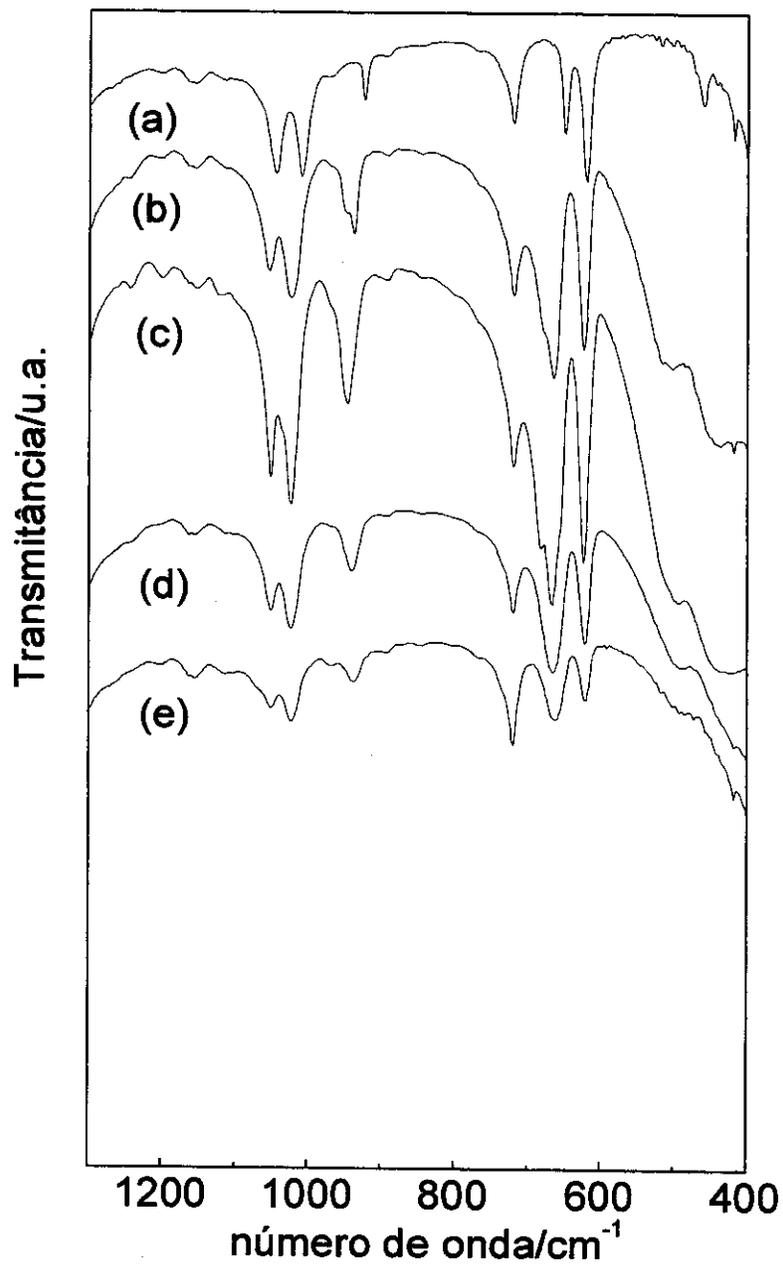


Figura 4.12. Espectros de absorção no infravermelho dos sais cristalinos e das matrizes vítreas na região (1300 – 400 cm^{-1}): (a) NaAc cristalino; (b) LiAc cristalino; (c) LiAc vítreo; (d) LN41; (e) LN21

Dada a semelhança dos espectros sugere-se que assim como, o LiAc (fases cristalinas, líquida e vítrea), acetato de sódio, e analogamente ao observado para os complexos de acetato de cério e lítio, o modo preferencial de coordenação dos íons lítio e sódio nas matrizes vítreas é em ponte. Além disso, o perfil das curvas de DSC sugeriram a presença de compostos de coordenação, evidenciadas na fusão incongruente dos vidros.

Para complementar os estudos estruturais experimentais, neste sistema, foram realizadas medidas de Ressonância Magnética Nuclear de ^{23}Na no estado sólido. Na Figura 4.13 é mostrado um espectro representativo para o vidro de LN21 e, para comparação, o espectro do acetato de sódio cristalino. Ambos apresentam uma forma assimétrica característica de espectros MAS de núcleos quadrupolares em vidros e podem estar refletindo uma distribuição isotrópica dos deslocamentos químicos, parâmetros de assimetria e constantes de acoplamento quadrupolar para os sítios de sódio. As demais composições, LN41, LN31 e LN32, seguem o mesmo perfil.

O espectro para o acetato de sódio cristalino apresenta-se com um pico largo, onde verifica-se um desdobramento em pelo menos três picos em -1,34, -8,15 e -15,80 ppm, os quais estão relacionados à presença de sódio em sítios cristalográficos diferentes (Figura 4.13 A). Pode-se observar que a borda assimétrica da banda, nos vidros, é deslocada para -50 ppm em todas as composições Li/Na (Figura 4.13 B). Este comportamento é resultante da substituição de sódio por lítio na primeira esfera de coordenação, aumentando o grau de covalência da ligação Na-O, e provocando uma diminuição na blindagem do sódio. Tal comportamento foi atribuído à formação de sistemas do tipo Li-O-Na nos vidros metafosfatos e silicatos e complexos de carboxilatos de lítio e cério em cristais líquidos^{29,102-103}. Esta desproteção não ocorreria se os íons Li^+ e Na^+ estivessem concentrados em domínios separados, como numa separação de fase.

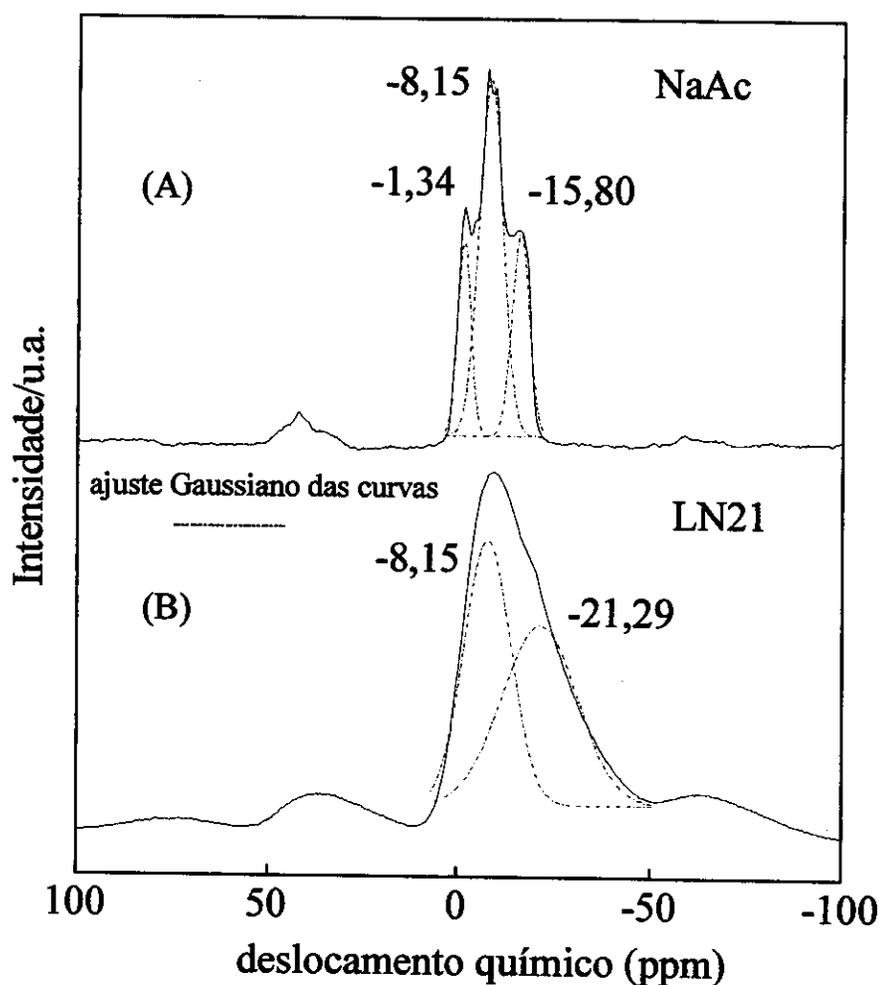


Figura 4.13. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{23}Na no estado sólido com o ajuste Gaussiano das curvas. (A) Acetato de sódio anidro cristalino; (B) Vidro da composição LN21

As observações obtidas pelos dados de RMN de ^{23}Na e IV, analogamente aos sistemas fosfatos e misturas de acetato de lítio e cério em cristais líquidos, aliados aos resultados de MD para o LiAc indicam que vidros de NaAc/LiAc podem apresentar ambas ligações Na-COO-(Li, Na), com a presença de ligações em ponte. O perfil do espectro de RMN ^{23}Na é o mesmo para todas as composições vítreas estudadas.

Medidas de ^{13}C foram realizadas com a técnica CP-MAS, a qual possibilita uma

alta resolução em espectros de sólidos. Os espectros de ^{13}C para os sais cristalinos (Figura 4.14) mostram uma estrutura fina para os acetatos de sódio e lítio cristalino com desdobramentos de picos, que são devidos a existência de moléculas com arranjo simétrico diferente na cela unitária, de acordo com existentes na literatura para compostos semelhantes¹⁰⁴.

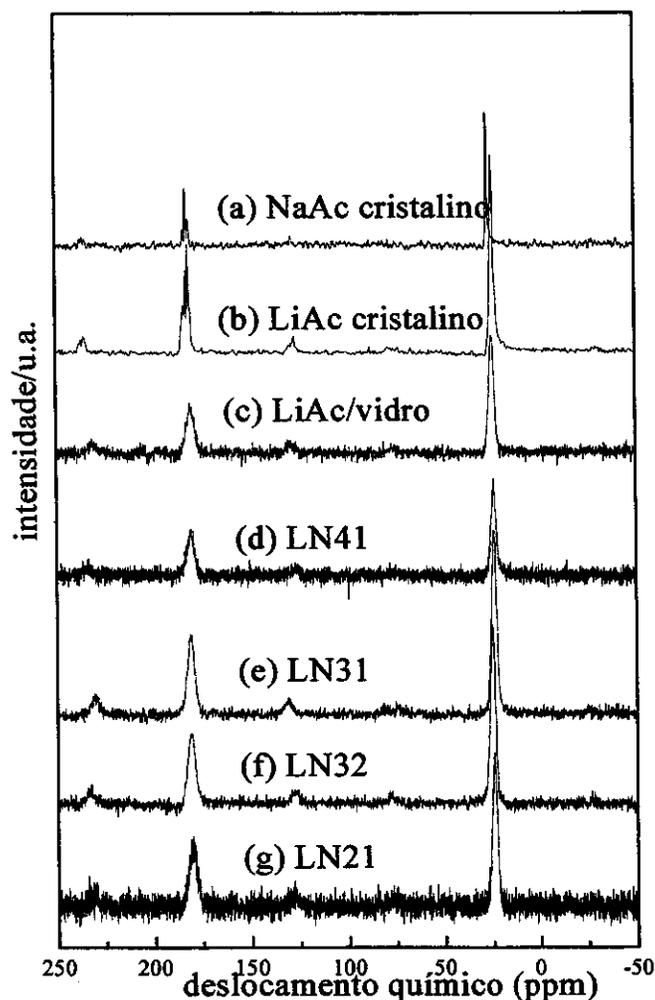


Figura 4.14. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido para os sais cristalinos e composições vítreas: (a) Acetato de sódio cristalino; (b) Acetato lítio cristalino; (c) Acetato de lítio vítreo; (d) Composição LN41; (e) Composição LN31; (f) Composição LN32; (g) Composição LN21

Nos espectros dos vidros observam-se picos largos, se comparados àqueles dos sais cristalinos, típicos de sistemas desordenados. Os valores médios dos deslocamentos químicos reproduzem bem os dados reportados na literatura. Os valores em torno de 180 ppm são atribuídos ao carbono de $-C=O$, enquanto os valores em 24 ppm estão relacionados ao carbono do $-CH_3$.

Considerando os resultados dos estudos térmicos, aliados aos resultados de difração de raios-X conclui-se que se trata de um sistema vítreo dada a presença das temperaturas características dos vidros e de um sistema altamente desordenado. No entanto, estas medidas não revelam aspectos estruturais importantes dos vidros. As medidas à ordem de curta distância permitiram observar a forte semelhança entre as fases cristalinas e vítreas. De posse destes dados, uma alternativa para complementar e criar um conjunto de informações consistentes sobre a estrutura dos vidros seria partir para uma simulação computacional, uma vez que técnicas estruturais, tais como: infravermelho, Raman e mesmo ressonância magnética nuclear, pôde-se pouco aportar ao conhecimento das estruturas. Cabe lembrar que estes vidros não são do tipo dos vidros clássicos dominados pela conectividade de grupos SiO_4 , SiO_6 , PO_4 , etc. Nos vidros não óxidos moleculares de baixo ponto de fusão têm-se a presença de moléculas individuais arranjadas como maior ou menor grau de empacotamento.

Assim, nas seções que se seguem será apresentado todo o desenvolvimento realizado na construção de um modelo para o acetato de lítio vítreo, o qual poderia ser estendido aos sistemas vítreos compostos com o acetato de sódio. Optou-se para uma melhor compreensão dos itens que se seguem, por fazer uma revisão sobre alguns aspectos importantes relacionados com a simulação de cristais moleculares, líquidos e vidros antes de discutir propriamente os resultados.

4.6. Simulação Estática de Cristais Moleculares

A simulação estática de cristais moleculares tem recebido uma grande atenção, em trabalhos como os realizados por Kitagorodsky⁵³ e aqueles ligados ao desenvolvimento de métodos de minimização de energia reticular por Williams¹⁰⁵⁻¹¹⁰. O método da simulação estática vem sendo refinado e aplicado a um grande número de sistemas cristalinos orgânicos¹¹¹⁻¹¹². Um dos fatores limitantes nestes estudos, é a pouca disponibilidade de potenciais interatômicos adequados. Os potenciais utilizáveis têm que apresentar a forma mais simples possível, uma vez que serão usados em simulações que envolvem um grande número de átomos. Por outro lado, os potenciais precisam reproduzir razoavelmente as interações moleculares consideradas e poderem ser transferíveis a sistemas similares.

Enquanto é descrito um grande número de parâmetros, bem estabelecidos, para descrever as interações entre átomos de C e H em cristais orgânicos, a situação é muito diferente em sistemas contendo heteroátomos, onde os fatores anisotrópicos de distribuição de carga são importantes¹¹³⁻¹¹⁴. Apesar disso, é possível encontrar na literatura diversos trabalhos usando o modelo isotrópico para descrever cristais orgânicos com heteroátomos, com boa concordância entre as propriedades físicas experimentais e as calculadas¹¹⁵⁻¹¹⁷. Além disso, existência de efeitos de interação de muitos corpos implica que não se pode derivar um par potencial que seja preciso para descrever propriedades em fase gasosa e fase condensada¹¹⁸.

A maior dificuldade no desenvolvimento de potenciais para a fase sólida é que os métodos deveriam satisfazer as diferentes características dos vários tipos de sólidos. Diversos métodos são aplicados para descrever sólidos iônicos, sólidos moleculares e sólidos com um certo grau de covalência¹¹⁸. Parâmetros de potencial para materiais iônicos moleculares, como fosfatos, percloratos¹²⁰⁻¹²³ têm sido desenvolvidos, com concordância satisfatória entre propriedades físicas experimentais e calculadas. Sistemas, tais como, moléculas surfatantes com grupos carboxilatos ou sulfatos, amidas e ácidos carboxílicos têm atraído muita atenção devido a presença de ligações de hidrogênio. Tais sistemas são particularmente importantes, uma vez que os potenciais de interação obtidos podem ser transferidos para sistemas biológicos¹²⁴⁻¹³¹.

Uma situação freqüentemente encontrada no estudo de cristais moleculares por difração de Raios-X, é o conhecimento aproximado da estrutura, ou, no mínimo, uma descrição razoável da estrutura molecular obtida a partir dos ângulos e distâncias de ligações. A estrutura cristalina de compostos orgânicos é, em princípio, determinada pelo espaço geométrico requerido pelos átomos individuais na construção das moléculas. Por outro lado, nos compostos inorgânicos, a estrutura é em grande extensão determinada pelas forças direcionais entre os átomos individuais. Os sais orgânicos ocupam uma posição intermediária. Sua natureza iônico-molecular leva à formação de estruturas bastante diversas, e em muitos casos, ainda não descritas com a adequada precisão. A estrutura depende não só da conformação espacial da parte orgânica da molécula, como também, do equilíbrio entre as forças iônicas e as interações fracas de van der Waals.

A parte orgânica tende a apresentar um empacotamento fechado, o qual na ausência das forças direcionais fornecem um mínimo de energia livre para o sistema. Muitos dos compostos possuem uma estrutura em forma de camadas, sendo que alguns tendem a formar cristais geminados trazendo complicações para a determinação de estrutura por difração de raios-X em monocristal e, mais ainda, pelo método do pó.

Existem alguns modos preferenciais de empacotamento das cadeias carbônicas. Dentre eles pode ser citado: triclinico, monoclinico, ortorrômbico ou hexagonal⁵⁵. Além disso, o polimorfismo e as transições de fase são muito comuns neste sólidos. A interpretação cristalográfica pode, ainda, envolver situações onde ocorrem defeitos posicionais com a criação de vacâncias reticulares (defeitos de Schottky) ou inserções intersticiais (defeitos de Frenkel). Adicionalmente, dois outros tipos de defeitos posicionais parecem importantes para essa classe de sais: i) a desordem posicional do sub-reliculo, devido as relações de tamanho dos raios de cátions e ânions e, ii) os efeitos cooperativos de desordem orientacional dos ânions.

Os sais carboxilatos de metais monovalentes, não fogem a regra, no que diz respeito às diferentes fases sólidas. Várias técnicas, tais como, difração de raios-X¹³²⁻¹³³, espectroscopia infravermelho e Raman⁹⁸⁻⁹⁹ têm sido usados na descrição da formação dos polimorfos e estrutura de acetatos de lítio e sódio. Apesar disto, a atribuição das diferentes fases ainda é motivo de contradições e controvérsias.

4.6.1. A Estrutura do Acetato de Lítio Dihidratado

Considerando a inexistência de informações completas sobre a estrutura do acetato de lítio anidro, o ponto de partida para a modelagem das fases cristalinas e vítreas foi a estrutura do acetato de lítio dihidratado, cuja descrição cristalográfica detalhada estava disponível na literatura¹³⁵.

A forma II do acetato de lítio dihidratado pertence ao grupo espacial Cmmm (temperatura ambiente) com $a= 6,82 \text{ \AA}$, $b= 10,88 \text{ \AA}$, $c=6,62 \text{ \AA}$; número de moléculas por cela unitária (Z) igual a 4 e densidade de $1,37 \text{ g/cm}^3$. Os grupos CH_3 são dinamicamente desordenados e existem ligações de hidrogênio curtas entre as moléculas de água e os grupos acetatos. Ocorre uma transição de fase¹³⁵ à baixa temperatura (1,5K), a fase formada pertence ao grupo espacial Pman, com parâmetros de cela $a= 6,70246 \text{ \AA}$, $b= 10,87932 \text{ \AA}$ and $c= 6,56999 \text{ \AA}$. Os grupos CH_3 estão ordenados nessa fase, mas têm um elipsóide térmico largo mesmo na temperatura de 1,5 K, esta fase está sendo chamada de forma I.

4.6.1.1. Estrutura do Acetato de Lítio Dihidratado Forma I

A estrutura consiste de camadas de água e íons acetatos no plano xy as quais são separadas por camadas de íons lítio, Figura 4.15. Existem duas moléculas de água cristalograficamente distintas, que estão ligadas umas às outras por ligações de hidrogênio (1,85 Å). Além disso, uma das moléculas de água forma ligações de hidrogênio com o oxigênio do grupo acetato (1,79Å).

É importante ressaltar que os potenciais de simulação para propriedades da água no *bulk* ou em sistemas onde estas moléculas interagem com íons metálicos, têm se mostrado como um desafio para a química computacional¹³⁶⁻¹³⁷.

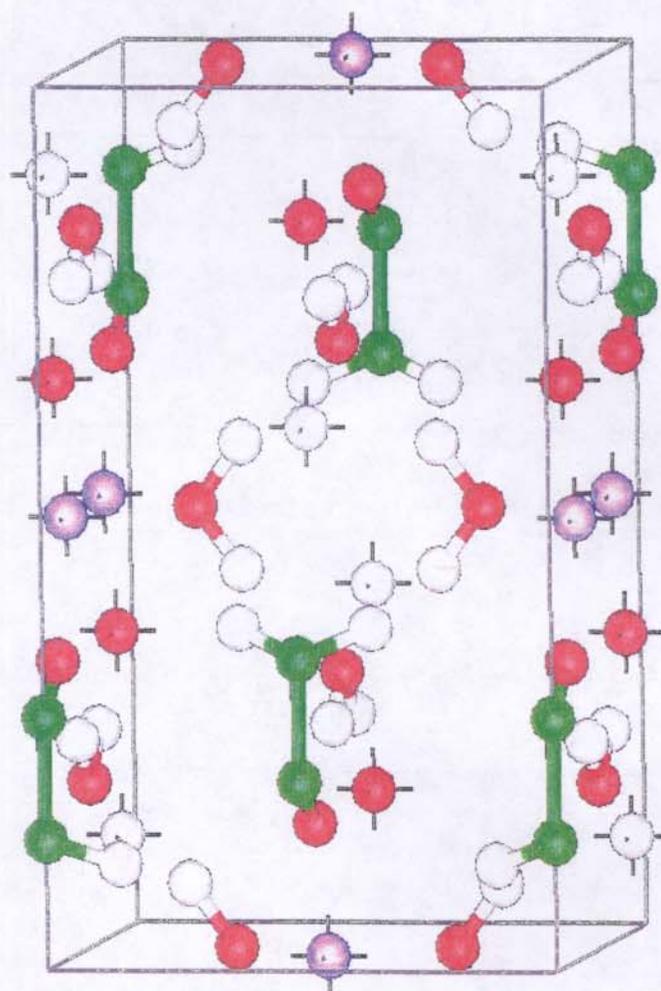
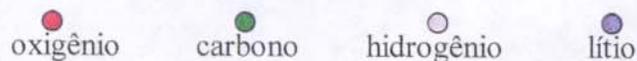


Figure 4.15. Ilustração da estrutura cristalográfica do acetato de lítio dihidratado (Forma I)



Alguns métodos são propostos para a construção de um par potencial efetivo para a interação entre os íons e água¹³⁸⁻¹⁴³. Apesar do esforço para compreender o comportamento das moléculas de água em diferentes ambientes, em termos moleculares a compreensão de suas propriedades continua incompleta. Mesmo assim, foi possível, nesta Tese, obter uma razoável concordância entre parâmetros estruturais calculados e experimentais, os quais são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Comparação entre valores calculados e observados dos parâmetros de cela para o acetato de lítio dihidratado forma I (Pman)

Parâmetros de cela	Observado	Calculado	%
a (Å)	6,70246	6,65578	-0,70
b (Å)	10,87932	11,05496	1,61
c (Å)	6,56998	6,436571	-2,03
α, β, γ (graus)	90,0	90,0	0,00
Volume (Å ³)	479,07	473,59	-1,14

Os valores para as cargas parciais e constantes de força são apresentados na Tabela 8:

Tabela 8. Valores de cargas parciais e constantes de força utilizados nas simulações

	Cargas parciais (e)
q _{Li}	1,0
q _{C1}	+0,12
q _{C2}	-0,10
q _O	-0,60
q _H	+0,06
q _{H_w}	+0,417
q _{O_w}	-0,834
	k _s (eV Å ⁻²)
C-H	28,9871
C-C	10,000
C-O	34,2288
H _w -O _w	32,904
	k _b (eV rad ⁻²)
O-C-O	18,113
C-H-H	1,5740
C-C-H	1,4682
C-C-O	1,6306
H _w -O _w -H _w	6,9134

k_s = constante de força de estiramento; k_b = constante de força de deformação;
 $1\text{eV}\text{Å}^{-2} = 1,6022 \times 10^{-37} \text{mdinas Å}^{-1}$

Os parâmetros do potencial para o acetato de lítio dihidratado na forma I (Tabela 9) foram obtidos por ajuste empírico e transferido para a forma II (Cmmm), Tabela 3. Os potenciais para as ligações de hidrogênio foram ajustados a partir de valores da literatura⁴⁹.

Tabela 9. Parâmetros do potencial para função de Buckingham: Acetato de Lítio Dihidratado forma I (Pman)

Interação	A(eV)	$\rho(\text{Å})$	C (eV Å ⁶)
H-H	0,2922	0,2580	0,00
H _w -H _w	377,000	0,263	0,00
H _w -O _w (HB)	156522,33	0,1285	14,566
H _w -O (HB)	156522,33	0,1285	14,566
H-O	3310,00	0,1976	0,000
Li-O _w	809,8176	0,2352	0,000
Li-O	809,8176	0,2498	0,000
O _w -O _w	5297,2549	0,2410	25,065
O-O	2082,8795	0,3099	14,636
O _w -O	2118,7515	0,3110	22,00

w: moléculas de água; HB: ligação de hidrogênio

No Apêndice A estão os dados de comprimentos e ângulos de equilíbrio das ligações. Além disso, valores calculados de frequências são comparados com dados da literatura.

Dados de constantes elásticas podem ser calculados do programa GULP. Na Tabela 10 encontra-se uma matriz 6 x 6 envolvendo os valores dos tensores de constante elástica para o acetato de lítio dihidratado (Pman). Por se tratar de um sistema ortorrômbico observa-se os valores correspondentes aos tensores: c_{11} ; c_{12} ; c_{13} ; c_{22} ; c_{23} ; c_{33} ; c_{44} ; c_{55} e c_{66} . As demais componentes da matriz são zero por causa da simetria do sistema.

Os valores estão em boa concordância com valores calculados e experimentais de constantes elásticas de diversos sais¹⁴⁴.

Tabela 10. Constantes elásticas para o acetato de lítio dihidratado calculadas das simulações estáticas (Forma I) (units: 10^{11} dinas cm^{-2} = 10 GPa)

	1	2	3	4	5	6
1	3,9823	2,4094	2,41951	0,0000	0,0000	0,0000
2	2,4094	6,1429	4,2584	0,0000	0,0000	0,0000
3	2,4195	4,2584	7,7249	0,0000	0,0000	0,0000
4	0,0000	0,0000	0,0000	0,2457	0,0000	0,0000
5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1170	0,0000
6	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3942

4.6.1.2. Estrutura do Acetato de Lítio Dihidratado Forma II (Cmmm)

Os parâmetros potenciais da função de Buckingham, cargas e constantes de força das ligações foram transferidos da simulação da forma I para a forma II, sem refinamentos posteriores, e os resultados estão apresentados na Tabela 11. A fase formada a 293 K envolve uma desordem nas orientações do grupo metil. As estruturas, no entanto, têm empacotamento comparável e os mesmos potenciais devem, em princípio ser aplicados a ambas as fases. A mudança de fase da forma II para I envolve o completo ordenamento dos grupos CH_3 . Ocorre uma diminuição das ligações de hidrogênio, e uma pequena redução na separação entre os grupos metil, para a qual tem sido proposto um acoplamento tipo rotor/rotor¹⁴⁵⁻¹⁴⁶. As mudanças da estrutura à temperatura ambiente para a de baixa temperatura são pequenas, os grupos moleculares se movem de um regime de difusão rotacional clássico para um tunelamento rotacional quântico¹⁴⁶.

Tabela 11. Comparação de valores observados e calculados dos parâmetros de cela para o acetato de lítio dihidratado - Forma II

Parâmetro de cela	Observado	Calculado	Diferença (%)
a (Å)	6,82082	6,62712	-2,90
b (Å)	10,88842	11,15063	1,48
c (Å)	6,59911	6,41573	-1,81
α, β, γ (grau)	90,0	90,0	0,00
Volume (Å ³)	490,10	474,20	-3,24

As diferenças mais significativas nos parâmetros de cela na forma II podem estar relacionadas à presença de sítios de hidrogênio parcialmente ocupados. A exclusão dos potenciais de interação entre estes átomos foi necessária para obter uma estrutura mais aproximada da estrutura real. A diferença de energia entre as duas formas é muito pequena, não sendo possível discriminar precisamente entre as duas estruturas.

4.6.2. A Estrutura do Acetato de Sódio Anidro nas Formas I e II

A estrutura do cristal de acetato de sódio trihidratado pertence ao grupo espacial¹³² C2/c com $a = 12,353 \text{ \AA}$, $b = 10,466 \text{ \AA}$ e $c = 10,401 \text{ \AA}$, $\beta = 111,69^\circ$, $Z = 8$ e densidade $1,447 \text{ g/cm}^3$. O íon Na^+ está coordenado a seis átomos de oxigênio em um arranjo octaédrico distorcido, em distâncias que variam na faixa de $2,349$ a $2,512 \text{ \AA}$. Existem fortes ligações de hidrogênio em duas dimensões, envolvendo os átomos de oxigênio do grupo carboxila e das moléculas de água. Cadeias de poliedros de oxigênio coordenados aos íons Na^+ conectam as camadas para formar a estrutura tridimensional. O acetato de sódio apresenta transições de fase que ocorrem numa larga faixa de temperatura. Até hoje existem discordâncias quanto ao número e a natureza de tais transições. Resultados de DRX, reportados na literatura, permitiram identificar três polimorfos do acetato de sódio anidro^{132,147-148}.

A forma I é ortorrômbica, grupo espacial Pcca, com parâmetros de cela: $a = 17,850 \text{ \AA}$, $b = 9,982 \text{ \AA}$, $c = 6,068 \text{ \AA}$, volume da cela $1081,2 \text{ \AA}^3$, $Z=12$ e densidade $1,5112 \text{ g/cm}^3$. A estrutura tem camadas de íons sódio alternadas por camadas de íons carboxilatos, como apresentado Figura 4.16.

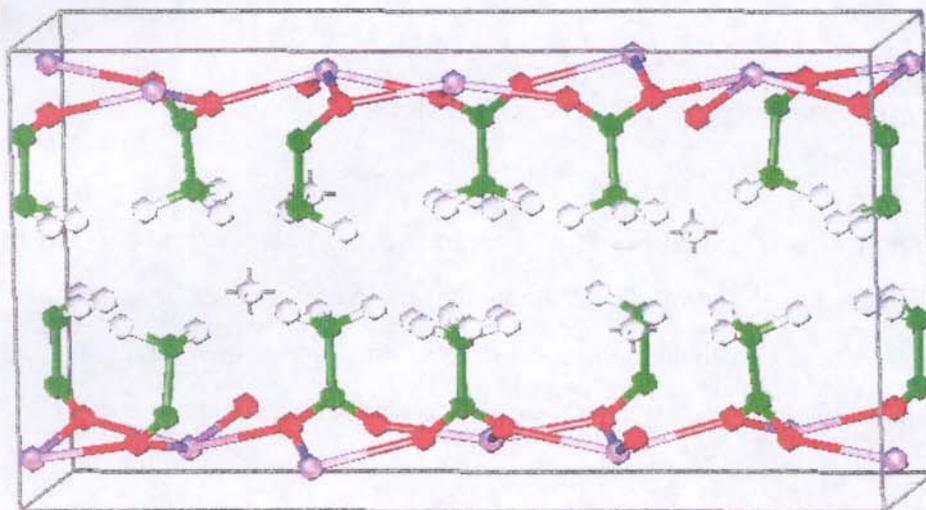


Figure 4.16 . Ilustração da estrutura do acetato de sódio anidro forma I

● oxigênio ● carbono ○ hidrogênio ● lítio

A Tabela 12 reúne os resultados dos parâmetros de cela calculados e experimentais para o acetato de sódio anidro na forma I.

Tabela 12. Comparação dos valores calculados e observados dos parâmetros de cela para o acetato de sódio anidro – Forma I

Parâmetro de cela	Observado	Calculado	Diferença (%)
$a \text{ (\AA)}$	17,850	18,1254	1,54
$b \text{ (\AA)}$	9,982	9,7925	-1,90
$c \text{ (\AA)}$	6,068	6,2491	2,98
$\alpha, \beta, \gamma \text{ (graus)}$	90,0	90,0	0,0
Volume(\AA^3)	1081,188	1109,1605	2,59

A forma II do acetato de sódio anidro é também ortorrômbica com parâmetros de cela $a= 5,951 \text{ \AA}$, $b= 20,213 \text{ \AA}$, $c= 5,902 \text{ \AA}$, volume da cela $709,9 \text{ \AA}^3$, $Z= 8$ e densidade $1,535\text{g/cm}^3$. Tal estrutura ilustrada na Figura 4.17. Nenhum parâmetro para os átomos de hidrogênio foram refinados tanto para a forma I quanto para a forma II. A esfera de coordenação do íon sódio é formada por dois oxigênios de um mesmo grupo acetato (O-Na-O) numa coordenação em ponte (formando ângulos em torno de $50,6^\circ$ e $48,6^\circ$), e quatro outros oxigênios pertencentes a grupos acetatos diferentes.

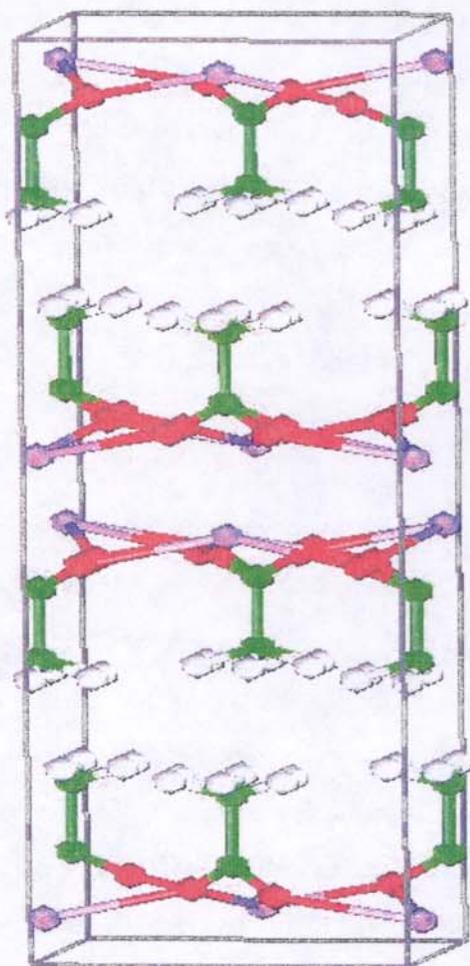


Figure 4.17. Ilustração da estrutura do acetato de sódio anidro forma II

● oxigênio ● carbono ○ hidrogênio ● lítio

Apesar da literatura atribuir ao acetato de sódio anidro – forma II o grupo espacial Pcca, na verdade esta fase é uma média da contribuição de duas estruturas: a Pcca e Icab. Isto significa que existem duas possíveis conformações para a estrutura do acetato de sódio na forma II. Na primeira os átomos de oxigênio estão desordenados, e os grupos acetatos ocupam sítios de simetria $mm2$. Neste caso tem-se o grupo espacial Pcca e uma cela unitária completa. Na outra forma, um dos grupos acetatos está desordenado entre duas posições com ocupação parcial dos sítios refletindo dois domínios possíveis para a estrutura levando ao grupo espacial Icba. As duas estruturas estão correlacionadas por uma translação $(a+c)/2$ da camada central dos íons acetato e sódio, relativamente à parte superior e inferior das camadas, mantendo os grupos metil em contato. Assim, a energia de empacotamento das duas estruturas é quase a mesma. De fato a estrutura composta de dois domínios alternados é energeticamente mais favorável.

O modelo isotrópico átomo-átomo considera que a estabilidade de algumas estruturas cristalinas são fortemente determinadas pelo princípio de empacotamento, sendo relativamente insensíveis ao modelo de potencial. Assim os potenciais desenvolvidos podem falhar para estruturas mais sensíveis onde um grande número de estruturas de empacotamento de baixa energia são possíveis⁴⁹. No programa GULP é possível especificar a ocupação de cada sítio, além das coordenadas internas. É necessário, entretanto, garantir que a ocupação total do sítio não ultrapasse a unidade. Dois íons diferentes compartilhando um mesmo sítio com ocupação parcial, são vistos como um único íon durante a otimização. O grande problema ocorre quando dois sítios, parcialmente ocupados, são muito próximos, de modo que no sistema real sua ocupação seria exclusiva, como ocorre no acetato de sódio. Nestes casos é necessário excluir os potenciais entre os átomos com ocupação parcial para obter o comportamento correto para as diferentes fases⁴². Isto implica na necessidade de ajustes no conjunto de potenciais para satisfazer as condições de ocupação dos sítios de hidrogênio, no caso do acetato de sódio na forma II.

Na Tabela 13, estão reunidos os valores calculados e observados para os parâmetros de cela do acetato de sódio anidro na forma II.

Tabela 13. Comparação entre valores calculados e observados dos parâmetros de cela para o acetato de sódio anidro - Forma II

Parâmetros de cela	Observado	Calculado	Diferença (%)
a (Å)	5,951	5,9412	-0,16
b (Å)	20,213	20,4145	1,00
c (Å)	5,902	5,9205	0,31
α, β, γ (graus)	90,0	90,0	0,00
Volume (Å ³)	709,93	718,07	1,15

Os cálculos foram realizados fazendo-se uso das constantes de força e cargas usadas para o acetato de lítio dihidratado, apresentados na Tabela 8, bem como de alguns parâmetros potenciais (Tabela 14).

Tabela 14. Parâmetros potenciais para a função de Buckingham: Acetato de Sódio - Forma I e II

Interaction	A(eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)
H-O	3310,00	0,1976	0,0000
H-H	0,2922	0,258	0,0000
H-C	427,6882	0,2382	0,0000
Na-O	2683,7358	0,2406	0,0000
O-O	2082,5177	0,2504	14,636

O parâmetro potencial para o par O...O foi transferível para todas as fases do acetato de lítio dihidratado e acetato de sódio anidro, indicando que o efeito da ligação de hidrogênio no acetato de lítio hidratado é maior no ambiente do hidrogênio do que no oxigênio. Comportamento semelhante foi observado para o nitrato de amônio¹⁴⁴.

Foram também calculadas os valores de constantes elásticas, uma vez que estas podem dar uma idéia da estabilidade do cristal. Em se tratando, também, de um sistema

ortorrômbico valem as mesmas considerações feitas para o acetato de lítio dihidratado com relação as constantes elásticas (Tabela 15), qual seja a presença dos valores correspondentes aos tensores: c_{11} ; c_{12} ; c_{13} ; c_{22} ; c_{23} ; c_{33} ; c_{44} ; c_{55} e c_{66} .

Tabela 15. Constantes elásticas para acetato de sódio Forma II (units: 10^{11} dinas cm^{-2} = 10 GPa) calculadas das simulações estáticas

	1	2	3	4	5	6
1	2,9102	0,02137	2,21941	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,02137	0,0591	0,01386	0,0000	0,0000	0,0000
3	2,21941	0,01386	2,9718	0,0000	0,0000	0,0000
4	0,0000	0,0000	0,0000	0,00776	0,0000	0,0000
5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,8195	0,0000
6	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,002449

Os dados existentes na literatura sobre transição de fase no acetato de sódio anidro são incompletos e mesmo contraditórios. Nenhuma transição de fase foi detectada para o acetato de sódio entre 21 e 350 K. É sugerido, paradoxalmente, que a forma II ao invés da forma I, mais ordenada, é termodinamicamente estável¹⁴⁷ sob pressões normais até 350 K, limite das medidas realizadas. Medidas de capacidade calorífica em função da temperatura realizadas nesta Tese para o acetato de sódio (Figura 4.18) sugerem a presença de uma transição em torno de 423 K.

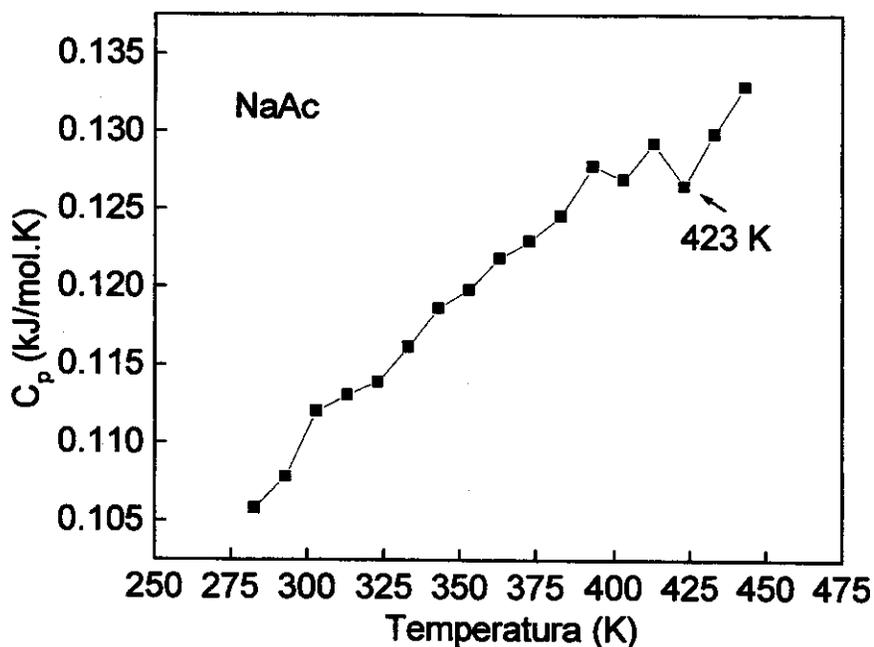


Figura 4.18. Gráfico da capacidade calorífica (C_p) versus temperatura para o acetato de sódio anidro

As energias reticulares, calculadas a 0 K por simulação estática são da ordem de $-7643,27$ kJ/mol de cela unitária para a forma I e $-6038,89$ kJ/mol de cela unitária para forma II. Indicando que a forma I é relativamente mais estável do que a forma II, na temperatura calculada e condições de cálculo realizadas. A energia de empacotamento das estruturas para diferentes fases dos compostos estudados é muito próxima, e uma estrutura composta de domínios alternados de diferentes estruturas energeticamente favoráveis diminui a precisão dos resultados de minimização. Apesar disso, os potenciais de ajustes foram aplicados em simulação estática e dinâmica com boa concordância dos parâmetros de cela e estruturas comparativamente aos resultados experimentais já descritos na literatura.

4.7. Simulação Dinâmica Molecular (MD)

4.7.1. Modelo Proposto para a Estrutura do Acetato de Lítio Anidro à Temperatura de 0 K

Os cristais orgânicos são geralmente frágeis, difíceis de serem crescidos, e em geral, formam polimorfos. Tais fatos geram dificuldades para a realização de estudos estruturais cristalográficos. Resultados de difração de pó e analogias com compostos semelhantes têm sido algumas vezes usados para se alcançar conclusões sobre suas estruturas. O objetivo desta parte da Tese é propor um modelo para a estrutura cristalina e líquida do acetato de lítio anidro.

Estudos de difração de raios-X¹⁴⁹ sugerem que o acetato de lítio anidro pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$, com parâmetros de cela: $a = 9,29 \text{ \AA}$, $b = 12,33 \text{ \AA}$ e $c = 6,80 \text{ \AA}$, $\alpha = 101,0^\circ$, $\beta = 100,19^\circ$, $\gamma = 105,5^\circ$ e densidade de $1,227 \text{ g/cm}^3$. O número de moléculas por cela unitária é 8 e volume da cela $716,1 \text{ \AA}^3$. Quatro possíveis conjuntos de coordenadas fracionárias para os átomos de carbono e oxigênio, desprezando as posições de hidrogênio e lítio, foram sugeridas, não sendo possível resultados conclusivos sobre a estrutura cristalográfica deste composto.

Dada a incerteza dos dados cristalográficos do acetato de lítio anidro optou-se como configuração de partida para o seu estudo a estrutura cristalográfica do acetato de sódio forma II, devido a semelhança entre os parâmetros de cela. Neste caso as posições dos íons sódio na estrutura foram substituídas por íons lítio.

É importante mencionar neste ponto que os estudos de simulação estática realizados e apresentados na seção 4.6 usando o programa GULP, possibilitaram desenvolver um conjunto de potenciais para as fases cristalinas do acetato de lítio hidratado e do acetato de sódio. Os potenciais foram transferidos para experimentos de dinâmica molecular (MD) das fases cristalinas dos referidos sais, e posteriormente para as simulações envolvendo o modelo para o acetato de lítio anidro. Nas simulações também foi utilizada a função potencial de Buckingham, cujos valores dos parâmetros potenciais estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Parâmetros potenciais para a função de Buckingham transferidos dos estudos de simulação estática para o modelo potencial do acetato de lítio anidro

Interação	A(eV)	$\rho(\text{Å})$	C (eV Å ⁶)
H-H	0,2922	0,2580	0,000
H-O	3310,000	0,1976	0,000
O-O	2082,52	0,2504	14,363
Li-O	809,8176	0,2398	0,000
C-H	427,6880	0,2952	0,000

Na Tabela 17 encontram-se os parâmetros da cela proveniente dos cálculos de dinâmica molecular (MD) para o acetato de lítio e sua comparação com os parâmetros de cela das estruturas experimentais. Cabe ressaltar que a cela das simulações de dinâmica molecular contém 1728 átomos e 216 moléculas. Portanto correspondem a 27 celas unitárias cristalográficas, daí os elevados valores para os parâmetros de cela.

Tabela 17. Parâmetros da cela de simulação MD para o modelo proposto da estrutura do acetato de lítio anidro a 0 K

Parâmetro Estrutural	Acetato de sódio (forma II)	Acetato de lítio 298 K	Calculado 0 K
a (Å)	17,853	27,87	18,0067
b (Å)	60,639	36,99	61,1613
c (Å)	17,706	20,40	17,8585
α, β, γ (graus)	90,0	101,0/100,19/105,5	90,0
Volume (Å ³)	19589,0	19334,7	19668,0
Densidade (g/cm ³)	1,53	1,23	1,20

Observa-se uma boa concordância entre os valores das densidades à temperatura ambiente e a 0 K.

Na Figura 4.19 é ilustrada a estrutura proposta para o acetato de lítio anidro cristalino à temperatura de 0 K. Pode ser observado que a estrutura é constituída de camadas de íons acetato intercalados por camadas de íons lítio. O padrão da estrutura é muito semelhante àquele observado para o acetato de sódio.

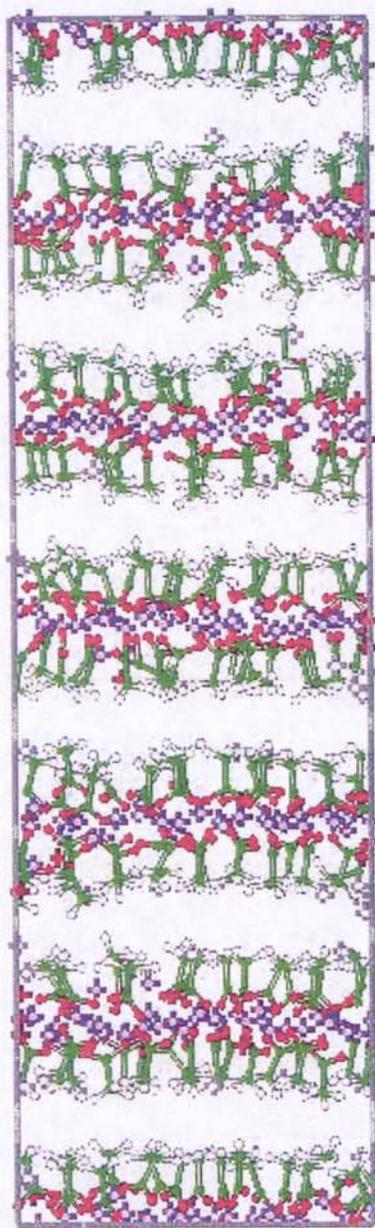


Figura 4.19. Ilustração da estrutura proposta para o acetato de lítio anidro (0K) obtida das simulações de dinâmica molecular

● Lítio ● Carbono ● Hidrogênio ● Oxigênio

Destaca-se ainda, o fato de que o valor sugerido na literatura¹⁵⁰ para a energia reticular potencial total do acetato de lítio obtida por ciclo de Born-Fajans-Haber é de 881 kJ/mol e a entalpia calculada na simulação para a fase cristalina do acetato de lítio anidro à temperatura de 298 K é da ordem de 880 kJ/mol, conforme será visto na secção 4.7.2

4.7.1.1. Aspectos Estruturais para o Modelo do Acetato de Lítio Anidro a 0 K

As funções de distribuição radial para o acetato de lítio anidro (0 K) foram calculadas para todos os pares de interação potencial. O número de coordenação, $n(r)$, para o par de átomos Li - O na fase cristalina é da ordem de 5,1 com distância de 1,97 Å, como mostrado na Figura 4.20. Os valores das distâncias Li-O são compatíveis com àqueles do acetato de lítio dihidratado ($r(\text{Li-O}) = 2,042 \text{ \AA}$ e $1,89 \text{ \AA}$)⁸⁴.

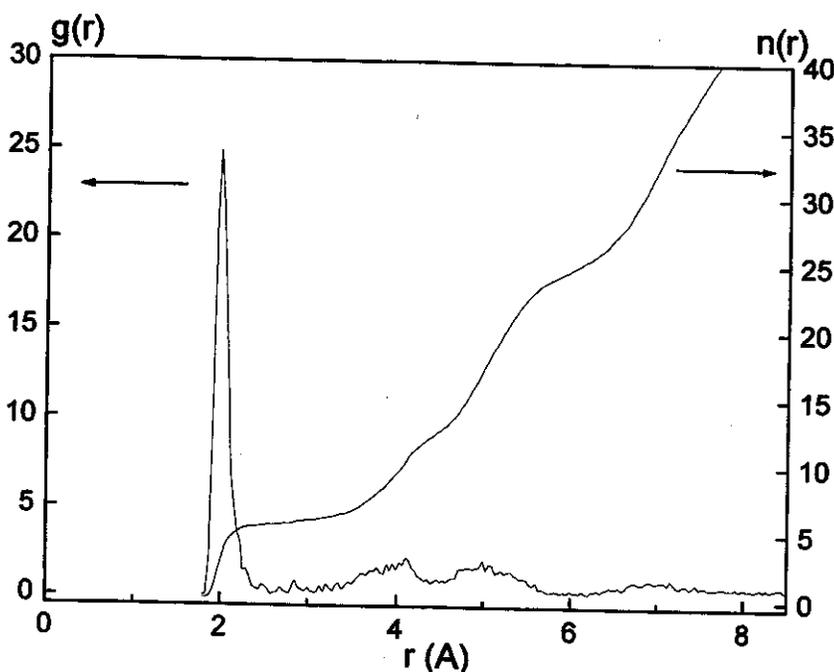


Figura 4.20. Gráfico da função de distribuição radial $g(r)$ e número de coordenação $n(r)$ para o par Li - O do modelo proposto para a acetato de lítio anidro (0 K)

Foi possível verificar que nas esferas de coordenação mais próximas a distância Li-Li é da ordem de 2,8949 Å, compatível com a distância Li-Li no acetato de lítio hidratado que é de 2,84 Å (Figura 4.21). Nas fases cristalinas do acetato de lítio e sódio os íons Li^+ e Na^+ formam camadas que se alternam com os grupos acetatos, sendo que as distâncias interatômicas têm valores próximos às ligações Li-Li em moléculas do tipo Li_2 na fase vapor¹⁵⁰ (2,67 Å) e de 'clusters' alcalinos em diversos sistemas¹⁵¹.

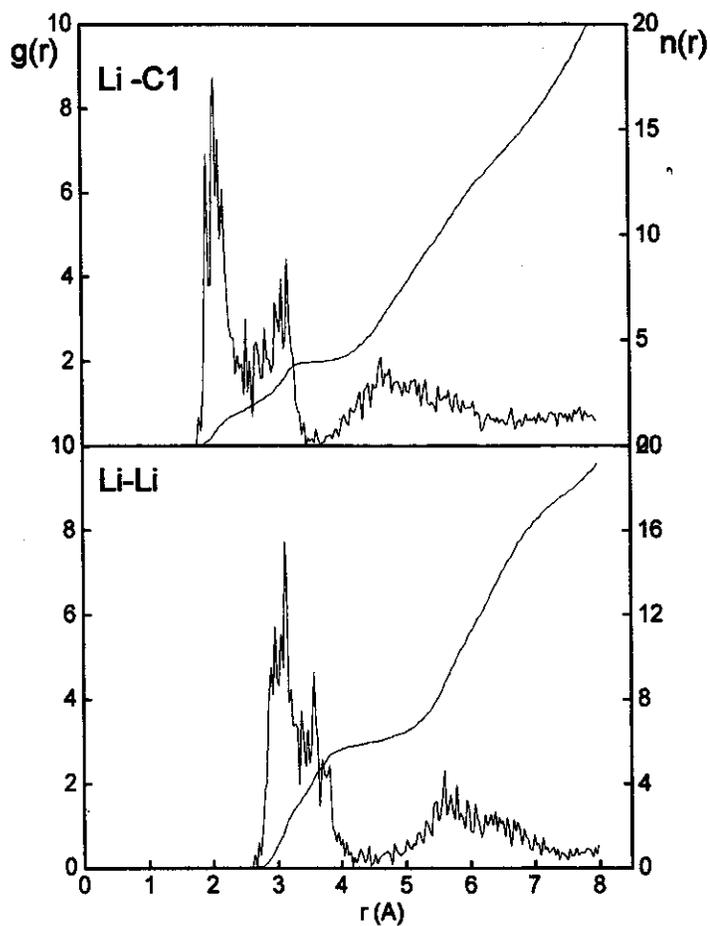


Figura 4.21. Gráfico da função de distribuição radial $g(r)$ e números de coordenação $n(r)$ para Li-Li e Li-C1 para o modelo proposto do acetato de lítio anidro cristalino (0 K)

As distâncias Li - C1 e Li-Li (Figura 4.21) no acetato de lítio anidro são da mesma ordem do sal hidratado. Portanto, a ausência das moléculas de água não parece afetar o arranjo dos íons Li^+ . Possivelmente estes se mantêm em ponte com oxigênios de diferentes carboxilatos, assim como na fase hidratada, ocupando uma posição no plano dos carboxilatos. Este resultado, em princípio, tem uma correspondência com os dados de espectroscopia infravermelho que mostram a presença de pontes no acetato de lítio anidro.

A Figura 4.22, corresponde aos espectros do acetato de lítio anidro (a), e da fase hidratada após intervalos de 15 minutos de exposição a atmosfera úmida [b, c, d]. O espectro (d) do acetato de lítio hidratado mostra os modos de deformação da água, 1652 cm^{-1} e bandas bem definidas na região de estiramento $3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$, indicando que as moléculas de água estão coordenada aos íons lítio. Cada íon lítio forma pontes com duas moléculas de água e os oxigênios de dois diferentes carboxilatos. Formam também, ligações de hidrogênio entre si e com os oxigênios dos carboxilatos. Para a fase anidra, espectro (a) observa-se a banda larga na região de 3500 cm^{-1} , porém a ausência da banda em 1652 cm^{-1} , se tratando, então de moléculas de água livres, possivelmente adsorvidas.

Como já discutido na secção 4.5, de acordo com a literatura¹⁰⁰⁻¹⁰¹, quando a diferença entre os números de onda do estiramento simétrico e assimétrico do íon carboxilato, $\Delta\nu$, é maior do que o valor típico para o composto iônico, (neste caso tomado como referência o acetato de cézio $\Delta\nu \approx 150 \text{ cm}^{-1}$), evidencia a presença do metal com coordenação em pontes; se $\Delta\nu \leq 150 \text{ cm}^{-1}$ o sistema é bidentado. A banda de estiramento assimétrico (ν_{as}) do grupo carboxila está desdobrada em duas componentes em 1613 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} , na fase anidra, Figura 4.22 (a). A diferença ($\Delta\nu$) entre as bandas assimétrica e simétrica ($\nu_s = 1427 \text{ cm}^{-1}$) corresponde a 186 e 146 cm^{-1} , sugerindo que os íons acetato no acetato de lítio anidro apresentam coordenação em ponte.

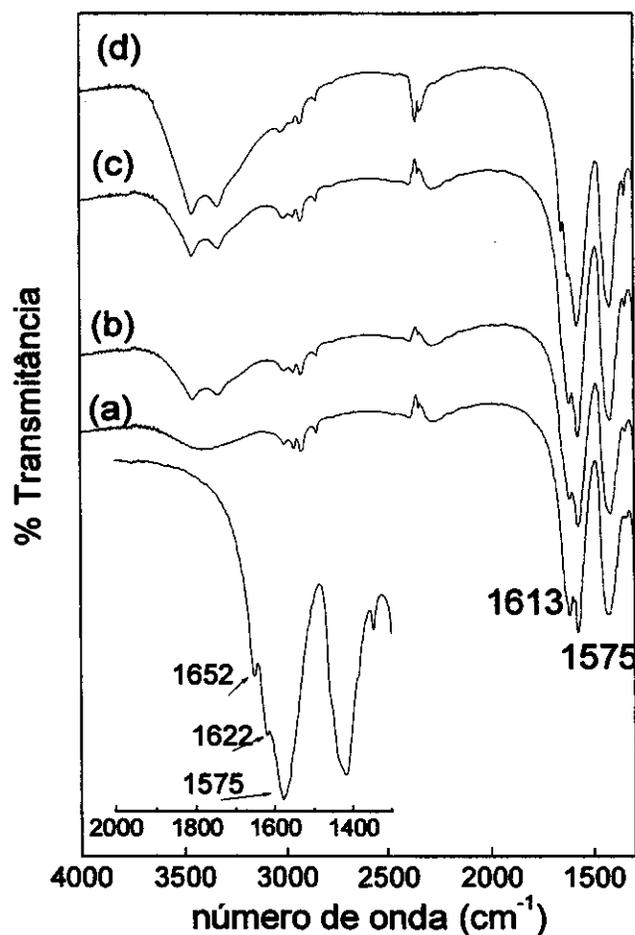


Figura 4.22. Espectros de absorção na região do infravermelho para a fase anidra (a) e com diferentes graus de hidratação [b, c, d] para o LiAc. No canto esquerdo da Figura é apresentado um detalhamento da região de 2000-1400 cm⁻¹ para o acetato de lítio hidratado (45 min de exposição ao ar úmido)

A boa correlação entre resultados experimentais e calculados serviram de motivação para continuar a simulação visando verificar a transição de fase sólido-líquido para o acetato de lítio anidro. Os resultados referentes a este estudo são apresentados no próximo item.

4.7.2. Estudo da Formação da Fase Líquida do Acetato de Lítio Anidro

O estudo da fase líquida envolveu o aquecimento da fase cristalina numa simulação dinâmica molecular. A simulação dinâmica molecular (MD) é uma ferramenta bem estabelecida para o estudo de líquidos orgânicos. Diversos estudos foram desenvolvidos para moléculas pequenas como haloalcanos, butanos, entre outros, reproduzindo parâmetros experimentais, como: densidade, entalpia de vaporização e estrutura intermolecular^{51,152}. Tem sido, também, aplicada ao estudo de cristais líquidos, fases cristalinas e vítreas de materiais orgânicos, podendo envolver a determinação de parâmetros de ordem, constantes elásticas e propriedades de transporte¹⁵³⁻¹⁵⁴.

Quando um sólido é aquecido ele pode passar por diversas transformações físicas e/ou química. Dentre elas podemos destacar sinterização, decomposição, cristalização e fusão. A formação de um líquido pode ser concebida como a condensação de um gás bastante denso ou pela fusão de um sólido cristalino. Essas concepções fenomenológicas sustentam os modelos do gás orientado e o do retículo orientado¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. O fato central que o modelo do retículo orientado pretende explicar é o observado aumento de volume na fusão, apesar da retenção ou diminuição das distâncias interiônicas médias, sugerindo que durante a fusão são introduzidos espaços vazios no líquido. A formação dos espaços vazios no líquido, pode ser vista sob dois aspectos. O primeiro supõe que os espaços vazios são criados nos sítios reticulares, quando íons se movem do interior do retículo para a superfície, isto é, quando são produzidos defeitos de Schottky. Neste caso, ocorreria uma expansão de volume pela presença dos íons na superfície. À medida que a temperatura se eleva o número de defeitos aumenta, muda o grau de ordenamento, aumenta a entropia, e com isto a ordem a longa distância é perdida, porém preservando a ordem à curta distância. A área dos espaços vazios corresponderia a área dos íons no retículo.

O segundo aspecto, é o modelo do buraco. Neste caso, supõe-se que os espaços vazios estão distribuídos aleatoriamente, num espaço tridimensional. Os buracos são criados por deslocamentos de íons dos sítios reticulares, que levam ao deslocamentos dos íons na estrutura. Supõe também que, o movimento térmico dos íons formam agregados que se deslocam e os buracos são formados entre eles. A área e distribuição dos buracos é

aleatória e variável. Pode-se pensar nesse modelo como variações de densidade local, mudando o número de íons por unidade de volume numa dada região do líquido.

Os carboxilatos de metais alcalinos, assim como outros sais orgânicos, apresentam uma natureza iono-molecular que determina comportamentos bastante específicos quanto ao mecanismo de fusão dos cristais. A discussão passa pela formação de defeitos posicionais e orientacionais, bem como dos rearranjos moleculares na estrutura cristalina próximo ao ponto de fusão. Assim temos:

cristal → líquido quase-cristalino → rearranjos depois da fusão total

Os defeitos posicionais envolvem a criação vacâncias reticulares (defeitos de Schottky) ou inserções intersticiais (defeitos de Frenkel). Entretanto, dois tipos de defeitos parecem ser particularmente importantes: desordem posicional do sub-retículo e desordem posicional cooperativa.

Nos carboxilatos metálicos de cátions monovalentes, quando a cadeia carbônica é curta (C_nH_{2n+1} $n \leq 7$) os íons orgânicos no cristal parecem estar ancorados em “ilhas” ou domínios iônicos. As cadeias estão arranjadas paralelamente devido às forças de repulsão de Van der Waals, e com fortes ligações com o grupo carboxil de outra “ilha” iônica, que também contém cátions⁵⁵.

Quando a temperatura aumenta, as vibrações térmicas induzem um tipo de movimento na cadeia carbônica que permanece ancorada na “ilha” iônica. Isto gera uma grande expansão térmica. Entretanto, por causa da força eletrostática, que empurra as camadas de íons emparelhados juntos na direção normal a elas, o principal efeito térmico observado quando a entalpia aumenta, é a expansão do retículo em direções paralelas às camadas, por causa do aumento da energia vibracional. Alguns defeitos posicionais podem também ser gerados nos sítios dos cátions alcalinos. Não é conhecido, até o momento, se as cadeias dos ânions carboxilatos sofrem desordem rotacional.

4.7.2.1. Aspectos Termodinâmicos da Formação da Fase Líquida do Acetato de Lítio Anidro

Os resultados de MD, obtidos nesta Tese, relativamente ao comportamento dos carboxilatos metálicos durante a fusão é bastante consistente com a descrição proposta na literatura. Por exemplo, considerando a Figura 4.23, onde é apresentado um gráfico de variação da entalpia versus a temperatura, verifica-se a presença de uma transição de fase. A inflexão na curva de entalpia indica a absorção de calor latente. O cálculo da variação de entalpia durante a fusão da fase cristalina resulta no valor de 32,6 cal/g. O valor experimental reportado na literatura³⁰ é de 37 cal/g.

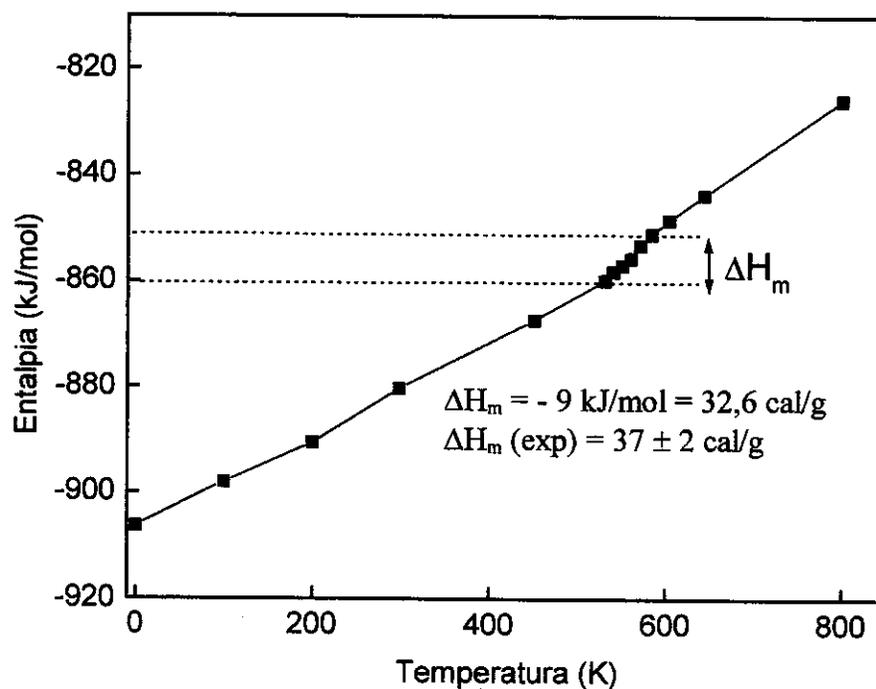


Figura 4.23. Gráfico de entalpia versus temperatura para o acetato de lítio anidro obtido através dos dados de simulação MD

A Figura 4.24 A, mostra uma das etapas do processo de fusão do acetato de lítio anidro quando as camadas de íons acetato começam a se romper e formar domínios iônicos. Ao mesmo tempo a cela de simulação se expande até a completa formação da fase líquida (Figura 4.24 B). O Apêndice B, reúne uma série de ilustrações do processo de fusão na seqüência de temperaturas aplicadas.

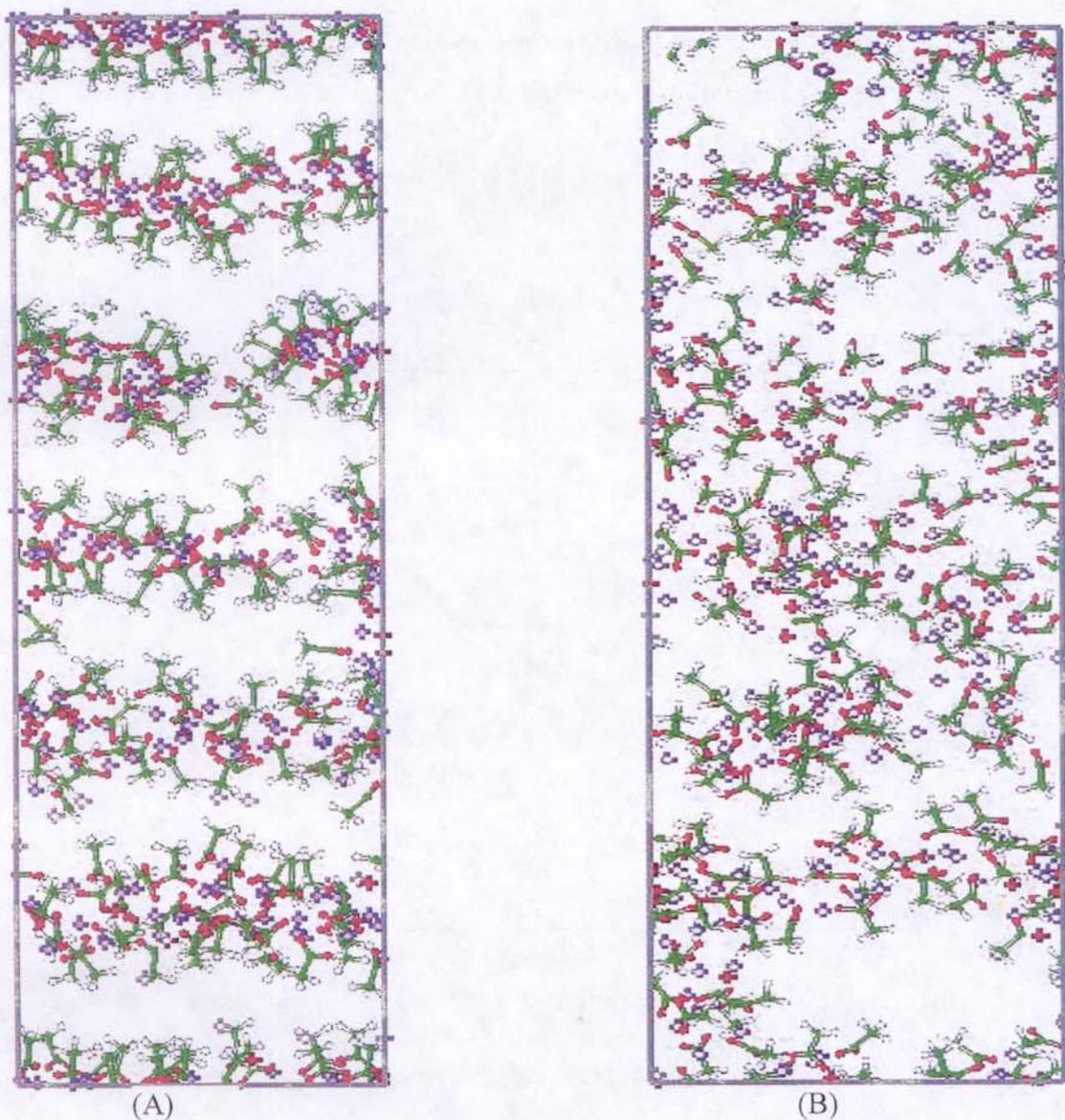


Figura 4.24. Ilustração da estrutura do acetato de lítio anidro obtida das simulações de MD: (A) Temperatura = 580 K; (B) Temperatura = 643 K.

● Lítio ● Carbono ● Hidrogênio ● Oxigênio

Os sais orgânicos, dessa natureza, não apresentam um comportamento geral dos líquidos iônicos em relação as propriedades de condutividade e viscosidade. Nestes sistemas, estas duas propriedades aumentam com a quantidade de átomos de carbono na cadeia e diminuem com o aumento do raio iônico do cátion, sendo mais elevado do que para líquidos iônicos simples. Este último efeito pode ser creditado a forte polarização dos íons. Deve ser ressaltado que nos tipos de líquidos, como os formados pela fusão do acetato de lítio anidro, as espécies moleculares são responsáveis pelo transporte de carga e transferência de momento¹⁵⁸. Tais considerações deixam claro que os processos de transporte em líquidos iônico-moleculares, com estruturas mais complexas, não são totalmente comparáveis aos líquidos iônicos simples.

Na Figura 4.25, pode-se observar a brusca variação nos coeficientes de difusão entre 500 e 600 K, o que é coerente com um processo de transição de fase. Deve ser lembrado que a temperatura experimental de fusão do acetato de lítio anidro é 563 K.

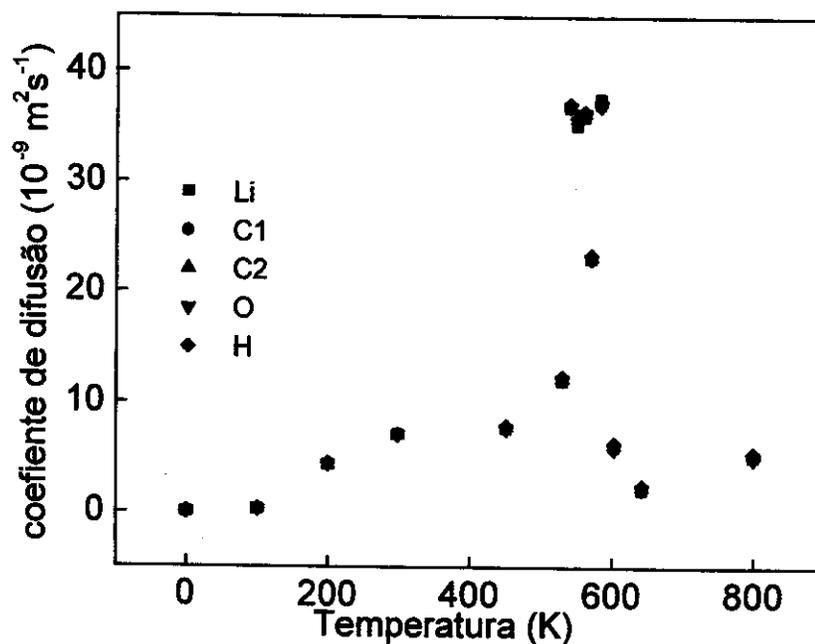


Figura 4.25. Gráfico dos coeficientes de difusão para os átomos Li, C1, C2, H e O do acetato de lítio anidro obtidos das simulações de MD

O valor médio do coeficiente de difusão a 643 K para o íon lítio é $2,089 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Este valor é comparável a dados experimentais e calculados da literatura para os íons alcalinos em carbonatos de lítio, sódio e potássio líquido¹⁵⁹⁻¹⁶¹. No caso do íon lítio o valor da literatura¹⁶⁰ é de $1,80 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

As mudanças nos coeficientes de difusão são acompanhadas pela variação nos valores do deslocamento quadrático médio (msd) (Figura 4.26). No caso dos líquidos, onde não se observa uma estrutura periódica, a variação da msd deve gradualmente aumentar com o tempo, enquanto que para a fase sólida o msd varia em torno de um valor médio. Estas considerações ficam inequivocamente mostradas na Figura 4.26.

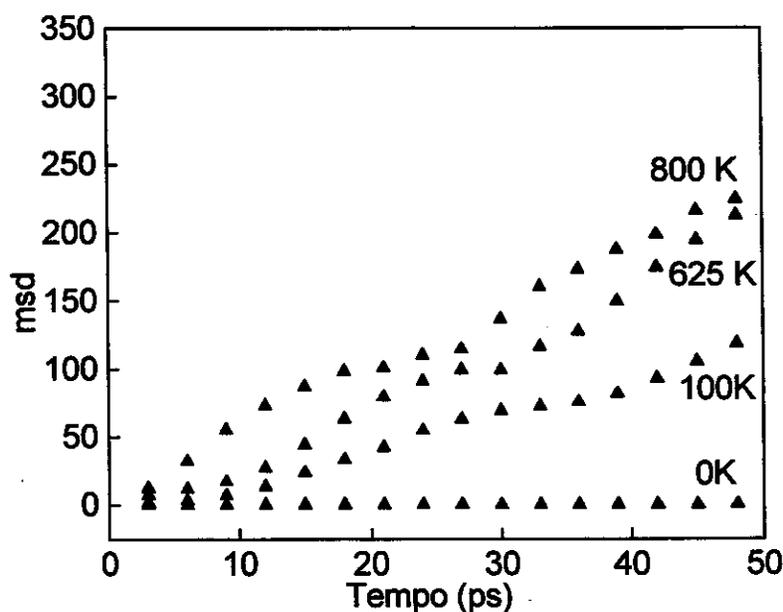


Figura 4.26. Gráfico do deslocamento quadrático médio (msd) para o íon Li^+ em função do tempo para diferentes temperaturas na formação da fase líquida obtidos por MD para o acetato de lítio anidro

A Tabela 18, mostra parâmetros de fusão de alguns sais haletos e sua comparação os resultados calculados para o acetato de lítio anidro. A relação entre variação de volume específico do estado sólido para o líquido (ΔV_m) e o volume do sólido (V_s), bem como as

distâncias entre os íons, evidenciam a ocorrência de uma mudança estrutural. Os dados de distância e variação de volume mostram uma aparente contradição: um aumento no volume, apesar da redução na distância entre os íons à curta distância. Vários modelos têm sido propostos para explicar essa observação, sem no entanto, haver uma palavra final a respeito.

Tabela 18. Número de coordenação $n(r)$, distâncias cátion-ânion (r) no estado sólido e líquido no ponto de fusão ¹⁵⁵ de alguns sais iônicos

Composto	Cristal		Líquido		$\Delta V_m/V_s$ (%)
	$n(r)$.	$r(\text{Å})$	$n(r)$	$r(\text{Å})$	
LiCl	6	2,66	3,7	2,46	26,2
NaI	6	3,35	4,0	3,15	18,6
KCl	6	3,26	3,6	3,10	17,3
LiAc*	5,2	1,97	4,1	1,90	37,7

* valores calculados da simulação de MD desta tese pelas variações em volume específico entre $T=0\text{ K}$ e $T=570\text{ K}$

Considerando que α , coeficiente de expansão pode ser definido por:

$$\alpha = (1/V_s) (\Delta V_m/\Delta T) \quad (4.15)$$

pode-se calcular o coeficiente de expansão à temperatura de 570 K como sendo da ordem de $6,613 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Este valor é muito próximo do valor sugerido na literatura⁵⁵ para o coeficiente de expansão entre 553-603K que é da ordem de $6,6603 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Apesar de realizar as simulações em um sistema a volume variável, observa-se que a expansão do sistema reproduz adequadamente os resultados experimentais.

Os valores calculados dos resultados das curvas de volume de MD mostram que o acetato de lítio anidro segue o comportamento geral de outros líquidos iônicos, ou seja,

uma diminuição das distâncias Li-O e do número de coordenação quando passa da fase cristalina para o líquido.

A fração de empacotamento estrutural também é sensível a mudança de fase. Neste caso, para o cálculo do grau de empacotamento está sendo considerado número de moléculas na caixa de simulação (216), v_0 volume de uma molécula (90 \AA^3), e V o volume total (Figura 4.27).

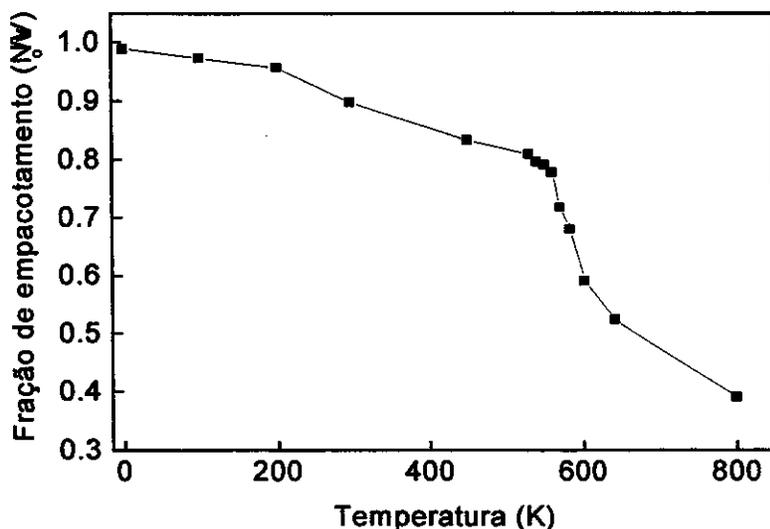


Figura 4.27. Gráfico da fração de empacotamento versus temperatura durante a formação da fase líquida do acetato de lítio anidro

Os dados mostram uma inflexão acentuada na região de 550 K, que está sendo atribuída à mudança de fase. Os resultados apresentados nas seções precedentes mostraram claramente a transição de fase sólido-líquido. Os valores de entalpia de fusão, bem como as temperaturas de fusão, estando em bom acordo com os valores experimentais.

4.7.2.2. Aspectos Estruturais da Fase Líquida do Acetato de Lítio Anidro

Estudos estruturais de sais fundidos realizados por simulação de Monte Carlo e análise de dados de difração de raios-X, mostraram que as forças interiônicas não mudam qualitativamente, quando ocorre a fusão. A ordem à curta distância, de um líquido iônico, reflete as atrações e repulsões Coulômbicas entre os íons, levando à formação de uma primeira esfera de íons, em torno de um íon de carga oposta. Ao mesmo tempo, a repulsão entre íons de mesma carga “empurra” estes íons para uma segunda esfera. Assim, em alguma extensão, a alternância entre as espécies é preservada¹⁶².

Estruturas tridimensionais de sais MX e MX_2 (M: metal e X: haleto) puderam ser modeladas a partir de dados de difração de nêutrons, usando a simulação reversa de Monte Carlo (RMC). A caracterização da estrutura geométrica e simetria local foi descrita por métodos de número de coordenação e distribuição de vizinhos determinada por RMC¹⁶³. Recentes avanços experimentais no estudo da estrutura dos líquidos iônicos, apontam a difração de nêutrons com substituição isotópica e a difração de raio-X, em conjunção com simulações reversas de Monte Carlo e dinâmica molecular, como ferramentas importantes na determinação estrutural de sais fundidos¹⁶⁴⁻¹⁶⁶. Além das técnicas experimentais de difração de raios-X e nêutrons, as técnicas de espectroscopia eletrônica e vibracional (Raman e Infravermelho) e ressonância magnética nuclear têm sido utilizadas para estudos estruturais de líquidos iônicos.

Um ponto de suma importância é mostrado na Figura 4.28, onde tem-se uma ilustração da função de distribuição radial $g(r)$ para um íon negativo à uma dada distância (a , $2a$...etc.) de um íon positivo. Deve ser observado que, embora o líquido iônico simples não tenha ordem à longa distância, ocorre um ordenamento à curta distância, formando uma estrutura quase-cristalina.

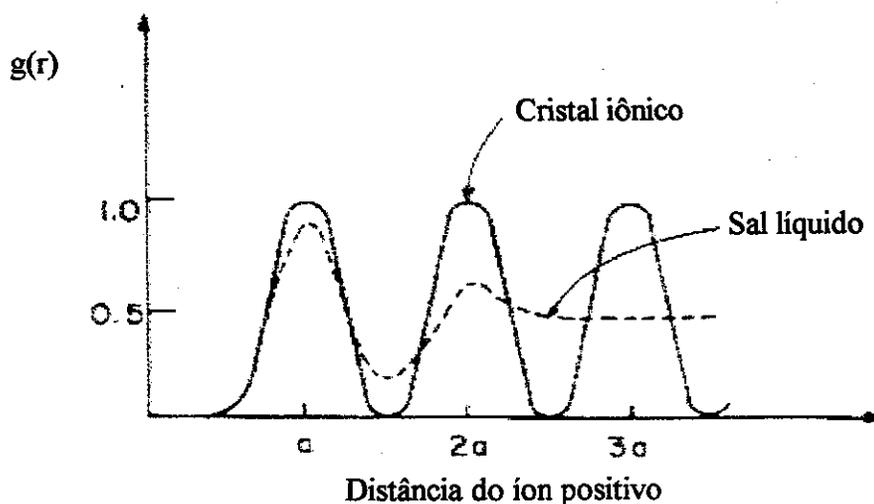


Figura 4.28. Diagrama da ordem à curta e longa distância de sais fundidos e do cristal iônico¹⁵⁵

As mudanças estruturais devido a fusão do acetato de lítio anidro objeto desta Tese, podem ser observadas nos resultados de distribuição radial e dos números de coordenação. Os valores das funções de correlação tendem rapidamente para a unidade, como é esperado para um líquido. Uma conclusão importante derivada deste comportamento é que o tamanho da caixa utilizada na simulação foi suficientemente adequada para reproduzir a estrutura do acetato de lítio.

A análise da Figura 4.29, onde está representada a função de distribuição radial para o par Li-O, mostra que o pico próximo a 2Å para a temperatura de 0 K é mais estreito se comparado com os picos à temperaturas mais elevadas. Este resultado permite confirmar que o grau de ordenamento da fase cristalina a 0 K é maior do que no líquido (643 K). Na fase líquida o pico se torna mais largo e menos intenso devido a perda de ordem translacional à média e longa distância. Tal efeito pode ser observado na Figura 4.30 para os outros tipos de pares.

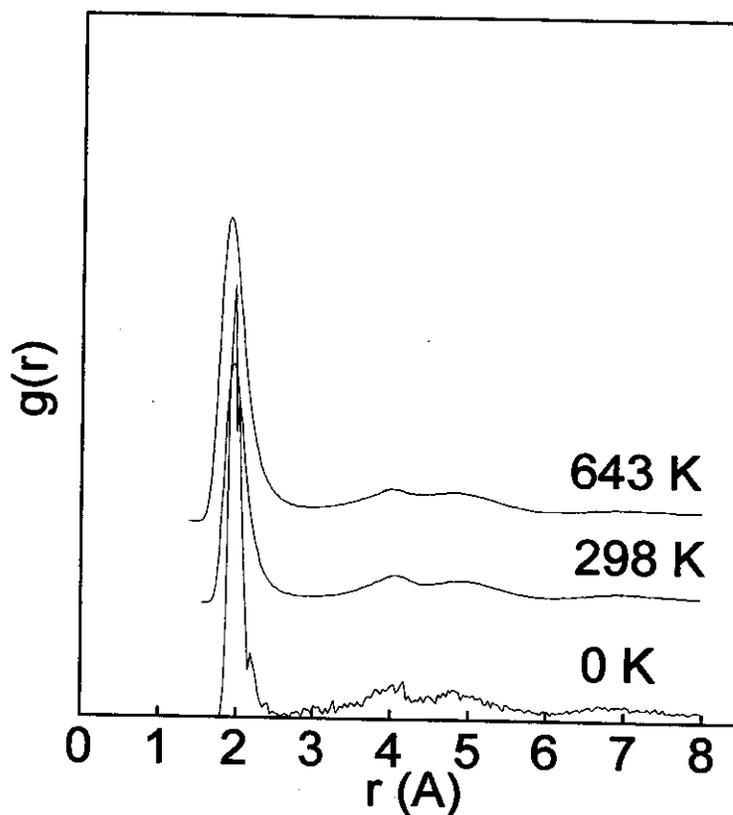


Figura 4.29. Gráfico da função de distribuição radial $g(r)$ para o par Li – O no acetato de lítio anidro em diferentes temperaturas obtidos das simulações MD

Na Figura 4.30 pode ser observado que a distância para o par Li-O é da ordem de 1,90 Å, enquanto que para O-O 2,96 Å para a temperatura de 643 K. Estes resultados confirmam que a distância Li-O é menor no líquido, enquanto que O-O é maior se comparado com o sólido cristalino. Para o caso da distância Li-Li de 4,4 Å o número de coordenação é de 4, ou seja, menor que na fase cristalina onde o valor é da ordem de 6. Uma das características do pico é sua maior largura quando comparada com a fase sólida, como já esperado.

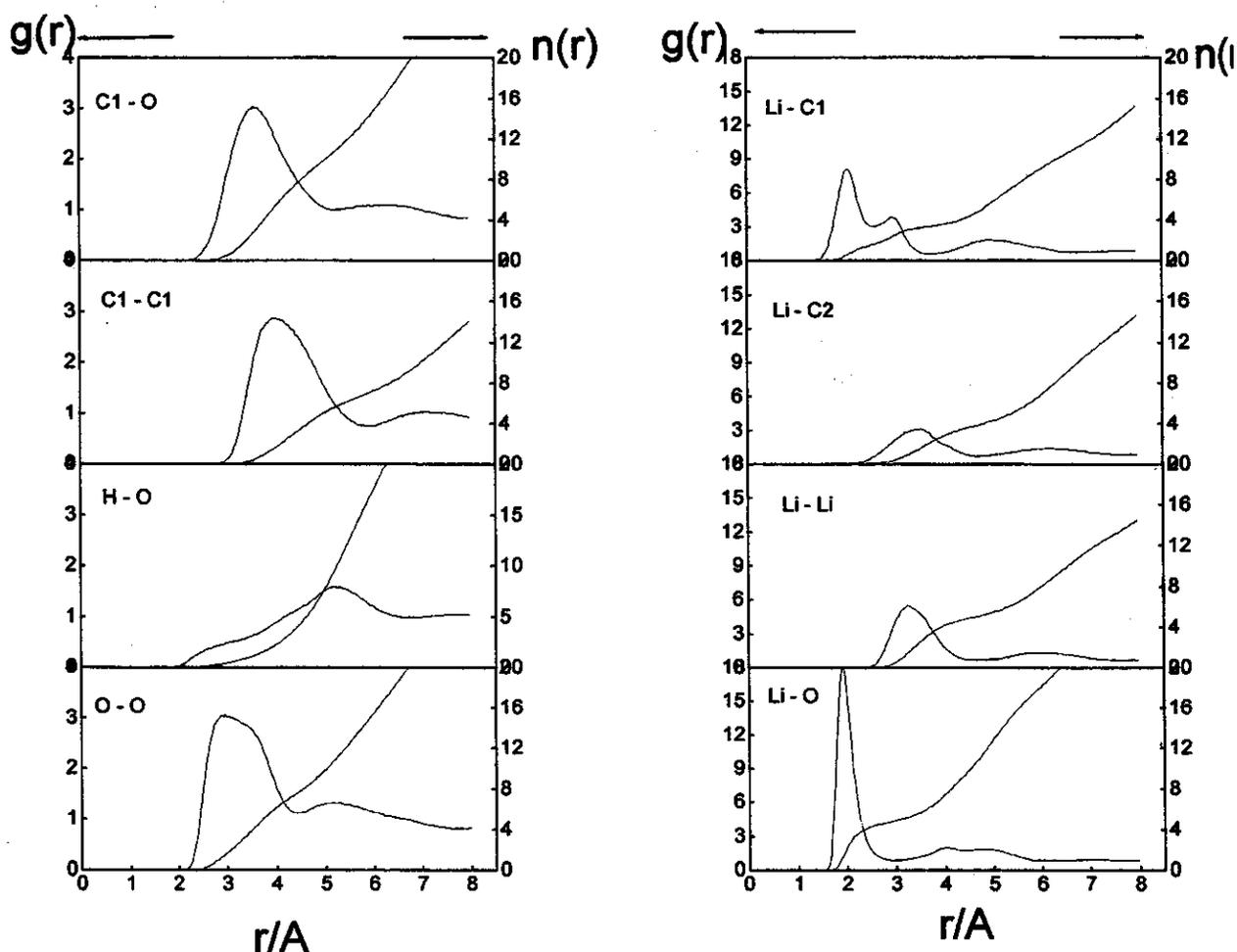


Figura 4.30. Gráfico da função de distribuição radial $g(r)$ e número de coordenação $n(r)$ de alguns pares potenciais do acetato de lítio anidro na fase líquida

Existem algumas controvérsias sobre os sítios preferenciais ocupados pelos cátions alcalinos em carbonatos líquidos. Alguns autores¹⁶⁶ sugerem que Li^+ e K^+ preferem ficar entre os dois oxigênios no plano do CO_3^{2-} . Outros¹⁶⁷, sugerem que a posição preferencial do Li^+ é interagindo somente com um oxigênio do ânion, como na Figura 4.31 (a), enquanto que os cátions Na^+ e K^+ estariam interagindo com dois oxigênios do mesmo carboxilato, estrutura (c). Na estrutura (b) o cátion poderia interagir com um oxigênio do

respectivo ânion e com oxigênios de diferentes carboxilatos. Espera-se que os números de coordenação das estruturas (b) and (c) sejam maiores do que no caso da estrutura (a).

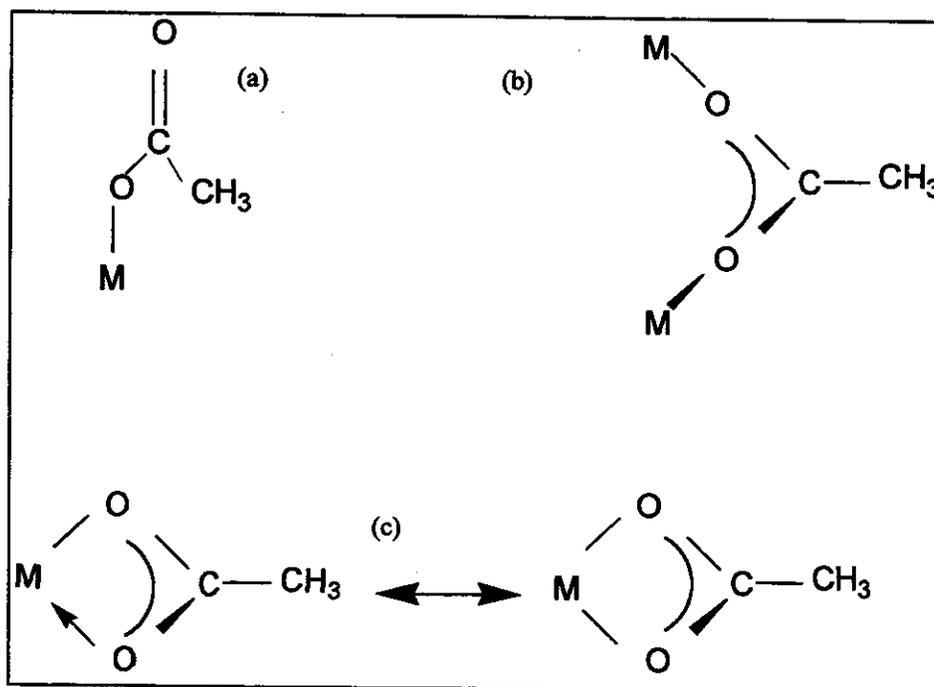


Figure 4. 31. Ilustração das coordenações possíveis para o íon Li^+ no acetato de lítio: (a) unidentado; (b) em ponte; (c) bidentado

Comparando os parâmetros estruturais obtidos das funções de distribuição radial com resultados para o carbonato de lítio fundido reportado na literatura (Tabela 19), pode-se observar uma significativa coerência entre os parâmetros calculados para este e os dados obtidos por MD para o acetato de lítio anidro. As diferenças marcantes observadas nos pares Li-C e O-O, devem-se possivelmente, às diferenças estruturais entre os íons carbonatos e carboxilatos.

Na Tabela 20, onde são comparados os números de coordenação dos diferentes pares do acetato de lítio líquido com outros sais líquidos de metais alcalinos.

Tabela 19. Comparação dos valores característicos das funções de distribuição radial para acetato de lítio anidro (esta tese) e carbonato de lítio. R_i , r_{Mi} e r_{mi} são as distância onde no enésimo tempo $g_{ij}(r)$ é a unidade, tendo um máximo (M) e um mínimo (m), respectivamente.

LiAc	$R_1/\text{Å}$	r_{M1}	$g(r_{M1})$	$R_2/\text{Å}$	$r_{m1}/\text{Å}$	$g(r_{m1})$
Li - O	1,65	1,90	17,76	2,70	2,99	1,00
Li - C1	1,62	2,08	7,97	3,45	3,75	0,59
Li - C2	2,72	3,51	3,10	4,35	4,81	0,78
Li - H	2,93	4,08	2,25	4,91	5,33	0,93
Li - Li	2,70	3,25	5,48	4,21	4,67	0,71
C1 - C1	3,34	4,02	2,86	5,29	5,89	0,77
C2 - C2	3,92	4,37	1,39	6,68	7,98	0,91
C1 - O	2,89	3,57	3,04	4,91	5,20	0,99
H - O	4,18	5,20	1,59	6,22	6,89	0,99
O - O	2,42	2,96	3,04	4,26	4,39	1,00
Li_2CO_3 ¹⁵⁹						
Li - O	1,70	1,90	2,66	2,40	2,80	0,69
Li - C	2,40	2,80	3,48	3,40	3,90	0,49
Li - Li	2,70	3,10	1,55	3,80	4,30	0,81
C - C	3,80	4,70	2,02	5,50	6,20	0,43
C - O	3,50	4,10	1,71	4,80	5,20	0,88
O - O	3,00	3,30	1,31	3,90	4,20	0,90

O número de coordenação do par Li-O (4,57) é comparável ao valor encontrado para o carbonato de sódio (4,46) e potássio (5,36), e maior do que aquele para o carbonato de lítio (3,12)¹⁶⁰ (Tabela 20). Este resultado pode indicar, em princípio, que a situação do íon Li^+ nos acetatos é mais próxima da situação do íon sódio e potássio nos carbonatos de sódio e potássio do que do íon lítio no carbonato de lítio. É possível verificar, também, que a distância M-C é muito menor no acetato de lítio do que nos carbonatos de lítio, sódio e potássio.

Tabela 20. Números de coordenação $n_{ij}(R_2)$ do i pelo j íon no acetato de lítio anidro comparado com outros sais iônicos líquidos

$n(R_2)$	LiAc	$Li_2CO_3^{159}$	$Na_2CO_3^{160}$	$K_2CO_3^{160}$	$LiNO_3^{159}$	$NaNO_3^{160}$
M - O	4,57	3,12	4,46	5,36	3,51	5,40
M - C1(N)	3,17	3,49	3,76	3,85	3,91	4,62
M - C2	3,40	-	-	-	-	-
M - M	4,53	5,90	6,81	7,27	-	-
C1 - C1	5,81	11,27	10,56	10,66	-	-
C2 - C2	8,16	-	-	-	-	-
M - H	11,94	-	-	-	-	-
C1 - O	9,53	-	-	-	-	-
H - O	19,56	-	-	-	-	-
O - O	7,14	-	-	-	-	-

N - nitrogênio nos nitratos; M - íon metálico

Os valores do número de coordenação aumentam na seguinte ordem: carbonato < nitrato < acetato de lítio. O tamanho e principalmente a forma dos íons carboxilatos, permitem ao íon lítio apresentar um maior número de coordenação relativamente aos carbonatos e nitratos. No caso do acetato de sódio o número de coordenação também aumenta quando passa-se do carbonato para o nitrato. Comparando-se o mesmo ânion e diferentes cátions, o número de coordenação aumenta com o tamanho do cátion¹⁵⁹⁻¹⁶⁰. Ao que parece, a posição do lítio nos acetatos é determinada pelas características do ânion carboxilato, e se assemelha a situação dos íons sódio e potássio nos carbonatos, sendo que para estes é o tamanho do cátion que induz ao aumento no número de coordenação. Para os carbonatos e nitratos de sódio e potássio a posição em ponte e bidentada são favoráveis, uma vez que o tamanho do cátion é que determina a coordenação. No caso do acetato de lítio a estrutura do íon acetato e o tamanho do íon lítio favorecem uma conformação em ponte.

4.7.3. Modelagem da Fase Vítreo do Acetato de Lítio Anidro

Os líquidos podem se tornar sólidos rígidos não-cristalinos quando a cristalização puder ser evitada por resfriamento rápido ou restrição geométrica. Existem basicamente dois tipos de estado não-cristalino, que diferem essencialmente, na mobilidade de seus constituintes: estado líquido de baixa viscosidade, em que seus constituintes fluem livremente, e o de alta viscosidade ou estado vítreo, em que o material é um sólido com alta resistência ao fluxo². A distinção primária entre líquidos e vidros é feita não por diferenças estruturais, mas pela dinâmica dos seus constituintes.

Nos vidros formados por fusão-resfriamento é possível constatar que a energia livre de superfície do vidro é muito próxima da energia livre de superfície do líquido na temperatura e pressão da transição vítreo. Em qualquer outra temperatura ou pressão, a energia livre do vidro é maior do que a do líquido. Assim, verifica-se uma descontinuidade na derivada segunda da energia livre, tais como a capacidade calorífica, coeficiente de expansão térmica e compressibilidade, durante a transição do líquido para o vidro. As equações termodinâmicas de transição de segunda ordem não satisfazem a transição vítreo, ou seja, a transição vítreo não é uma transição termodinâmica, mas um evento cinético⁴.

Líquidos resfriados abaixo de seu ponto de fusão são chamados super-resfriados. O resfriamento do líquido super-resfriado à temperaturas mais baixas faz com que os movimentos moleculares tornem-se muito lentos, uma vez que a viscosidade aumenta. A viscosidade na temperatura de transição vítreo (T_g) para formadores de vidros não poliméricos é tipicamente próxima a 10^{13} P. Tal valor tem sido usado como referência para definir a T_g de diferentes materiais. Considerando o estado viscoelástico dos materiais, será convencionalmente definido o estado vítreo como aquele formado abaixo da T_g . Neste estado o material torna-se metaestável com relação à termodinâmica global do estado cristalino e ao equilíbrio local representado pelo líquido super-resfriado. Abaixo da T_g , o estado vítreo é cineticamente estável e a escala de tempo dos movimentos moleculares aumenta drasticamente. O tempo de rotação na T_g está em torno de 10^4 s, sendo valores entre 10 e 10^4 s típicos para muitos sistemas⁶.

A transição vítrea é um evento cinético, que depende da escala de tempo experimental e da escala de tempo para o rearranjo molecular. Conseqüentemente, não existe um estado vítreo simples; as propriedades termodinâmicas e dinâmicas do vidro dependem de como ele é formado. Os vidros são líquidos super-resfriados “congelados” na escala de observação experimental. Ao contrário do líquido super-resfriado, um vidro está continuamente em processo de relaxação, de modo a alcançar um estado mais estável, isto é, um mínimo de energia livre local⁶.

Nesta Tese a definição estrutural do estado vítreo está sendo àquela sugerida por Gupta⁴, em 1995. Baseando-se nas idéias de Zachariassen de redes aleatórias topologicamente desordenadas e na uniformidade de ordem à curta distância, o autor sugere que um bom formador de um sólido não-cristalino deve satisfazer a duas condições. A primeira que a ordem à curtas distâncias (SRO) de um material não-cristalino seja igual a ordem à curta distância do cristal. A segunda que o material não-cristalino seja topologicamente desordenado à longa distância. A violação de uma destas condições implicará que o material é um formador ‘pobre’ de materiais não-cristalinos. Um sólido não-cristalino vítreo, no entanto, apresenta a mesma SRO da fase cristalina, líquida e vítrea. Essa condição é satisfeita para vidros formados por fusão – resfriamento, uma vez que a estrutura do líquido é congelada durante a transição de fase líquido para vidro. Além disso, é importante notar que os vidros apresentam um comportamento termodinâmico distinto dos sólidos amorfos.

Diversas técnicas computacionais podem ser utilizadas para prever a estrutura de vidros^{1,169}. Nesta Tese optou-se pelas simulações de dinâmica molecular (MD). O objetivo é a construção de um modelo numérico para um sistema molecular, no qual átomos ou moléculas sejam estudados como uma representação de partículas pontos (átomos), ou conjuntos de partículas ponto (moléculas), as quais interagem umas com as outras, via uma função de energia potencial empírica.

A proposta da MD é obter as trajetórias das moléculas, as quais podem ser analisadas estatisticamente em intervalos regulares, obtendo-se dados termodinâmicos como energia configuracional média (observada pelo calor latente, por exemplo), pressão

(derivada da energia cinética e forças intermoleculares), temperatura (derivada da energia cinética média), dados estruturais e fatores de estrutura¹⁶⁹ dos vidros.

O uso de técnicas computacionais permite, ainda, obter informações sobre as geometrias locais e posições de todas as espécies em três dimensões. Adicionalmente, podem fornecer diretamente a estrutura sem qualquer noção preconcebida da estrutura do vidro. Os resultados dos cálculos dependem da escolha de potenciais interatômicos adequados. É muito importante ressaltar que a convalidação dos resultados está condicionada à reprodução de dados experimentais.

Além da escolha de potenciais interatômicos efetivos, é necessário considerar dois aspectos básicos. O primeiro é que embora a estrutura do vidro abaixo da T_g esteja em processo de relaxação com um tempo de escala longo, eles são mecanicamente estáveis no tempo de escala das vibrações reticulares. Os átomos estão vibrando em torno de um mínimo local na superfície de energia potencial. Para qualquer forma razoável de energia potencial existem muitos mínimos. O mínimo absoluto corresponde à configuração de baixa temperatura na forma de cristal. Acima desta energia, existem níveis correspondentes ao cristal com defeitos isolados, deslocamentos, etc.¹⁷⁰.

O segundo aspecto básico é encontrar uma estrutura vítrea que corresponda a um mínimo local representativo. As moléculas e átomos num líquido vibram com frequências da ordem de 10^{13} /segundo, relaxando e difundindo, formando um grande número de configurações possíveis em um tempo muito curto. Conseqüentemente, o líquido super-resfriado, no tempo de escala do laboratório, permanece em equilíbrio com a superfície potencial do líquido até a temperatura mais baixa de transição vítrea. Por outro lado, num experimento de MD, pode-se fazer cálculos durante a simulação, em tempos milhares ou dezenas de milhares de vezes superiores às vibrações durante a simulação, com taxas de resfriamento de 10^{10} K/s ou mais rápidas. Se existem significativas diferenças entre as estruturas correspondentes a diferentes mínimos representativos, o modelo corresponde a uma temperatura vítrea fictícia superestimada¹⁷⁰.

A transição vítrea obtida por simulação de dinâmica molecular para diversos vidros¹⁷⁰⁻¹⁷¹, foi associada ao desaparecimento da auto-difusão no tempo de escala de simulação e à mudança na inclinação das correlações lineares entre energia, entalpia ou volume

específico, com a temperatura. Alterações nas funções de distribuição radial, também podem ser bons indicadores da formação da fase vítrea.

Tendo sido desenvolvido um modelo potencial, nesta Tese, consistente com as ligações químicas nos acetatos alcalinos cristalinos, capaz de reproduzir satisfatoriamente propriedades experimentais da fase cristalina e líquida, decidiu-se transferir estes potenciais para o estudo da fase vítrea do acetato de lítio. O acetato de lítio, mesmo quando puro, é um formador de vidro. Embora sejam reportados alguns estudos experimentais sobre a termodinâmica deste material vítreo³⁰⁻³², pouco se conhece sobre sua estrutura cristalina, líquida ou vítrea, seja por modelos gerados por difração de raios - X, nêutrons ou, ainda por simulação computacional.

4.7.3.1. Aspectos Termodinâmicos da Formação da Fase Vítrea do Acetato de Lítio Anidro

A dependência temporal do deslocamento quadrático médio (msd) para diferentes temperaturas é mostrado na Figura 4.31, e refletem os coeficientes de transporte do sistema. Nota-se que o comportamento da msd em temperaturas superiores a 475 K, oscila entre vales quase constantes e elevações no perfil de difusão. Abaixo dessa temperatura, ainda apresentam oscilações porém a difusão diminui, sendo que em 300 K praticamente oscila em torno de um mesmo valor em função do tempo.

A msd pode ser definida para uma partícula p qualquer, como sendo:

$$r_p^2(t) = N_p^{-1} \sum_{i=1}^{N_p} |r_i^p(t) - r_i^p(0)|^2 \quad 4.16$$

onde $\bar{}$ é a média térmica. Para um sistema onde as interações entre as moléculas são do tipo van der Waals (líquidos frágeis), em altas temperaturas, a curva de msd varia proporcionalmente ao quadrado do tempo (t^2), para um curto intervalo de tempo¹⁷². Isto significa que as partículas movem-se balisticamente, $r_i^p(t) \approx r_i^p(0) + r_i^p t$. Em períodos de tempo mais longos, as partículas começam a colidir umas com as outras e seus movimentos se tornam difusivos, assim o msd tem uma dependência linear com o tempo.

Para baixas temperaturas, tanto o comportamento balístico quanto difusivo, são observados em curtos e longos períodos de tempo.

Nos tempos intermediários, a variação no msd mostra a presença de um patamar, ausente em altas temperaturas, significando que existe uma faixa de tempo na qual a msd não aumenta significativamente. Microscopicamente, num tempo intermediário, as partículas estão presas numa caixa formada pelas partículas vizinhas, e um intervalo de tempo é consumido para que as partículas escapem dessa caixa. Considerando que todas as partículas estão presas, o movimento das partículas diminui como um todo. Diminuindo a temperatura a caixa torna-se cada vez mais rígida e exige um tempo maior para que as partículas se movimentem. Desta forma pode-se racionalizar o aumento considerável do tempo de relaxação em termos microscópicos, quando a temperatura diminui, como observado na Figura 4.32.

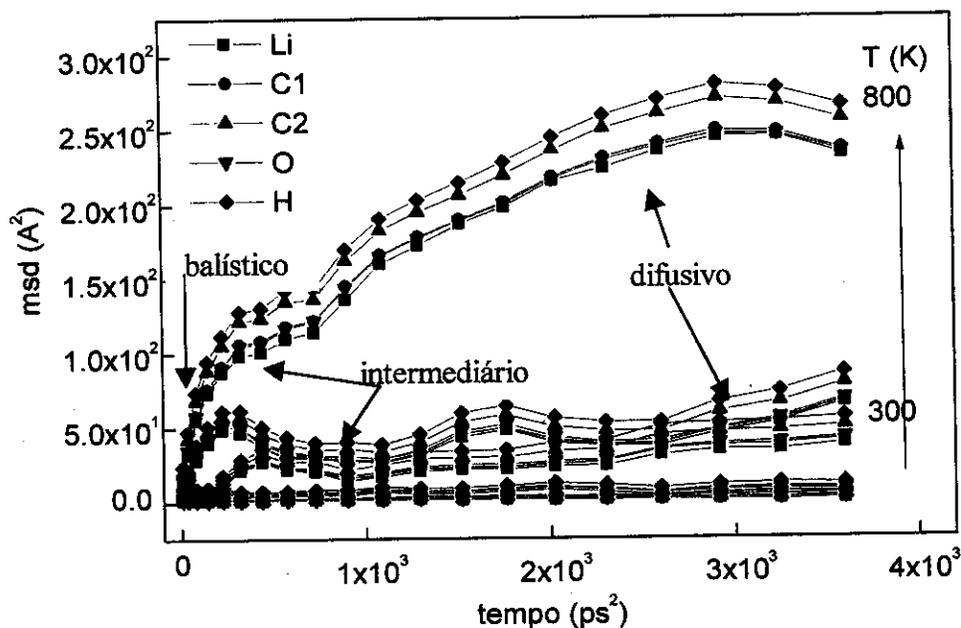


Figura 4.32. Gráfico do deslocamento quadrático médio (msd) para os átomos de Li, C1, C2, H e O em função do tempo para diferentes temperaturas

Estudos reportados na literatura mostram anomalias no comportamento da viscosidade e condutividade elétrica, especialmente para o acetato de lítio⁵⁵. A inexistência

de dados experimentais suficientes sobre propriedades de transporte, tais como, difusão e migração, não permitem traçar correlações mais significativas. Entretanto, quando tais dados são disponíveis dão uma importante contribuição para a compreensão dos fenômenos de transporte em líquidos iônicos orgânicos.

A variação do coeficiente de difusão com a temperatura deve refletir, em princípio, a obediência a lei de Arrhenius dos fenômenos de transporte com os estados de energia de ativação¹⁷². Na Figura 4.33, pode-se observar que em temperaturas superiores a 500 K, ocorre um significativo desvio da lei de Arrhenius, como se espera para líquidos frágeis. A diminuição da temperatura mostra uma região (abaixo de 500 K) onde a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura torna-se mais próximo do comportamento linear. É possível encontrar na literatura resultados que mostram que o SiO₂, um típico líquido forte, também apresenta regiões (em altas temperaturas) em que as propriedades de transporte afastam-se de um comportamento tipo Arrhenius¹⁷². Isto significa, que um líquido formador de vidro pode apresentar faixas de temperatura em que a dependência dos coeficientes de transporte se aproximam ou se afastam de um comportamento tipo Arrhenius.

As propriedades de transporte dependem não só da temperatura, mas também do volume livre disponível para que as espécies se movam. É preciso ter em conta que para se difundir, qualquer partícula precisa adquirir, não só a energia suficiente para quebrar as interações com as partículas vizinhas como também, a existência de um sítio vazio suficientemente grande para acomodá-la. Vários modelos têm sido propostos na literatura, mas ainda não se tem uma equação que atenda, plenamente, todos os fatores que influenciam as propriedades de transporte.

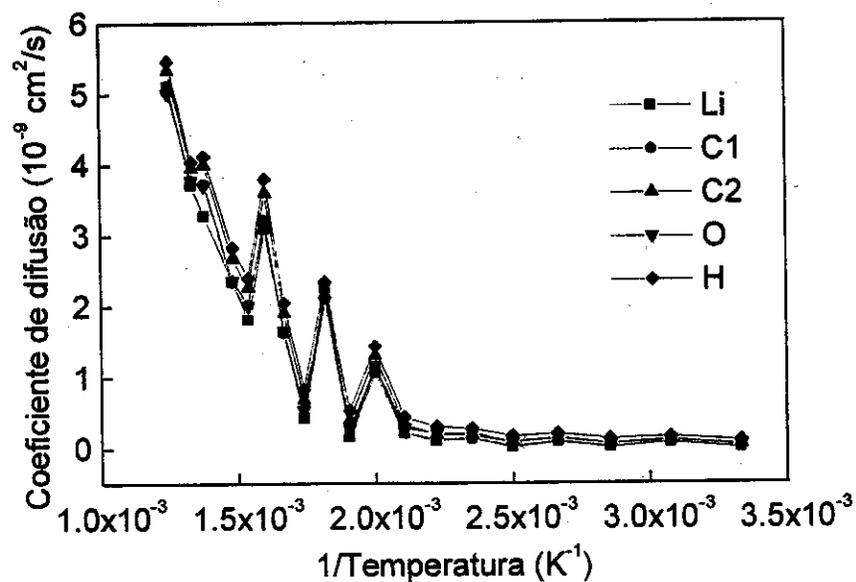


Figura 4.33. Gráfico dos coeficientes de difusão em função de $1/T(K^{-1})$ para os átomos de Li, C1, C2, O e H obtidos via MD para a formação da fase vítrea do acetato de lítio

A diferença entre o volume total e o volume ocupado é o volume livre disponível para movimento das unidades estruturais. Em gases a fração de empacotamento é da ordem de 1×10^{-4} , em líquidos e vidros é da ordem de 0,5, sendo que aproximadamente metade do volume é ocupado pelas unidades estruturais². A Figura 4.34, mostra que a 300 K a fração de empacotamento da fase sólida vítrea formada está em torno de 0,53, resultado, este, consistente com o comportamento geral dos vidros e líquidos.

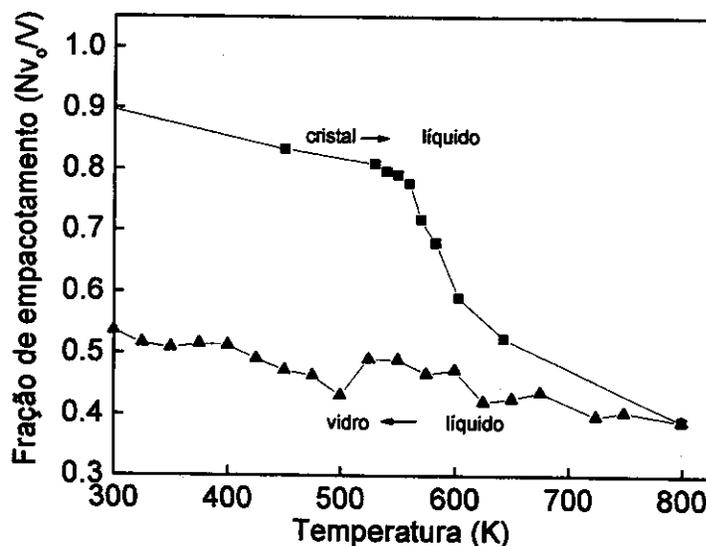


Figura 4.34. Gráfico da fração de empacotamento versus temperatura durante a formação da fase líquida e da fase vítrea do acetato de lítio anidro

O volume livre pode ser definido como a diferença entre o volume específico [volume por unidade de massa $V(T)$] no estado vítreo ou líquido e o volume específico ocupado (V_0):

$$V_F(T) = V(T) - V_0(T) \quad (4.17)$$

O volume ocupado é tomado como aquele do estado cristalino: $V_{\text{cristal}} \cong V_0(T)$. O volume livre é o espaço extra, no vidro ou líquido, além daquele necessário para um empacotamento cristalino ordenado. Como o volume livre varia com a temperatura, devido a expansão térmica volumétrica, é possível obter uma correlação com o coeficiente de expansão térmica do cristal, líquido e vidro. A dependência do volume livre com a temperatura pode então, ser aproximada pela equação²:

$$V_F(T) = V_F(T_g) - (T - T_g)dV_F/dT \quad (4.18)$$

A fração de volume livre $f_F(T)$ é o volume livre dividido pelo volume total. Para $T > T_g$,

$$f_F(T) = f_F(T_g) + (T - T_g) \alpha_f, \quad (4.19)$$

onde α_f é diferença no coeficiente de expansão térmica volumétrico do líquido e do vidro :

$$\alpha_f = \alpha_l - \alpha_g \quad (4.20)$$

O coeficiente de expansão térmica do vidro e do cristal são semelhantes, $V_F(T < T_g) \cong V_F(T_g)$. Utilizando as equações acima e os dados gerados pela MD para a curva de resfriamento, foi possível calcular α_f para $(T > T_g) = 600$ K, sendo o resultado igual a $2,0622 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Dados da literatura⁵⁵ mostram que o coeficiente de expansão experimental do acetato de lítio anidro líquido a 600K é da ordem de $6,6603 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, assim fazendo uma aproximação pelo uso da equação (4.20) sugere-se um valor para o coeficiente de expansão térmica do vidro na T_g seja da ordem de $4,5981 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

As variações em volume específico e o volume molar mostram uma contração na faixa entre 600-500 K. Este comportamento foi acompanhado pela variação dos coeficientes de difusão para a mesma região. Nesta região, ainda ocorre uma grande variação nas configurações formadas no sistema. As Figuras relativas a estas variações na configuração estão disponibilizadas no Apêndice C. Nelas pode ser observado que os íons estão mais ordenados e parecem mais empacotados. Abaixo de 500K delinea-se uma configuração mais estável na qual o volume decresce gradativamente (Figura 4.35).

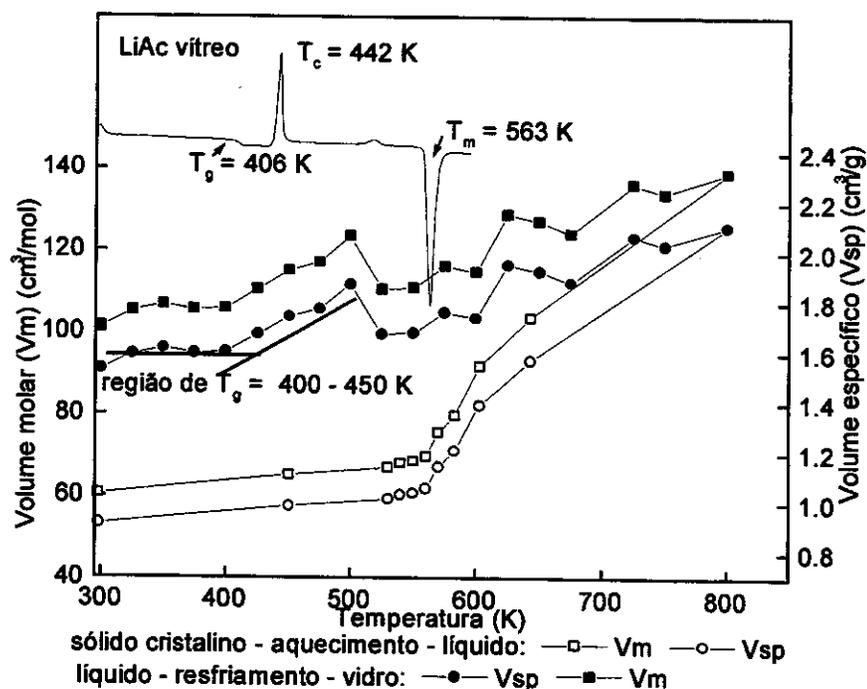


Figura 4.35. Gráfico da variação do volume específico e do volume molar com a temperatura. No alto da Figura é mostrado a curva de DSC para o acetato de lítio vítreo

O comportamento térmico e a relação com formação de fases em sais orgânicos pode, ainda, ser complicada pelo fato de que em alguns casos o aquecimento ou resfriamento não ocorre numa etapa simples, mas sim através de uma sucessão de transições formando mesofases intermediárias, do tipo plásticas e cristal líquido²². A presença de formas metaestáveis, seja por aquecimento seja resfriamento, fazem dos sais orgânicos fundidos sistemas diferenciados dos sais fundidos convencionais. Estudos de DSC das amostras vítreas de acetato de lítio mostraram que quando submetidas a tratamento térmico ocorre a formação de mesofases nemáticas a 343 K e entre 353 – 373 K, a formação de mesofases esmélicas³⁰. Além disso, foi observado por extrapolação, que a entropia do líquido super-resfriado deveria tornar-se menor do que a entropia do cristal na mesma temperatura, contrariamente ao esperado, quando a entropia do líquido em $T < T_g$ diminuisse monotonicamente com a temperatura, porém permanecendo maior que a entropia do cristal. Assim ocorrendo, o líquido super-resfriado se transformaria num estado de equilíbrio metaestável com características termodinâmicas intermediárias entre o

estado vítreo e o estado cristalino. Tal situação sugere que a fase metaestável do líquido super-resfriado é uma mesofase esmética (cristal-líquido)³².

A Figura 4.36 mostra os resultados da correlação entre entalpia e temperatura nas diferentes evoluções do sistema. Pode-se observar uma variação da entalpia em etapas sucessivas, revelando a formação de diferentes mesofases na fase do líquido super-resfriado.

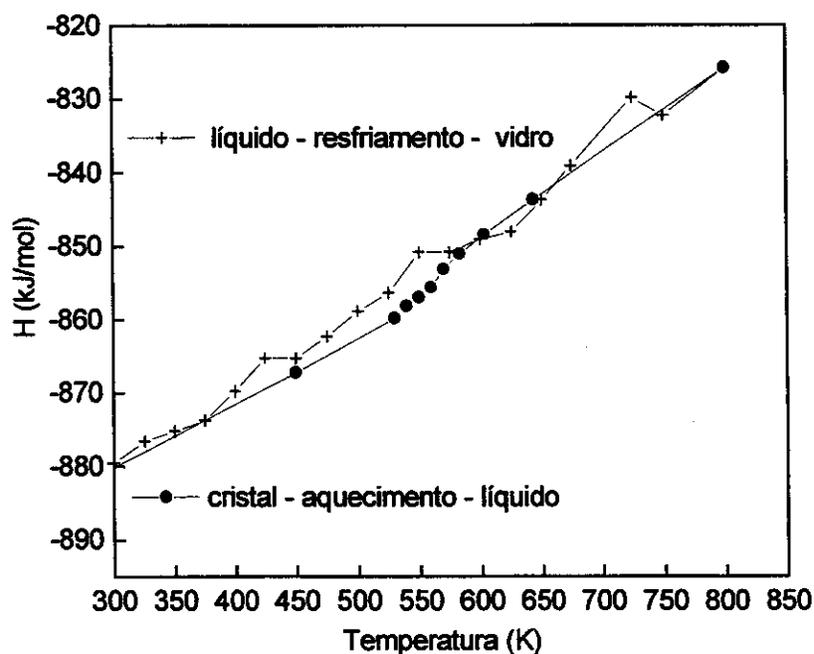


Figura 4.36. Gráfico de entalpia em função da temperatura (K) para formação da fase líquida e da fase vítreo do acetato de lítio anidro

Comparações entre resultados de simulação podem ser discutíveis. Entretanto, observando a curva de resfriamento poderia-se sugerir que acima de 500 K está presente uma primeira fase, e abaixo de 500 K forma-se uma segunda. A fase formada abaixo de 500 K está sendo considerada como sendo a fase vítreo, cujo valor experimental de T_g é 406 K. Na curva de volume específico, Figura 4.34, verifica-se uma variação regular com uma T_g muito próxima do valor experimental. Observa-se que na primeira fase os valores de energia são intermediários entre as fases cristalinas e vítreas, regiões nas quais pode estar sendo formada a fase de cristal-líquido (Figura 4.36).

A formação das mesofases esméctica e nemática envolvem energias da ordem de 1,52 cal/g e 4,55 cal/g, respectivamente, não sendo possível discriminar as suas formações. Todavia, as ilustrações das configurações resultantes, Apêndice C, mostram um certo grau de organização das moléculas à média e longa distância. Por motivos, não científicos, não foram calculados os parâmetros de ordem orientacional e translacional que permitiriam verificar claramente a formação destas fases no estado líquido super-resfriado, como observado experimentalmente.

4.7.3.2. Aspectos Estruturais do Acetato de Lítio Anidro na Fase Vítreo

A simetria translacional do estado cristalino indica a ordem à longa distância, onde uma unidade estrutural é repetida periodicamente para produzir um cristal infinito. Materiais não cristalinos (líquidos e vidros) têm uma estrutura intermediária, em termos de correlações posicionais da unidade estrutural, relativamente aos gases e cristais.

O ordenamento à curta distância se deve ao fato de que os líquidos e vidros são praticamente incompressíveis, o que sugere que as moléculas são densamente empacotadas, onde cada molécula está em contato simultâneo com muitas outras moléculas adjacentes. Como duas moléculas não podem ocupar a mesma região do espaço (volume de exclusão), o alto número de moléculas por unidade de volume força correlações em suas posições mútuas. As interações nos volumes excluídos produzem ordem à curta distância. A ordem à curtas distâncias (SRO) pode ainda ser influenciada pelos diferentes tipos de ligações químicas. Portanto, o desafio de descrever o estado não-cristalino fundamenta-se numa descrição adequada da SRO.

A descrição do estado vítreo tem sido feita, nesta Tese, até agora, em termos do volume livre e da entalpia para os resultados de MD. Uma análise adicional, em termos das funções de distribuição radial, permitirá não só caracterizar o sistema mais realisticamente, como também verificar a validade do conceito de Gupta para o acetato de lítio vítreo.

O principal aspecto no controle de uma simulação está relacionado com a condição de equilíbrio. Uma completa descrição estrutural de um material não-cristalino requer,

essencialmente, a especificação das coordenadas espaciais de todas as unidades estruturais, quando o arranjo das unidades varia de posição para posição. Os movimentos locais e ajustes ocorrem na estrutura em função do tempo. Portanto, é extremamente importante observar se as variações na temperatura e pressão estão dentro de uma variação estatisticamente aceitável. Em todos os experimentos foi feito o acompanhamento das variações de pressão e temperatura, os quais são apresentados na Figura 4.37, para as simulações a 300 e 800 K.

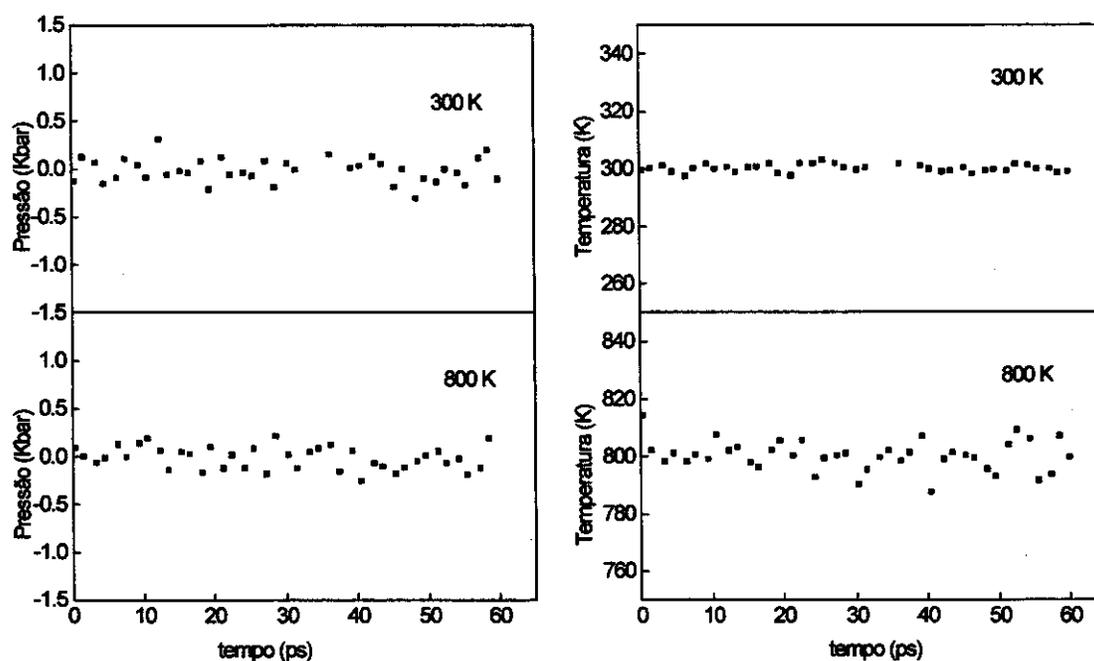


Figura 4.37. Gráfico da condição de equilíbrio para temperatura e pressão em função do tempo nas simulações de dinâmica molecular para a formação da fase vítrea do acetato de lítio anidro

Observa-se que a 800 K ocorre uma maior oscilação nos valores de temperatura e pressão, porém estão sempre dentro da média. Um dos fatores que podem estar contribuindo para esta oscilação é o fato de que o acetato de lítio é instável termicamente em temperaturas muito acima da temperatura de fusão, e contribuições intramoleculares não foram consideradas nas simulações.

A dinâmica do líquido é muitas ordens de magnitude mais elevada do que a do estado vítreo, fazendo com que as coordenadas mudem continuamente. Os parâmetros termodinâmicos e estruturais foram calculados tendo-se em conta que as flutuações na pressão e temperatura são regulares em tempos de simulação superiores a 50 ps, indicando que o modelo reproduz a situação estrutural do sistema.

A validação do modelo potencial pode ser feita pela comparação da estrutura observada experimentalmente à curta distância. Analisando a Figura 4.38, verifica-se que o par potencial Li-O na fase cristalina apresenta-se mais estreito e mais intenso. A altura do pico na fase cristalina e vítreo é muito próxima, porém na fase vítreo o pico é mais largo resultante de um maior grau de desordem. O pico na fase líquida encontra-se mais largo e com menor intensidade do que as fases cristalinas e vítreas, como de fato era esperado, considerando que o grau de desordem é bem mais elevado.

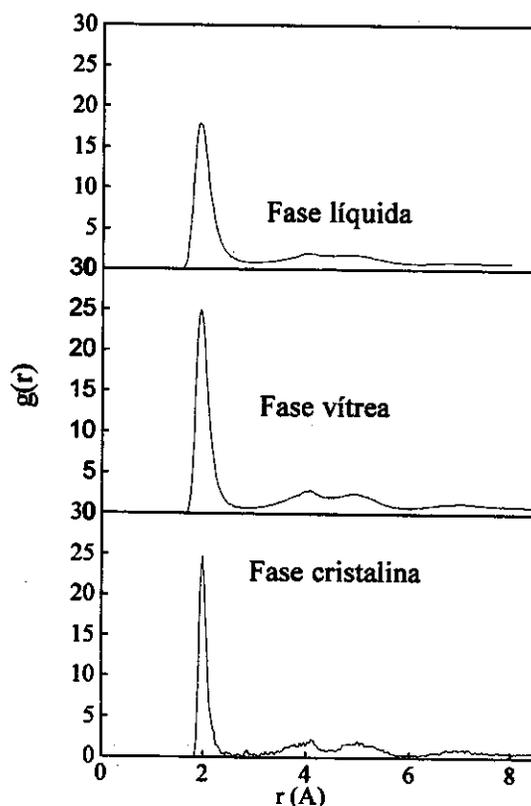


Figura 4.38. Gráfico da função de distribuição radial $g(r)$ para o par Li-O do LiAc nas diferentes fases: cristalina, líquida e vítreo

A distância média Li – O está em torno de 1,97Å na fase cristalina, 1,93 Å na vítrea, e 1,90 Å na fase líquida, o que reproduz o comportamento observado para outros sistemas iônicos líquidos, apresentados na Tabela 18. O número de coordenação varia entre 4 – 5 para as fases líquida e as fases sólidas (cristalina e vítrea), como pode ser visto na Figura 4.39. Um aumento no número de coordenação significa um aumento da ligação química efetiva entre Li e O. Em vidros óxidos a diminuição no número de coordenação está relacionada com a diminuição na dimensão da rede e no aumento na fração de oxigênios que não estão em ponte, ou seja, a despolimerização do sistema. Além disso, o número de coordenação do lítio em vidros fosfatos⁵⁵ está entre 4 e 5 consistentemente com resultados de simulação e ressonância de ${}^6\text{Li}$.

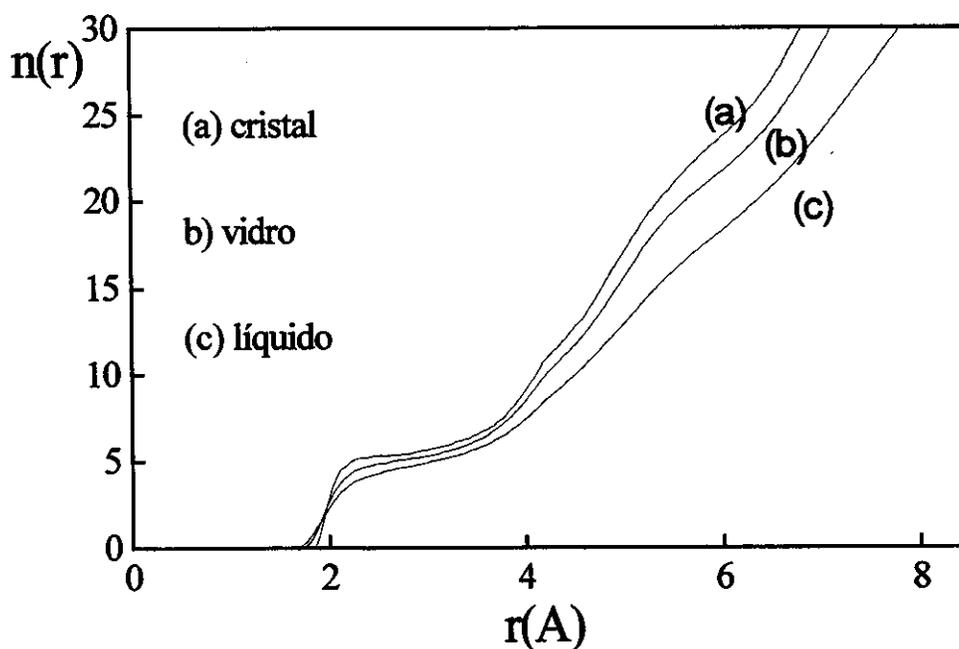


Figura 4.39. Gráfico do número de coordenação em função da distância (r) para o par Li-O do acetato de lítio anidro: (a) cristal; (b) vidro; (c) líquido

Os números de coordenação e distâncias para a fase vítrea dos pares Li-O, Li-Li, Li-C1 são intermediários entre as fases cristalinas e líquida, como se esperaria para uma estrutura vítrea, Figura 4.40.

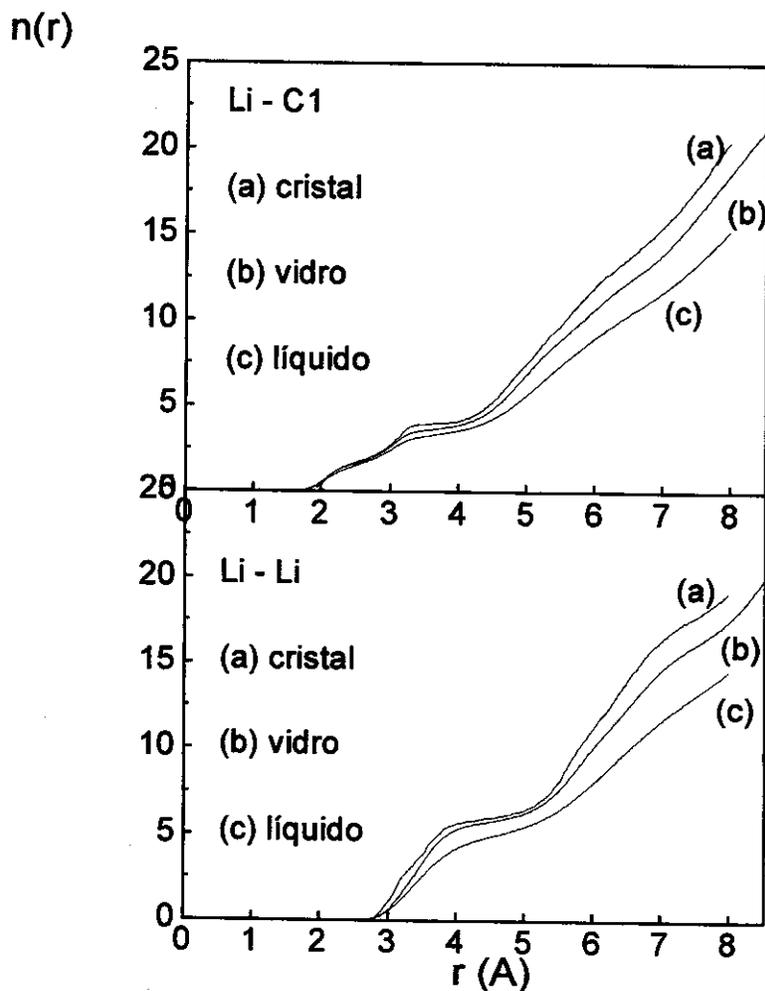


Figura 4.40. Gráfico do número de coordenação para Li-C1 e Li-Li versus distância para o acetato de lítio: (a) cristalino; (b) líquido ; (c) vítreo

As distâncias interatômicas entre Li - Li em todas as fases varia entre 2,96 - 3,27 Å nas primeiras esferas de coordenação. Distâncias desta ordem têm sido associadas com a formação de clusters alcalinos em vidros⁵⁶. A presença de regiões ricas em íons alcalinos podem produzir padrões de difusão típicos. A distribuição dos íons alcalinos em torno dos outros íons alcalinos é uma propriedade importante tendo em vista que o processo de difusão pode ocorrer por saltos dos íons entre os diferentes sítios. O número de coordenação entre as fases líquida e sólida (vítreo e cristalina) para Li-Li está entre 4 e 6

(Figura 4.40). As funções de correlação para O-O mostram picos estreitos na fase cristalina comparados com a fase líquida, bem como o aumento na distância média O - O (Figura 4.41).

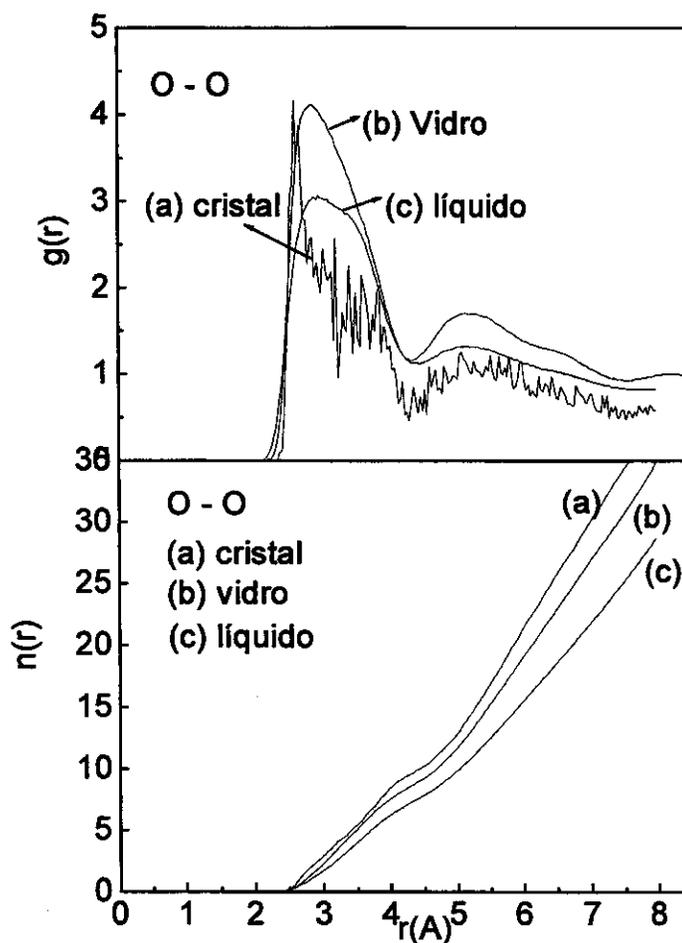


Figura 4.41. Gráfico da função de distribuição radial e número de coordenação em função da distância para o par O-O (oxigênio)

As distâncias Li-Cl e Li-Li na fase vítrea, assim como ocorreu na fase cristalina e líquida, indicam que o íon lítio deve ocupar uma posição no plano dos íons carboxilatos, provavelmente entre oxigênios de diferentes carboxilatos. Utilizou-se a espectroscopia infravermelha visando complementar os dados de MD.

A análise dos espectros IR (Figura 4.42) baseado no desdobramento das bandas de estiramento C-O, sugere que o acetato de lítio vítreo pode apresentar três diferentes sítios de coordenação, enquanto que o cristalino (anidro) apresentaria dois.

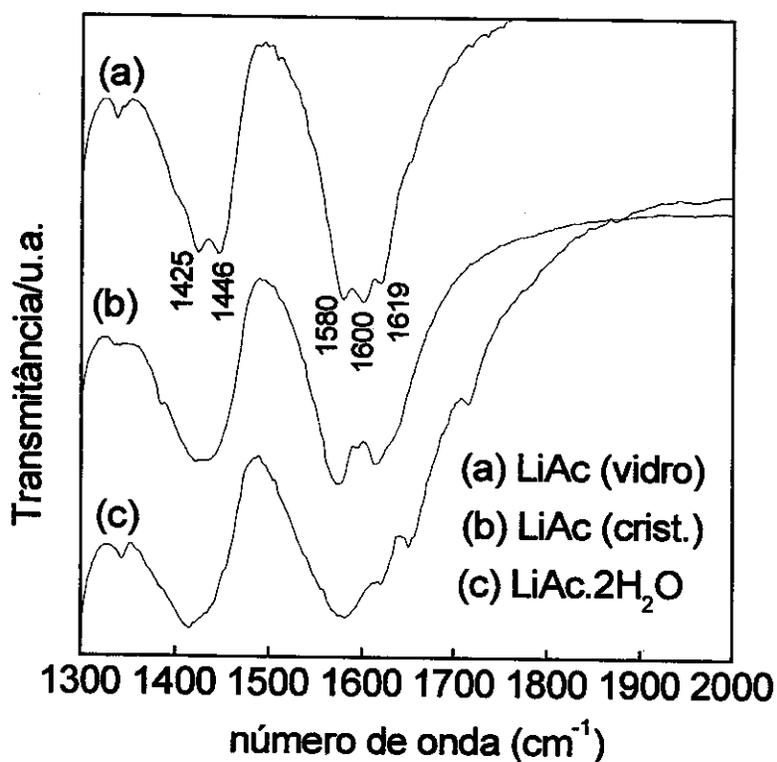


Figura 4.42. Espectros de absorção no IR para o acetato de lítio vítreo, cristalino anidro e hidratado (1300-2000 cm⁻¹)

Levando em conta as discussões feitas anteriormente de que $\Delta\nu$ poderia dar informações sobre a natureza da interação de íons carboxilatos²⁹, pode-se concluir que íons lítio, na fase vítreo, estariam preferencialmente ligados a íons carboxilatos na forma de ponte (Tabela 21).

Tabela 21. Números de onda (cm^{-1}) observados para estiramento simétrico(s) e assimétrico(as) na região do IR para o íon carboxilato no LiAc e outros compostos

Composição	ν_{as} (cm^{-1})	ν_{s} (cm^{-1})	$\Delta\nu$	Classificação
Li(C ₂ H ₅ COO) crist.	1582,1564	1442	140,122	Bidentado ²⁹
Li(CH ₃ COO) crist.	1616,1573	1427	189,146	ponte
Li(CH ₃ COO) (vidro)	1619,1600, 1579	1425	194,175, 154	ponte

Os demais pares de RDF nas fases cristalinas, vítrea e líquida encontram-se no Apêndice D. Na Figura 4.43 apresenta-se o modelo estrutural proposto para o acetato de lítio vítreo.

Pode-se observar na ilustração (Figura 4.43) regiões onde se formam domínios iônicos e os volumes livres. No Apêndice C, encontra-se a sequência de ilustrações das estruturas em diferentes temperaturas. Nas temperaturas entre 500 K até 800 K ocorre uma grande variação na conformação dos domínios iônicos. Abaixo de 500K a estrutura começa a se definir, até que se forma uma configuração estável em torno de 300 K.

Os resultados apresentados nesta seção ressaltam os seguintes aspectos: i) presença de transição vítrea; ii) que a ordem à curta distância tanto no cristal, no líquido, quanto no vidro indica uma coordenação tetraédrica com distância média Li-O de 1,93 Å, iii) e que a fase vítrea apresenta desordem topológica à média e longa distância. Portanto, sugere-se que o modelo estrutural de Gupta pode ser aplicado para explicar a formação de vidros de carboxilatos metálicos.

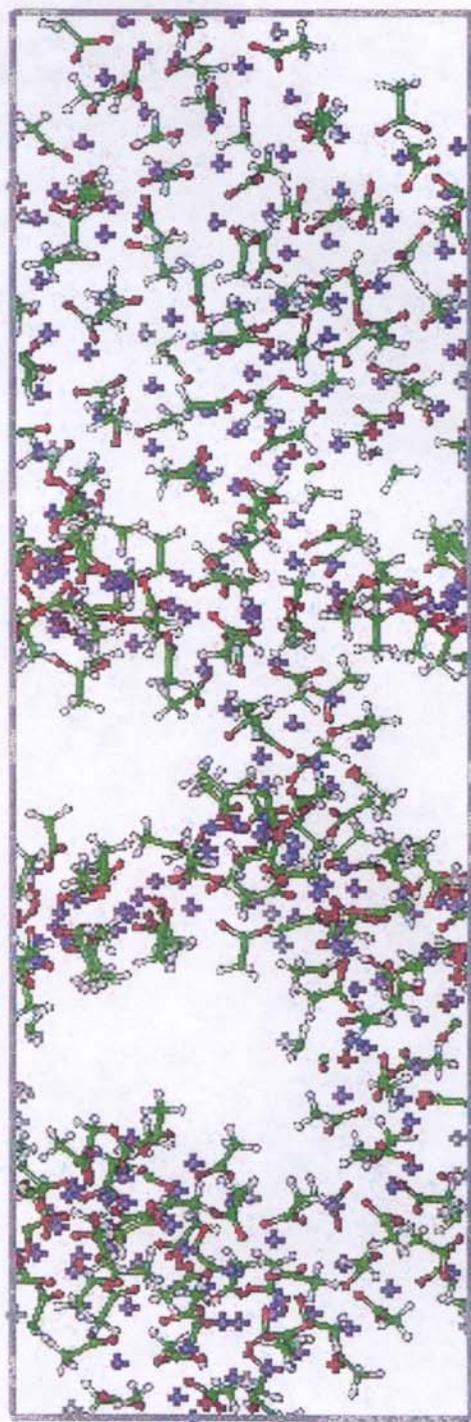
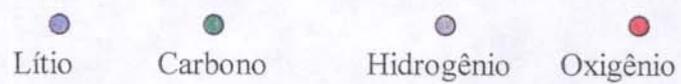


Figura 4.43. Ilustração do modelo estrutural proposto para acetato de lítio vítreo



A presença de volumes livres, mesmo em fase líquida evidencia a possibilidade de que tais espaços pudessem ser ocupados por moléculas convidadas. Na próxima seção este assunto será tratado, ou seja, a incorporação das moléculas de DR1, C₆₀ e RG6 nas diferentes matrizes obtidas. Trata-se de uma interessante rota para a preparação de vidros com a incorporação de compostos orgânicos ou organometálicos com propriedades químicas e físicas especiais, que não possam ser obtidos via processo de fusão-resfriamento à altas temperaturas.

4.8. Vidros de Acetato de Lítio e Sódio como Solventes de Moléculas Orgânicas: Materiais de Inclusão

Um solvente, onde muitos processos físico-químicos ocorrem, não é um meio inerte. Muitos estudos mostram que mesmo solventes considerados como inertes podem exercer efeito significativo em reações químicas e em processos fotoquímicos de absorção e emissão de moléculas. Os solventes mais utilizados em química são os líquidos. A maior diferença entre solventes líquidos e matrizes rígidas é a falta da relaxação orientacional nestas últimas. O uso de uma matriz sólida pode trazer algumas vantagens em relação ao meio fluido, tais como, impedir a liberdade translacional para a molécula do cromóforo. O sólido reduz os modos internos rotacionais do cromóforo, evitando desativação por colisões intermoleculares e perdas por relaxação rotacional¹⁷³. Um meio rígido, considerado como um solvente, entretanto, solvatará, em alguns casos, as moléculas no estado fundamental. Contudo as moléculas manterão suas orientações relativas também no estado excitado.

A influência do solvente na absorção da radiação eletromagnética pelas moléculas está relacionada com a solvatação diferencial. A extensão da solvatação diferencial depende das forças intermoleculares entre soluto e solvente¹⁷⁵. O efeito do solvente pode ser, no mínimo, desdobrado em interações específicas e não-específicas¹⁷⁴⁻¹⁷⁵.

As interações não específicas envolvem forças eletrostáticas entre íons carregados ou moléculas dipolares (íon-íon, íon-dípolo, dipolo-dípolo) e forças de polarização que surgem de momentos de dipolo induzido, por íons próximos ou moléculas dipolares (íon-molécula não polar, dipolo-molécula não dipolar, moléculas não polares). As interações específicas, por sua vez, podem estar relacionadas com ligações de hidrogênio em íons ou moléculas, e pares doador-aceptor de elétrons que participam da interação. Estão excluídas aquelas interações soluto-solvente que impliquem em uma transformação química. Fica claro que é difícil determinar, quantitativamente, a natureza das interações soluto-solvente. As propriedades intrínsecas do soluto e do solvente irão sempre determinar a natureza das interações. Não é possível obter um parâmetro ou escala de solventes que descreva, satisfatoriamente, toda a gama de sistemas conhecidos.

Parâmetros de polaridade dos solventes são muito utilizados como referência para avaliar o efeito dos solventes¹⁷⁶⁻¹⁷⁷. No modelo eletrostático, idealizado para descrever a solvatação de íons e moléculas dipolares, a definição da polaridade do solvente é feita considerando o solvente como um contínuo não-estruturado. Tal definição permite o uso de constantes físicas como: constante dielétrica estática, momento dipolo permanente, índice de refração e outros parâmetros macroscópicos dos solventes para avaliar o efeito do meio.

As interações soluto-solvente, no entanto, ocorrem no nível microscópico molecular, dentro de um descontínuo estruturado, consistindo de moléculas individuais do solvente capazes de realizar mútuas interações soluto-solvente¹⁷⁴. Isto significa, que não se pode negligenciar as interações específicas, como sugerido pelo modelo eletrostático. Portanto, para utilizar a polaridade do solvente como um parâmetro do efeito soluto-solvente, é preciso defini-la como a capacidade total de solvatação de um solvente, incluindo interações específicas e não específicas. Definida deste modo, a polaridade não pode ser descrita por um parâmetro físico simples do solvente. A falta de uma expressão teórica para cálculos ou previsões de efeitos químicos do solvente, por exemplo para absorção da luz, induz ao uso de parâmetros empíricos da polaridade do solvente.

Existem escalas empíricas de solventes construídas a partir de dados espectroscópicos de moléculas que são sensíveis, solvatocromicamente, a solventes dentro de uma larga faixa de polaridade. Muitas destas escalas são baseadas em dados espectrais de molécula-sonda padrões e, portanto, correspondem as especificidades de interações entre a molécula-sonda e os solventes em questão. Usar os parâmetros destas escalas significa assumir que existe semelhança entre as interações no sistema a ser observado e aquelas sob a qual foi construída a escala.

Na escala $E_T(30)$ os valores são baseados na molécula betaína N-fenolato de piridíneo como sonda¹⁷⁴⁻¹⁷⁶. Ela é definida como a energia de transição eletrônica molar do composto dissolvido, medidos em kcal/mol a 25°C e 1 atm, por:

$$E_T(30) \text{ (kcal/mol)} = h \nu_{\max} N_A = 2,8591 \times 10^{-3} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 28591/\lambda_{\max} \text{ (nm)} \quad (4.20)$$

Onde $\lambda_{\text{máx}}$ é o maior comprimento de onda máximo resultante de transferência de carga $\pi\pi^*$ da betaína. A escala normalizada usa água e tetrametilsilano como extremos para solvente polar e apolar, e é definida como:

$$E_T^N = [E_T(\text{solvente}) - E_T(\text{TMS})] / [E_T(\text{água}) - E_T(\text{TMS})] \quad (4.21)$$

$$E_T^N = [E_T(\text{solvente}) - 30,7] / 32,4 \quad (4.22)$$

Quando E_T^N tende para zero (TMS) o solvente será mais apolar, se tende para 1,0 será mais polar. Esta escala mede as interações soluto-solvente em termos microscópicos moleculares, ou seja: o solvente é um descontínuo de moléculas solventes individuais com suas próprias interações soluto-solvente, ao contrário do uso de parâmetros físicos como índice de refração ou constante dielétrica, que são parâmetros macroscópicos dos solventes. A betaína apresenta um intenso solvatocromismo e está sendo aplicada a diversos meios líquidos (solventes, misturas de solventes binários, soluções eletrolíticas, etc.), para caracterizar polaridade de polímeros e materiais cromatográficos¹⁷⁴. Nesta escala estão incluídos sais orgânicos líquidos com diferentes graus de polaridade, incluindo eutéticos de acetatos de metais alcalinos.

Os efeitos solvatocrômicos são classificados como hipsocrômicos e batocrômicos. O deslocamento hipsocrômico (*blue shift*) de uma banda de absorção com o aumento da polaridade do solvente é conhecido como solvatocromismo negativo. Para o caso inverso, deslocamento batocrômico (*red shift*), denomina-se solvatocromismo positivo. O solvatocromismo negativo ocorrerá se, com o aumento da polaridade do solvente, a molécula no estado fundamental for mais estabilizada pela solvatação do que a molécula no estado excitado. Caso ocorra solvatocromismo positivo, isto significa que o primeiro estado excitado é relativamente mais estável do que o estado fundamental quando da solvatação.

Em pigmentos orgânicos grandes modificações no momento dipolo permanente, quando da excitação, leva a um forte solvatocromismo. Se o momento dipolo do soluto aumenta durante a transição eletrônica ($\mu_g < \mu_e$) isto resultará num solvatocromismo

positivo, enquanto que a diminuição no momento dipolo do soluto no estado excitado ($\mu_g > \mu_e$) provocará o solvatocromismo negativo¹⁷⁶.

Diversos sólidos, tais como, filmes poliméricos finos, argilas, vidros porosos, vidros com baixo ponto de fusão¹⁷⁸⁻¹⁷⁹ etc, permitem uma distribuição homogênea dos pigmentos orgânicos. Em tais sistemas, em princípio, é possível o estudo de interação soluto-solvente, bem como uma “sondagem” estrutural das matrizes hospedeiras. Além disso, muitos pigmentos orgânicos, em solução, são fontes versáteis de radiação sintonizável coerente, ou seja, apresentam propriedades de laser. A necessidade do uso de grandes volumes de solventes orgânicos limitam o uso destes lasers em algumas aplicações. Razões como esta, têm levado a uma grande busca por matrizes sólidas que possam hospedar moléculas orgânicas mantendo suas propriedades. A escolha de uma matriz hospedeira é muito importante dado que esta pode causar deslocamento espectral da banda de absorção e emissão, pode afetar a fotoestabilidade e alterar a distribuição entre os processos no estado excitado, como por exemplo, o tempo de vida da fluorescência.

Nesta etapa da Tese buscou-se observar as modificações na estrutura eletrônica de moléculas orgânicas, advindas das interações com o solvente, a matriz vítrea de acetato de lítio e sódio. Em líquidos iônicos orgânicos, devido a polaridade e presença de grupos alquil os modos de interação com o soluto podem ser do tipo eletrostática íon - dipolo, íon - dipolo induzido e forças de dispersão (não específicas)¹⁸⁴⁻¹⁸⁵. Este estudo permitiu avaliar o potencial de utilização desses vidros como solvente sólido para moléculas orgânicas com propriedades ópticas especiais, e fazer uso das propriedades das moléculas como sonda estrutural dos vidros.

É importante, salientar que estes estudos foram realizados com todas as matrizes vítreas: LiAc, LN21, LN32, LN31 e LN41. Optou-se, porém, por apresentar os resultados mais significativos e ilustrativos.

4.8.1. Incorporação das Matrizes Vítreas com Rodamina 6G

A rodamina 6G pode ser incorporada em solventes polares e não polares, materiais

poliméricos e vidros. Tal versatilidade, permitiu o estudo do seu comportamento em líquidos e sólidos, e em ambientes polares e apolares. Assim, é possível obter informações sobre a dependência espectral do solvente, a formação de dímeros, absorção molar e rendimento quântico¹⁸⁶.

A estrutura molecular dos pigmentos da classe das rodaminas é caracterizada por um grupo aromático planar com três anéis, o cromóforo xanteno, responsável pelas bandas de absorção e emissão. A posição do comprimento de onda da banda depende significativamente dos substituintes nas posições 3 e 6 do núcleo xanteno. A RG6 [(C₂₈H₃₁N₂O₃)⁺Cl⁻] (Figura 4.44) tem sido uma das mais freqüentes sondas em estudos de aplicação de pigmentos orgânicos em espectroscopia, óptica e laser. Esse composto apresenta um alto rendimento quântico de fluorescência, além de absorção e emissão na região do visível¹⁸⁷.

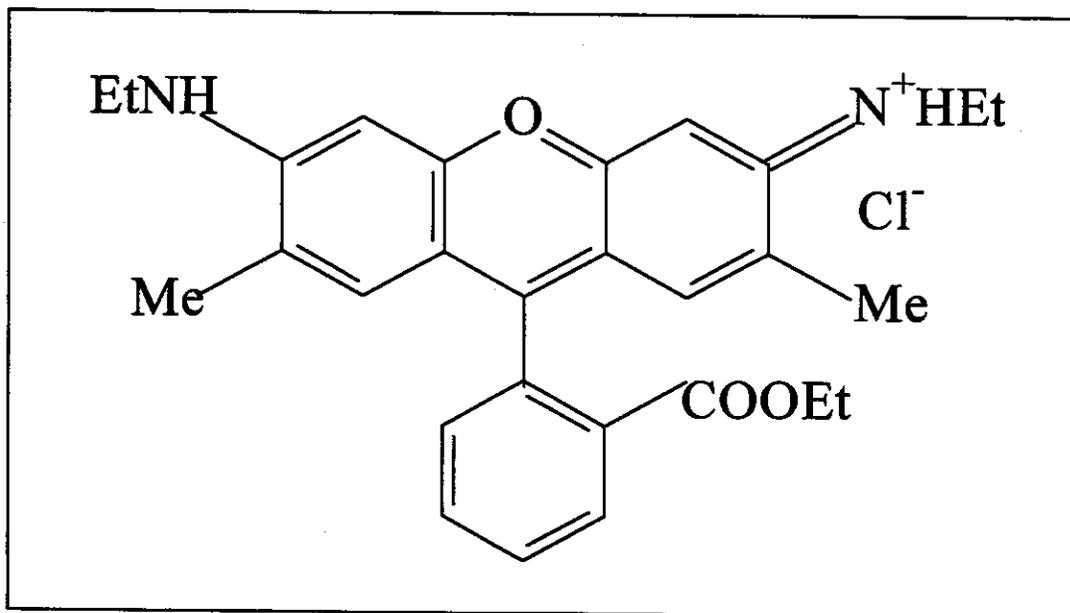


Figura 4.44. Ilustração da estrutura da rodamina 6G (RG6)

O máximo de absorção da rodamina é dependente do solvente, especialmente devido a presença de grupos amino não totalmente alquilados. A Figura 4.45 mostra o espectro de absorção da RG6 em diferentes solventes: solução diluída em água e etanol, e no vidro LN31. Como já fora observado, os espectros em etanol e água são muito semelhantes¹⁸⁷⁻¹⁸⁸. O espectro da RG6 no vidro LN31 também se assemelha muito àqueles dos solventes líquidos. Tais espectros são caracterizados por transições $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 450-600 nm ($S_0 - S_1$) e 348 nm ($S_0 - S_2$). A banda na região de 270 nm é referentes às transições $n \rightarrow \pi^*$. Ressalta-se que comportamento semelhante foi observado para as amostras de RG6 com os vidros LN41, LN32, LN31 e LiAc.

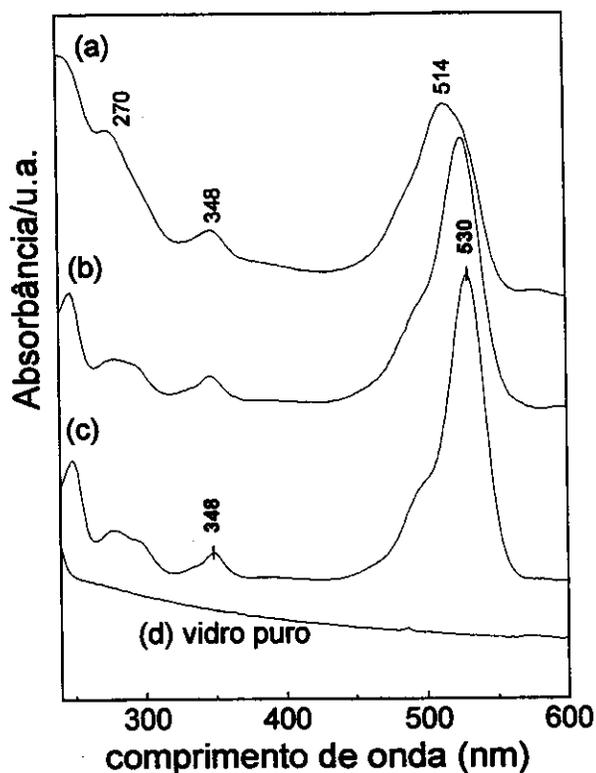


Figura 4.45. Espectros de absorção (250 –600 nm) para RG6 em diferentes meios; (a) LN31 contendo $1,6 \times 10^{-2}$ % em RG6; (b) RG6 – solução aquosa em concentração $3,3 \times 10^{-6}$ mol/L; (c) RG6 – solução etanólica em concentração $3,3 \times 10^{-6}$ mol/L; (d) vidro puro

O espectro de absorção de moléculas em vidros e líquidos são significativamente mais largos devido às interações intermoleculares. Em alguns casos aumento na largura é maior que aquele atribuído unicamente ao tempo de vida sozinho, indicando que a largura é a combinação de processos geralmente referidos como defasagem pura (flutuações rápidas no *gap* de energia entre níveis espectroscopicamente acoplados) e alargamento não-homogêneo (distribuição estática de ambientes locais que fazem surgir diferentes *gaps* de energia para diferentes moléculas)¹⁸⁹.

A banda larga com máximo em 530 nm, em solução de álcool e de água deslocou-se para 514nm na matriz vítrea (Figura 45). Uma maior localização do sistema π leva ao deslocamento hipsocrômico, por outro lado um aumento na densidade eletrônica - C=NH₂, resulta um deslocamento batocrômico e aumento da absorvidade¹⁸⁹⁻¹⁹⁰. O máximo de absorção tende para energias menores em solventes mais polares, mas não se observa um intenso solvatocromismo nos diferentes solventes, como pode ser visto na Tabela 22. Para muitas moléculas da família das rodaminas modificações espectrais mais significativas são decorrentes de interações específicas soluto-solvente, como por exemplo a formação de ligações de hidrogênio e interações doador-receptor¹⁹¹.

Considerando que a escala E_T (30) foi utilizada para diversos sais orgânicos líquidos, como também, a semelhança no comportamento das moléculas do RG6 nos vidros de acetato de lítio e sódio com solventes líquidos, como água e etanol, e ainda, levando em conta os erros inerentes a este tipo de aproximação, foram calculados valores de E_T^N e $E_T(30)$ para as moléculas do RG6 com as equações 4.20 e 4.22 para solventes com diferentes polaridades. Estes resultados são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Comparação dos $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção da RG6, e valores da escala $E_T(30)$ e E_T^N no vidro LN31 e em diferentes meios

Solvente	$\lambda_{\text{máx. abs}}$ (nm) ¹⁸⁶⁻¹⁸⁷	$E_T(30)$ kcal/mol	E_T^N
LN31*	514	55,62	0,769
EtOH	530	53,94	0,717
H ₂ O	526	54,35	0,730
CHCl ₃	537	53,24	0,696
DMSO	540	52,94	0,687
TFE	516	55,41	0,763
C ₂ H ₄ Cl ₂	522	54,77	0,743
PMMA	534	53,54	0,705

*este trabalho; TFE – trifluoretanol; DMSO – dimetilsulfóxido; PMMA – poli(metacrilato de metila);

Comparando os valores da Tabela 22, observa-se que a RG6 não é muito sensível a polaridade do solvente. Os valores do comprimento de onda máximo de absorção variam muito pouco e, na escala $E_T(30)$ os graus de polaridade são equivalentes. Deve ser mencionado que na mistura eutética de acetato de lítio, sódio e potássio e no iodeto de tri-*n*-butil-*n*-dodecilsulfônio, que constituem os dois extremos de polaridade do conjunto dos sais orgânicos líquidos conhecidos, apresentam valores de $E_T(30) = 64,7$ e $E_T^N 1,049$, e $E_T(30) = 42,3$ e $E_T^N = 0,358$, respectivamente¹⁷⁴.

Considerando que o extremo de polaridade da escala (1,0 para a água) o valor encontrado para o vidro LN31 está em torno de 77% da polaridade deste solvente, como também é inferior ao valor do eutético acetato lítio-sódio-potássio. Tal resultado pode estar indicando que o ambiente, onde as moléculas de RG6 se encontram no vidro, possui uma polaridade localizada e menor do que a polaridade real do sistema iônico como um todo, uma vez que esta escala quantifica as interações em termos microscópicos, ou seja, interação molécula-molécula.

Modelos moleculares mostram que a estrutura geométrica do dímero RG6 permite a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas diméricas¹⁹²⁻¹⁹³. Os espectros de

absorção UV/Vis apresentam um ombro na região 490 nm associados ao equilíbrio monômero-dímero. A presença de dímeros nos materiais vítreos poderia ser causada por uma mútua interação estatística de moléculas vizinhas. Em solução aquosa as ligações de hidrogênio são formadas entre os hidrogênios da água e as moléculas do RG6, ou seja, as moléculas de água formam pontes entre duas moléculas do corante, dando origem aos dímeros. Em solventes apolares a separação de RG6 em cátion e ânion não é eficiente, a molécula está descarregada e a repulsão eletrostática entre as moléculas é desprezível, favorecendo a formação de dímeros¹⁸⁶. Portanto, os dímeros formados em água e solventes apolares são diferentes. Em solventes como etanol e nos vidros de LiAc-NaAc, os dímeros podem estar se formando por aproximação estatística das moléculas.

Moléculas promovidas a um estado eletrônico excitado podem sofrer relaxação para o estado fundamental via transições radiativas, ou não. A relaxação de estados excitados mais altos singleto (triplete) para o primeiro estado excitado singleto (triplete) em geral são não radiativas. Em estados singleto excitado de mais baixa energia a emissão espontânea compete com a conversão interna (transição $S_1 - S_0$ e relaxação vibracional dentro do poço potencial S_0) e transições cruzadas (S_1-T). Relaxação de estados triplete de mais baixa energia para o estado fundamental S_0 são proibidas por spin e ocorrem, principalmente, não radiativamente por transições cruzadas ($T-S_0$)¹⁹³. A estrutura rígida e planar da RG6 pode favorecer uma alta eficiência de fluorescência, especialmente num ambiente altamente viscoso, como o estado vítreo.

A energia de absorção e fluorescência de uma molécula num meio solvente depende das interações coletivas com as moléculas do solvente e das interações específicas à curta distância. A variação na concentração do cromóforo, a viscosidade, polaridade e polarizabilidade do solvente, bem como o pH da solução podem alterar essas propriedades¹⁹²⁻¹⁹³.

Na Figura 4.46, pode-se observar que a banda de emissão do RG6 no vidro LN31 tem um perfil e posição de máximo semelhante ao seu comportamento em solução diluída de água e etanol.

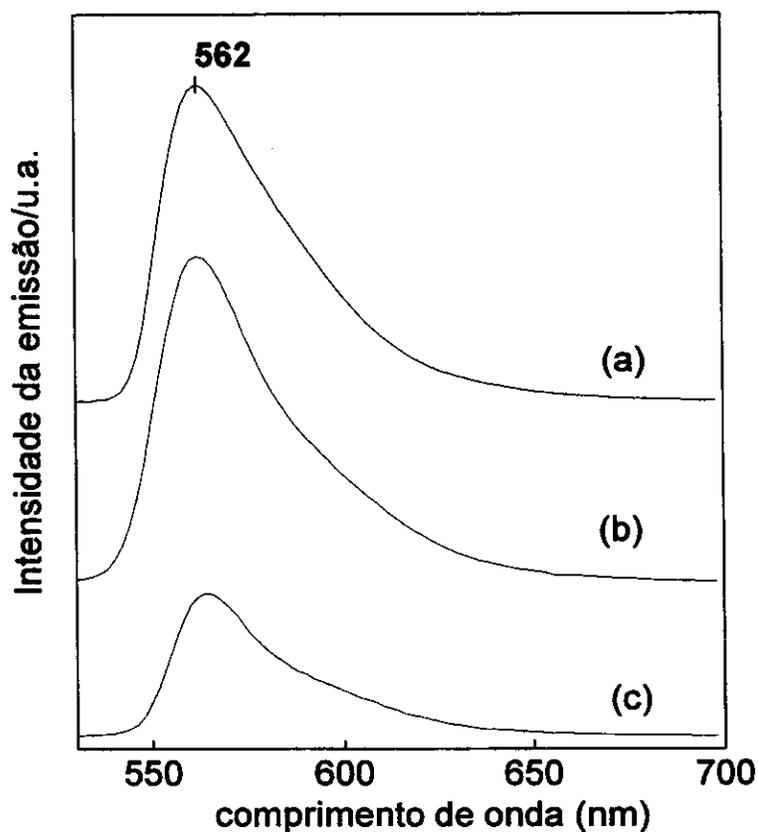


Figura 4.46. Espectros de emissão da RG6: (a) LN31 contendo $1,6 \times 10^{-3}\%$ RG6; (b) RG6 em solução aquosa $6,68 \times 10^{-5}$ mol/L; (c) RG6 em solução etanólica $6,68 \times 10^{-5}$ mol/L

O espectro de emissão para RG6 em solução aquosa concentrada sofre um deslocamento para energias mais baixas, devido a efeitos de re-emissão e reabsorção que, entre outros fatores, dependem das condições de excitação e emissão de luz da amostra e da formação de agregados. De fato não se observa para o sistema LN31/RG6 deslocamento da banda de emissão (562 nm), significando a predominância de espécies monoméricas, o que sustenta a idéia de que as interações soluto-solvente são principalmente não específicas, tais como fracas interações de van der Waals especialmente com os grupos metila do acetato.

4.8.2. Incorporação das Matrizes Vítreas com DR1 (*Disperse Red1*)

Azo compostos caracterizam-se pela presença do grupo $-N=N-$. Os compostos desta classe apresentam duas conformações possíveis, a trans (E) e a cis (Z). Tais compostos são caracterizados espectroscopicamente pela presença de uma banda de baixa intensidade ($n \rightarrow \pi^*$) na região do visível do espectro e uma de alta intensidade ($\pi \rightarrow \pi^*$) no ultravioleta¹⁹⁴. A banda entre 430-600 nm é permitida por simetria para o isômero cis (C_{2v}) e proibida para o isômero trans (C_{2h}). Funcionalizados ou incorporados nas mais diferentes matrizes, esses compostos são potencialmente importantes na busca de materiais para modulação eletro-óptica e armazenamento de informação¹⁹⁵⁻²⁰².

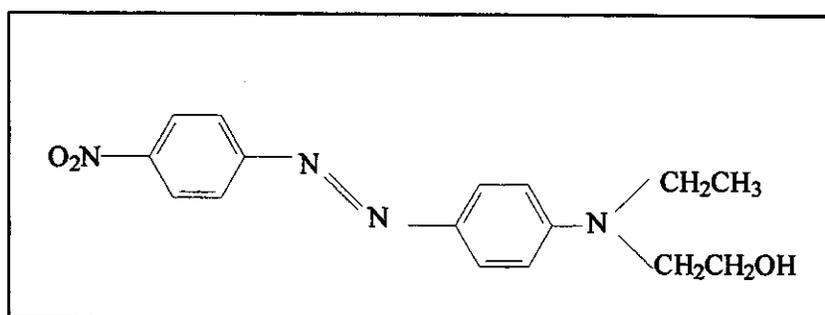


Figura 4.47. Ilustração da estrutura do (2-4-(4'-Nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etanol), DR1

O DR1, 2-4-(4'-Nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etanol (Figura 4.47) é considerado um azobenzene tipo pseudo-estilbene. Isto significa que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (S_2) fica sobreposta a $n \rightarrow \pi^*$ (S_1), originando uma banda larga e pouco definida para o isômero trans e com forte dependência da polaridade do solvente¹⁹⁹. As bandas relativas a transição $n \rightarrow \pi^*$ tendem a sofrer deslocamento hipsocrômico e sobrepor-se com as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$, as quais tendem a sofrer deslocamento batocrômico em solventes polares.

Ao contrário do azobenzene, os dois isômeros possuem momento dipolar¹⁹⁹⁻²⁰⁰, resultante da presença dos grupos fortemente doadores e receptores. A forma cis é planar com ambos os núcleos fenílicos vibrando relativamente ao plano determinado pelo fragmento $-C=N=N-C-$ e, fazendo um ângulo de 53° com este plano. A componente principal do isômero trans está no eixo ($-C=N-$). Um ponto isobéstico entre as formas cis e

trans foi encontrado em 405 nm.

A Figura 4.48, apresenta resultados dos espectros de absorção UV/vis para matriz vítrea LN21 contendo diferentes concentrações de DR1. Para baixas concentrações pode-se observar a presença de uma banda larga entre 350-510 nm, que sofre deslocamento hipsocrômico relativamente ao máximo de absorção em etanol (480 nm) e aquele reportado para filmes de poli(metacrilato de metila)¹⁹⁹⁻²⁰⁰, para baixas concentrações. As linhas pontilhadas refere-se a curvas de ajuste Gaussiano. A banda em 516 nm na curva (e) corresponde a transferência de carga.

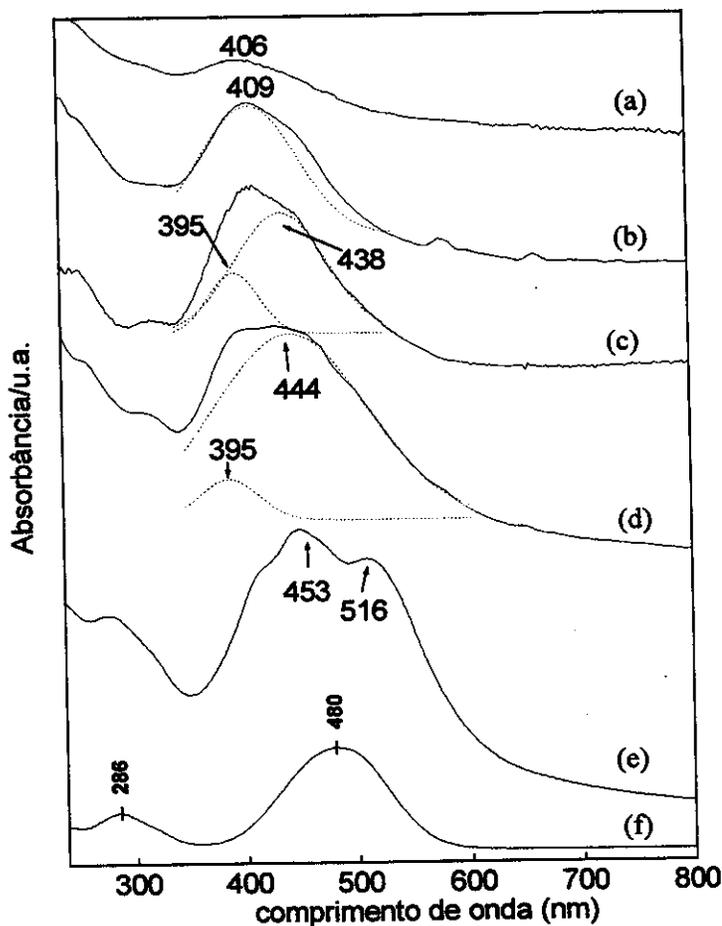


Figura 4.48. Espectros de Absorção UV/Vis do DR1 em LN21 em diferentes concentrações; (a) LN21 ($2,16 \times 10^{-3}$ %) DR1; (b) LN21 ($4,16 \times 10^{-3}$ %); (c) LN21 ($1,6 \times 10^{-2}$ %); (d) LN21 ($3,6 \times 10^{-2}$ %); (e) LN21 ($1,2 \times 10^{-1}$ %); (f) LN21 ($6,37 \times 10^{-5}$ mol/L); Linhas pontilhadas correspondem a curvas de ajuste Gaussiano.

É conhecido que o DR1 possui uma elevada capacidade para exibir transferência de carga intramolecular através da presença dos grupos doador e receptor em relação conjugativa, e alta reatividade do estado tripleto pela mediação do grupo nitro, fortemente dependente da polaridade do solvente²⁰³. Em solventes mais polares pode ocorrer uma maior contribuição de formas mesoméricas bipolares²⁰⁴, o que pode levar a uma maior estabilização dos estados excitados da molécula.

O aumento da concentração do DR1 induz a um deslocamento médio do máximo de absorção para energias menores e um aumento da intensidade. Este resultado sugere que o deslocamento batocrômico das bandas se deve a interações entre as moléculas do soluto, uma vez que somente com o aumento da concentração é que este fato é observado. Além disso, as bandas $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$, que em solventes polares estão sobrepostas, puderam ser inferidas das curvas de ajuste Gaussiano, onde define-se duas bandas: uma de alta energia 406 nm ($\pi\pi^*$) e outra de baixa energia 450 ($n\pi^*$). O comportamento observado não corresponde ao esperado, uma vez que as moléculas do DR1 normalmente apresentam solvatocromismo positivo em solventes polares. Isto mostra que o efeito de polaridade sobre as moléculas do DR1, resultante de interações com o solvente, pode ser de fato menor do que se poderia esperar.

Na Tabela 23 estão comparados valores de comprimento de onda máximo e valores da escala E_T (30).

Tabela 23. Comparação dos $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção do DR1 no vidro LN21 com diferentes concentrações e em solventes com diferentes polaridades

solvente	MCH ¹⁹⁸	etanol	ACET ¹⁹⁸	PMMA ¹⁹⁵	LN21 (a)	LN21 (b)	LN21 (c)
$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	450	480	475	490	406	444	453
$E_T(30)$ (kcal/mol)	63,53	59,56	60,19	58,35	70,42	64,39	63,11
E_T^N	1,013	0,891	0,910	0,853	1,226	1,039	1,000

PMMA – poli(metacrilato de metila); MCH – metilciclohexano; ACET – acetonitrila; (a): $2,16 \times 10^{-3}$ %; (b): $3,6 \times 10^{-2}$ % e (c): $1,20 \times 10^{-1}$ % em DR1

Os valores relativos de polaridade pela escala $E_T(30)$ para o DR1 no vidro LN21 são da mesma ordem que a betaína na mistura eutética LiAc-NaAc-Kac, onde $E_T(30) = 64,37$ (kcal/mol) e $E_T^N = 1,049$. Os valores de E_T^N indicam que a polaridade local, no ambiente das moléculas do DR1 é equivalente á polaridade da água.

As amostras em baixa concentração apresentam cor amarela que muda para o vermelho à medida que aumenta-se a concentração do DR1. No Apêndice E estão reunidas fotos das amostras vítreas contendo DR1. O espectro UV-Vis de azo polieletrólitos em solução de DMF e filmes poliméricos também mostraram variação de cor do amarelo para o vermelho¹⁹⁶ sendo que, naqueles casos, a mudança do meio solvente, pela presença de diferentes grupos doadores e receptores nas moléculas, provocaram a mudança no padrão de absorção. Em filmes de PMMA²⁰⁶, o deslocamento hipsocrômico de azo-cromóforos em solventes menos polares, foram associados à fracas interações soluto-solvente e, também, à baixa polaridade local ao redor das moléculas do soluto. Deslocamentos hipsocrômicos ou batocrômicos do máximo de absorção também podem estar correlacionados com algum tipo de agregação, e podem implicar que os azo-cromóforos estão em domínios separados, ou seja, não estão totalmente dispersos no meio solvente²⁰⁷⁻²⁰⁹. Desta forma, os resultados mostram que dois eventos podem estar ocorrendo nas amostras: em baixas concentrações as moléculas estão mais dispersas e sofrem o efeito de uma baixa polaridade local, enquanto que quando a concentração aumenta as moléculas se agregam, resultando num deslocamento batocrômico e aumento de intensidade da banda.

A formação de agregados foi observada em diversos sistemas poliméricos. Nos agregados os dípolos de transição são coplanares e inclinam-se para eixos interconectados por um ângulo de aproximadamente 90° (tipo H) ou 0° (tipo J)²⁰⁸. A magnitude do deslocamento do pico máximo de absorbância depende do ângulo entre o momento dipolo de transição e a direção em que as moléculas se organizam. Quando o ângulo é de 54° ou menor, o máximo de absorção sofre deslocamento batocrômico, caracterizando o agregado como tipo J. Se o ângulo for maior do que 54° , o máximo de absorbância sofre deslocamento hipsocrômico, ou seja, agregados do tipo H²⁰⁵⁻²⁰⁸.

Em algumas matrizes poliméricas ou em sistemas cristalinos a orientação das

moléculas dos cromóforos pode sofrer influência da própria estrutura da matriz. Quando existe suficiente conhecimento da estrutura da molécula do cromóforo (orientação do dipolo de transição de uma molécula relativamente a outra, número de moléculas do cromóforo envolvidas no agregado e a distância das moléculas no agregado), os deslocamentos das bandas de absorção UV-vis podem ser correlacionadas com modelos de empacotamento molecular, podendo inclusive, ser utilizado para confirmar a presença de arquiteturas supramoleculares.

Em filmes de Langmuir-Blodgett (LB), por exemplo, não é possível distinguir entre um deslocamento devido a mudanças nas distâncias das moléculas ou na distribuição orientacional do dipolo de transição, uma vez que, ao contrário do sistema cristalino, existe superposição de algumas estruturas com a distribuição na distância e orientação dos cromóforos. As premissas utilizadas são de que não existem agregados em solução líquida diluída; a banda $\pi\pi^*$ é a mesma no polímero e em solução líquida e a diferença no termo de van der Waals e energia de solvatação, na transição de líquido para sólido, são pequenas e negligenciáveis²⁰⁸.

Se for considerado que em baixas concentrações não são formados agregados, o deslocamento hipsocrômico da banda de absorção indica que as moléculas estão em regiões de baixa polaridade, uma vez que este comportamento seria esperado ocorrer em ambientes apolares para o DR1.

Os estudos de dinâmica molecular realizados nesta Tese permitiram verificar a existência de volumes livres entre os domínios iônicos na estrutura do acetato de lítio, modelo este que está sendo estendido aos vidros compostos com acetato de sódio. A diminuição do volume livre com o aumento da concentração do corante, pode induzir a uma mudança na orientação das moléculas ou simplesmente diminuir a distância entre elas, aumentando a polaridade local ao redor de cada molécula nos diferentes domínios. As interações inter e/ou intramoleculares advindas dessa agregação se refletem no deslocamento batocrômico e no aumento da intensidade das bandas. Considerando a estrutura aleatória e desordenada dos vidros, a superposição de diferentes estruturas não permite atribuir se a formação dos agregados está ocorrendo pela mudança na orientação dos dipolos das moléculas ou pela mudança na distância entre as moléculas, assim como

no caso dos filmes de LB.

Um outro aspecto a ser considerado é que o DR1, quando em solventes que variam de apolar (metilciclohexano) a polar (etanol, acetonitrila), mostrou somente uma banda larga (Tabela 23) resultante da sobreposição das transições $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$. A sobreposição das bandas é indicativo de que os mecanismos de rotação e inversão dos isômeros cis-trans são competitivos. Na Figura 4.48, as curvas de deconvolução Gaussiana, mostraram claramente o desdobramento (400 e 450 nm) da banda de absorção, podendo significar que os mecanismo de isomerização cis-trans não são mutuamente concorrentes, assim como se observa nos demais solventes.

Apesar do considerável interesse na fotoquímica de azobenzenos, existe pouca informação sobre mecanismos de interconversão de seus derivados substituídos, como os pseudo-azobenzenos. Nos pseudo-azobenzenos os dois estados excitados têm energias semelhantes. Ambos os mecanismos de inversão ($n\pi^*$) e rotação ($\pi\pi^*$) são possíveis, seja por fotoisomerização ou por isomerização térmica. A inversão térmica Z (cis) para E (trans) é muito rápida nestes sistemas e na temperatura ambiente a forma trans tende a ser mais estável. A eficiência da transferência eletrônica intramolecular para isomerização em trans-azobenzeno é dependente do grupo receptor de elétron (nitro ou ciano) na posição quatro e da força do substituinte doador na posição 4', sendo tais situações fortemente associados à polaridade do solvente¹⁹⁸.

Em outros estudos de fotoisomerização e geração de segundo harmônico foi observado isomerização trans-cis-trans do DR1 em filmes de PMMA à temperatura ambiente. O volume livre do polímero parece ser um fator importante, uma vez que os dois mecanismos de fotoisomerização podem ocorrer, pela transição em alta energia ($\pi\pi^*$) com rotação em torno da ligação dupla e, outra de baixa energia ($n\pi^*$) via inversão em um dos núcleos de nitrogênio. Sendo assim, o volume livre necessário para inversão é menor do que para rotação¹⁹⁴. O máximo de absorção (500 nm) em clorofórmio para o DR13 (*disperse red 13*), correspondente a transição $\pi\pi^*$, sofre deslocamento hipsocrômico para 420 nm em filmes LB de éster estearoila. Tal comportamento foi atribuído à formação de agregados tipo H, com os azo-cromóforos ocupando domínios separados. Além disso, os autores concluíram que a diminuição no volume livre com o

aumento na concentração do DR13 impedia o processo de fotoisomerização trans-cis-trans¹⁹⁷. Em azo-polímeros observou-se que o volume de uma esfera de raio 4,5 Å (0,38nm³) é estimado como o volume livre mínimo necessário para ocorrer isomerização, considerando a rotação como mecanismo dominante²⁰⁴.

Estudos adicionais mostraram que a fotoisomerização do DR1 é mais favorecida em solventes como metilciclohexano (apolar) do que em solventes mais polares como acetonitrila¹⁹⁸. Efeitos de pressão também modificam o isomerismo térmico, inversão no hexano e rotação em benzeno, e mesmo competição entre os dois mecanismos¹⁸⁶. Destes estudos é possível concluir que pelo menos três fatores podem influir na isomerização: a polaridade do solvente, os substituintes e o volume livre disponível.

Nas amostras vítreas incorporadas com DR1, apresentadas nesta Tese, todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Isto implica que, se está ocorrendo isomerismo, ele é predominantemente térmico. Observa-se que mesmo em baixas concentrações estão presentes duas bandas ($\pi\pi^*$) em alta energia e ($n\pi^*$) em baixa energia. Esta separação das bandas pode estar relacionada com um mecanismo não competitivo de isomerização térmica, isto é, tanto a inversão quanto rotação podem estar ocorrendo.

4.8.3. Incorporação das Matrizes Vítreas com Fulereo (C₆₀)

As características únicas e o comportamento não usual do C₆₀ têm sido estudados nos mais diversos sistemas líquidos e sólidos. Isto deve-se à sua estrutura singular, simetria molecular e propriedades eletrônicas de seus sólidos e derivados dopados²¹¹⁻²¹². O C₆₀ tem simetria icosaédrica (I_h), com uma forma quase esférica. As interações entre as moléculas vizinhas são dominadas pela componente esféricamente simétrica e, à temperatura ambiente as moléculas são rotacionalmente desordenadas, formando um cristal plástico²¹²⁻²¹³. Pode ser descrito, como um sólido de van der Waals com fraca interação entre as moléculas (Figura 4.49).

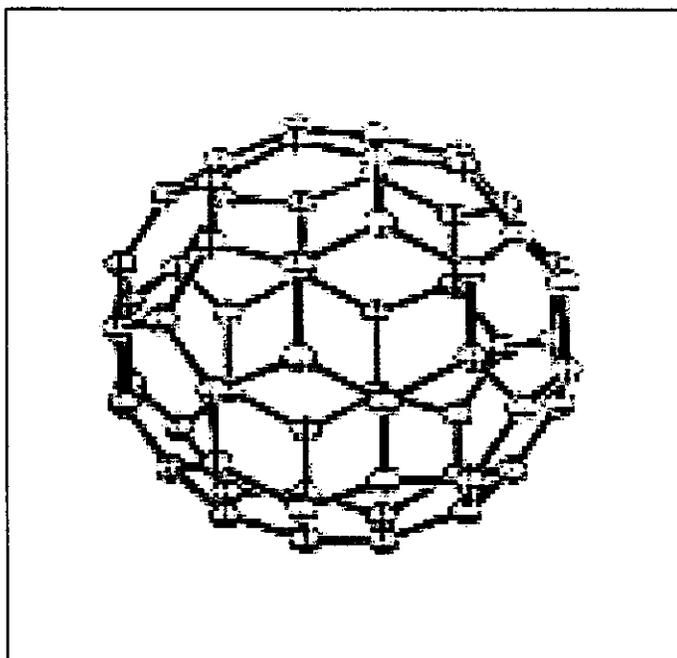


Figura 4.49. Ilustração da estrutura da molécula do fulereno (C_{60})

No fulereno o orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO) é o h_u , sendo o de energia mais baixa vazio é t_{1u} (LUMO). As transições $S_0 \rightarrow S_n$ são proibidas por dipolo, porém são induzidas vibronicamente por acoplamento devido à distorções na estrutura, sendo observadas na região de 420-620 nm²¹⁴⁻²¹⁶. O espectro de absorção é fraco e altamente estruturado. A quebra das regras de seleção por simetria ocorre via acoplamento vibracional Hertzberg-Teller, bem como por distorções de Jahn-Teller²¹⁴. O primeiro estado singleto está ocupado e não pode relaxar radiativamente, pela mesma condição de simetria. No entanto, existem registros recentes de emissão de fluorescência do fulereno à temperatura ambiente e em baixas temperaturas, seja em solução, filmes ou cristais. A emissão de fluorescência tem sido interpretada em termos de transições vibrônicas intramoleculares, excitações de transferência de carga intermolecular ou atribuídas a excitons de Frenkel²¹⁷⁻²²⁰.

4.8.3.1. Espectros de Absorção do C_{60} Incorporado no vidro LN21 na Região do UV-Vis

A química em solução do C_{60} , seja em solventes polares como apolares, de modo geral, envolve a formação de complexos tipo doador-receptor. Compostos com transferência de carga (CT) estão sendo estudados principalmente em solução. No estado sólido poucos dados são disponíveis. Nos espectros de absorção²¹⁹ do C_{60} em tolueno atribuiu-se uma banda fraca em torno de 620 nm devido às transições proibidas HOMO-LUMO (S_0-S_1). Absorções fortes acima de 354 nm foram atribuídas a transições permitidas S_0-S_2 e S_0-S_3 . Com a adição de o-tolueno na solução foi observado o aparecimento de uma nova banda em 460 nm atribuída à formação de complexos de transferência de carga (CT).

Os espectros eletrônicos (200-650 nm) de sais complexos do tipo $[(C_6H_5)_4P]_2C_{60}Y$, onde $Y = Cl, Br$ ou I apresentam bandas em 263 nm, 338 nm e 630 nm, enquanto que o composto $[(C_6H_5)_4P]C_{70}Br$ tem suas absorções em 265 nm, 340 nm e 460 nm, entre outros sistemas²²¹⁻²²⁴. Nestes complexos as duas bandas fortes em energia mais alta foram atribuídas aos íons $[(C_6H_5)_4P]^+$ e ao monoânion C_{60}^- ou C_{70}^- . Tais complexos foram classificados como do tipo van der Waals, uma vez que a transferência de carga dos doadores para o fulereno é muito pequena. O C_{60} , age, portanto, como receptor de elétrons para uma variedade de sistemas solventes.

Todas as amostras incorporadas com C_{60} no vidro LN21, LN41, LN31, LN32 e LiAc apresentaram cor que varia de marrom claro a marrom escuro (fotos no Apêndice E) a depender da concentração. A amostra LN21 foi tomada como representativa das demais composições. No espectro de absorção UV-vis observa-se uma banda em 270 nm (S_0-S_3, S_0-S_2) em 355 nm e 485 devido a transições proibidas (h_u-t_{1u}) HOMO-LUMO (S_0-S_1) (Figura 4.50).

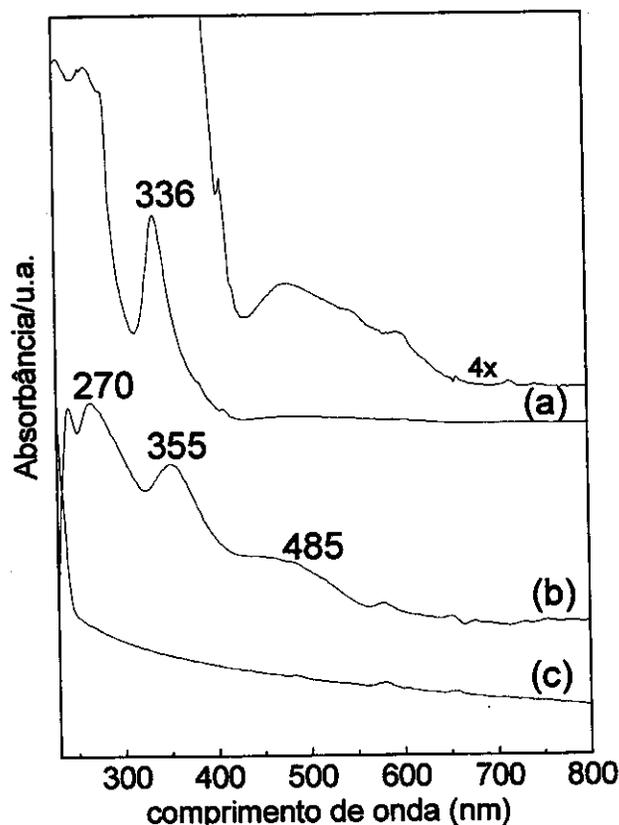


Figura 4.50. Espectros de Absorção UV/Vis para C_{60} em solução de tolueno e em LN21: (a) C_{60} em tolueno; (b) $3,6 \times 10^{-2}$ C_{60} em LN21; (c) LN21 puro; no alto da Figura uma expansão de 4x da região de absorção do C_{60} em tolueno (420-650 nm)

Observa-se também um deslocamento batocrômico da banda S_0-S_2 , relativamente ao tolueno e aos complexos anteriormente citados, acompanhado de um deslocamento hipsocrômico (485nm) e aumento de intensidade da banda S_0-S_1 , comparada a soluções de tolueno²¹³ (538 nm).

Tomando os dados de absorção para C_{60} em tolueno da literatura²¹⁹ o valor de $E_T(30)$ é 46,11 kcal/mol e $E_T^N = 0,476$; para C_{60} em tolueno + o-tolueno $E_T(30) = 62,15$ kcal/mol e $E_T^N = 0,9708$; nas amostras de C_{60} nos vidros $E_T(30) = 58,95$ kcal/mol e $E_T^N = 0,8719$. O resultado mostra que a transferência de carga para o C_{60} é pequena, assim como nos complexos de van der Waals do C_{60} . Novamente, o efeito de polaridade sobre as moléculas do C_{60} , relativamente a escala $E_T(30)$, apresenta um caráter menos polar do que

o esperado, considerando a natureza iônica dos vidros de acetato de lítio e sódio como um todo.

Assim como para RG6 e DR1 as moléculas de C_{60} parecem estar confinadas em domínios com menor polaridade, possivelmente interagindo mais diretamente com a parte orgânica dos acetatos por interações não específicas e através de interações molécula-molécula de C_{60} .

4.8.3.2. Espectros de Espalhamento Raman do C_{60} Incorporado nos Vidros LN21 e LiAc

Todas amostras de vidro puro apresentaram uma fluorescência residual nas medidas de espectroscopia Raman para a radiação em $\lambda = 633$ nm. A fluorescência em vidros acetatos de metais alcalinos já foi registrada na literatura porém com excitação a 366 nm, apresentando uma fluorescência azul, excetuando-se os acetatos de chumbo que apresentam fluorescência verde²²⁵. As amostras incorporadas com RG6, DR1 e C_{60} mostraram uma fluorescência adicional resultando num pobre perfil espectral. Entretanto, a simetria (I_h) do C_{60} junto com um elevado espalhamento Raman permitiram obter algumas informações sobre o ambiente local das moléculas do C_{60} .

No estado sólido o C_{60} apresenta picos de elevada intensidade A_g (1470, 496 cm^{-1} , *pinch* pentagonal) e os modos H_g (1575, 1423, 1328, 1249, 1098, 772, 710, 568, 532, 431, 272 cm^{-1} , *squashing*) permitidos para a molécula livre^{100,212}. Os dois picos em 496 e 1470 cm^{-1} são altamente polarizados, sugerindo que os modos associados sejam totalmente simétricos. A banda em 1470 cm^{-1} é particularmente sensível ao grau de polimerização e se desloca para números de onda mais baixos²¹⁸ com o aumento da polimerização. Nesse caso, deslocamentos de até 10 cm^{-1} para números de onda mais baixo indicariam fotopolimerização do C_{60} , conforme tem sido observado em diversos materiais por efeito de pressão ou fotoquímicos^{211,226-228}.

Todas as amostras observadas através do microscópio Raman apresentavam regiões claras e pontos mais escuros, especialmente nas amostras mais concentradas. A Figura 4.51 é o espectro Raman das regiões claras e escuras, sem que se observe

diferenças significativas entre ambas.

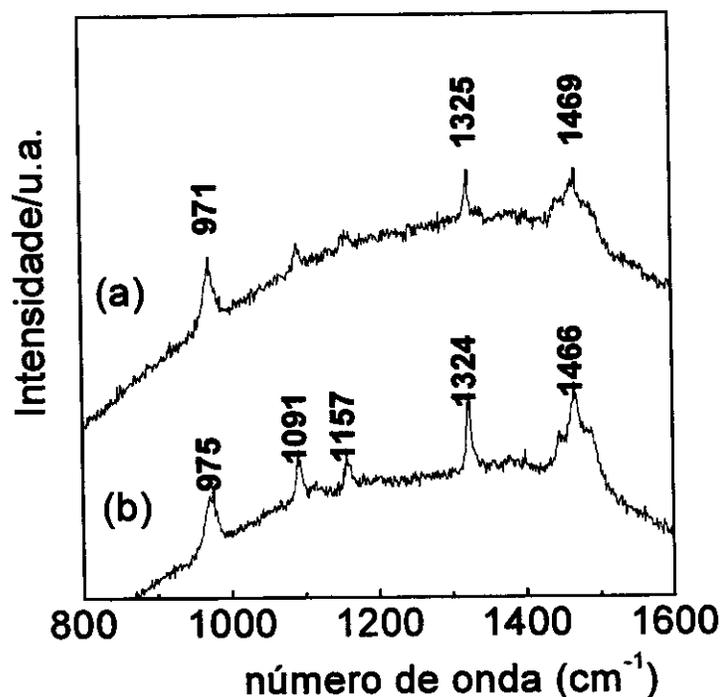


Figura 4.51. Espectros Raman da matriz vítrea LiAc contendo $1,8 \times 10^{-2}\%$ de C_{60} : (a) região escura; (b) região clara; Fundo de escala em y: (a) $40-50 \times 10^3$ u.a.; (b) $35-45 \times 10^3$ u.a.

A Figura 4.52 apresenta o espectro Raman para amostra do LiAc vítreo com C_{60} , da matriz vítrea pura e da mistura física. Pode-se observar picos atribuídos ao C_{60} , também na mistura física. Apesar da baixa resolução associada com a sobreposição dos picos do C_{60} com as vibrações dos íons acetatos, foi possível observar a região de 1469 cm^{-1} referente ao modo A_g do C_{60} . Não se evidencia a formação de agregados decorrentes de fotopolimerização.

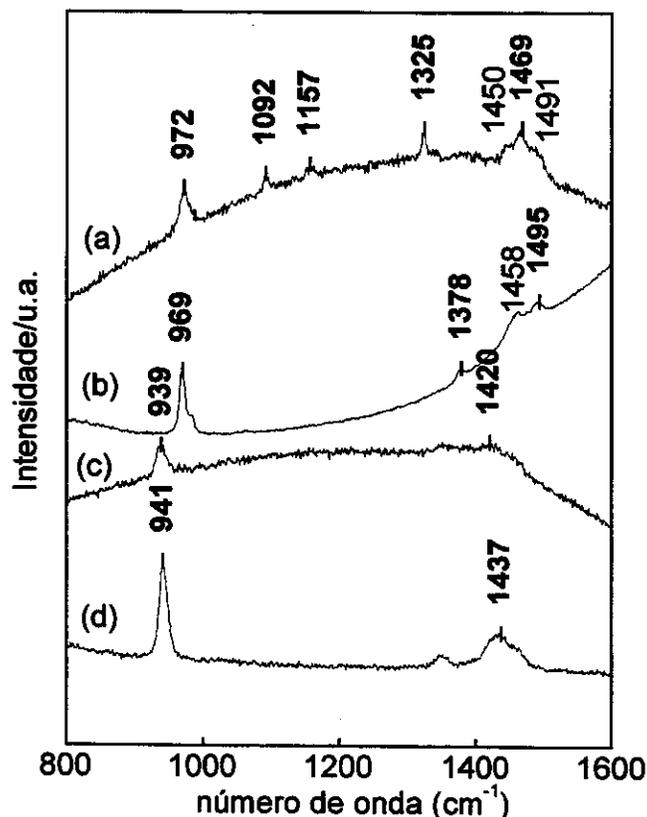


Figura 4.52. Espectro Raman do LiAc vítreo contendo C_{60} , mistura física e vidro puro: (a) $1,8 \times 10^{-2}\%$ de C_{60} em LiAc vítreo (peça); (b) LiAc vidro/ C_{60} (mistura física); (c) LiAc/ vidro puro (peça); (d) LiAc policristalino; na obtenção dos espectros foram usados diferentes fundos de escala em y: (a) $40 - 50 \times 10^3$; (b) $5 - 25 \times 10^3$; (c) $30 - 35 \times 10^3$; (d) $1 - 60 \times 10^2$ (u.a.)

Nas amostras com LN21 foi possível verificar picos em 776, 907, 975, 1303, 1376 cm^{-1} , também atribuídos aos modos H_g do C_{60} (Figura 4.53) e, um pico em 491 cm^{-1} , referente ao modo vibracional A_g . Pequenas variações nas posições dos modos A_g e aparecimento de um maior número de picos H_g têm sido relacionados com processos de fotopolimerização. No entanto, estes modos podem também se tornar ativos por eventuais quebras de simetria da molécula.

Apesar de serem considerados como tipicamente iônicos e, portanto, fortemente polares, os vidros acetatos de metais alcalinos parecem apresentar regiões de menor polaridade local, possivelmente ao redor dos radicais alquila. Suas interações com os

solutos (RG6, DR1 e C_{60}) são principalmente não específicas, ou seja, interações eletrostáticas (ion-dípolo, ion-dípolo induzido e forças de dispersão).

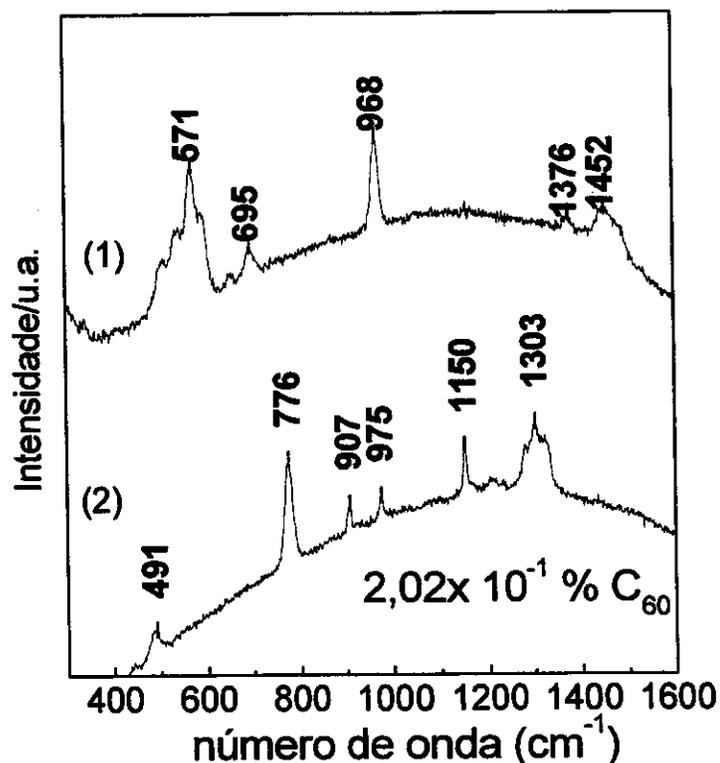


Figura 4.53. Espectros Raman para o vidro LN21 impregnado com $2,02 \times 10^{-1}\%$ de C_{60} . Espectro em diferentes regiões da amostra: (1) região clara e (2) região escura
Fundo de escala em y: região clara (1) $30 - 40 \times 10^3$; região escura (2) $45 - 60 \times 10^3$ (u.a.)

Esperava-se para estes vidros um forte solvatocromismo positivo, no entanto isto não ocorre para nenhuma das amostras, e se reflete nos valores das bandas de absorção que não apresentam diferenças acentuadas, em suas posições, se comparadas tais moléculas em solventes menos polares. As modificações nas posições das bandas de absorção parecem estar relacionadas a mecanismos de interação entre as moléculas do soluto dentro dos domínios ou volumes livres do vidro.

Na Figura 4.54, apresenta-se uma ilustração de como as diferentes moléculas estudadas estariam ocupando os volumes livres dos vidros à base de acetatos de metais monovalentes, generalizando os dados obtidos no conjunto das experiências de formação

de materiais de inclusão. Nos volumes livres as moléculas são expostas, principalmente, à forças fracas de van der Waals pela interação com os grupos alquila. Assim as distorções na estrutura eletrônica dos cromóforos estaria principalmente relacionada a fatores geométricos decorrentes do volume livre disponível, da desordem estrutural dos vidros, e das interações entre as próprias moléculas do soluto.

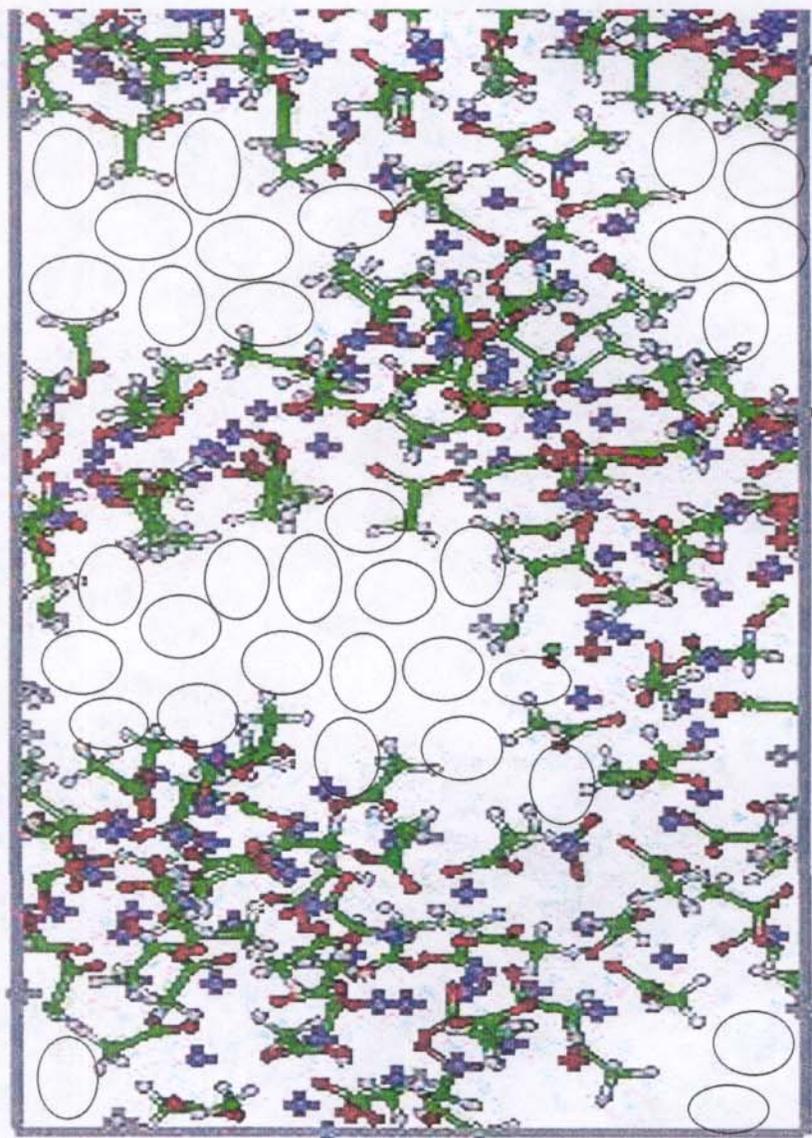


Figura 4.54. Ilustração da estrutura dos vidros contendo representações das moléculas orgânicas nos volumes livres; representação das moléculas incorporadas: 

Capítulo V

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

Os resultados permitem elaborar as seguintes conclusões:

i) Sistemas cuja natureza química não permite uma caracterização completa por meio de técnicas experimentais, a complementariedade das informações obtidas por técnicas de simulação computacional é indispensável para a compreensão e interpretação dos resultados experimentais;

ii) uma relevante conclusão desta Tese, é a proposição original de um modelo estrutural para as fases cristalinas, líquida e vítrea do acetato de lítio anidro pela conjunção de resultados experimentais e de simulação computacional. A semelhança no comportamento dos vidros, observados a partir dos estudos experimentais, permitem estender o modelo para vidros à base de acetatos de metais monovalentes. Além disso, os resultados mostram claramente a validade da concepção estrutural de Gupta para descrever a natureza da formação destes vidros;

iii) os resultados de simulação MD mostraram que número de coordenação do lítio para o par Li-O varia de 4-5 entre as fases líquida, vítrea e cristalina, e a distância Li-O é em média de 1,93 Å. Além disso, os resultados reproduzem bem os dados experimentais disponíveis para entalpia, temperatura de fusão e vítrea, coeficientes de expansão, bem como parâmetros estruturais do acetato de lítio anidro;

iv) os volumes livres na estrutura dos vidros permitiram a inclusão de moléculas que podem se distribuir nos espaços vazios livres ou formando agregados. As propriedades intrínsecas das moléculas não parecem se alterar significativamente na estrutura do vidro, por decorrência de fortes interações com a matriz vítrea, que neste caso funciona como um solvente sólido;

v) está sendo sugerido que os vidros apresentam regiões com baixa polaridade local nas áreas dos grupos alquil, uma vez que não se observou variações acentuadas nas posições das bandas de absorção, esperadas devido a alta polaridade dos sistemas iônicos. As moléculas de RG6, DR1 e C₆₀ inclusas nos volumes livres do vidro interagem principalmente com os grupos metil do vidro por forças fracas de van der Waals;

vi) os vidros de acetato de lítio e sódio cristalizam homogêaneamente, com mecanismos de cristalização controlado por difusão e nucleação decrescente. Pode-se sugerir a presença de compostos de coordenação nas fases vítreas do tipo 4LiAc.NaAc, 3LiAc.NaAc, 3LiAc.2NaAc e 2LiAc.NaAc e,

vii) os resultados de IV e RMN de ²³Na das matrizes vítreas e cristalinas sugerem a presença de ligações em ponte do tipo Na-COO-(Li, Na). Tais resultados são sustentados também, pelos dados de dinâmica molecular cujas distâncias Li-O e Li-C indicam que a posição do íon lítio é no plano dos carboxilatos, dessa forma poderia coordenar-se a um maior número de átomos, numa configuração em ponte.

5.2. Trabalhos Futuros

1. Estudo detalhado das propriedades de fluorescência dos vidros puros e incorporados;
2. Estudos de espectroscopia Raman das amostras vítreas com e sem os compostos (C₆₀, RG6 e DR1) incorporados nos estados sólido e líquido.
3. Estudos de dinâmica molecular das fases vítreas compostas por acetato de lítio/ acetato de sódio;
4. Estudos experimentais e de simulação computacional com amostras vítreas incorporadas com íons de terras raras;

Capítulo VI

Referências Bibliográficas

6.0. Referências Bibliográficas

1. Gaskell, P. H., Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J. (org). *Material Science and Technology - A Comprehensive Treatment*. Vol.9, VHC, Cambridge, 1991.
2. Allen, S.M., Thomas, E.L., *The Structures of Materials*, John Wiley e Sons/MIT series comitee, N.Y., 1999.
3. Gutzow, I, Avramov, I. e Kastner, K., *J. Non-cryst. Solids* **123** (1990) 97-113.
4. Gupta, P.K., *J. Non-Cryst. Solids* **195** (1996) 158-164.
5. Ulmann, D.R., *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (2) (1988) 95-100.
6. Ediger, M.D., Angell, C.A. e Nagel, S.R., *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13200-13212.
7. Fuxi, G., *J. Non-cryst. Solids* **123** (1990) 385-399.
8. Du, Y. e Inman, D., *J. Mater. Sc.* **15** (1996) 1844-1846.
9. Du, Y. , Rogers, P., Inman, D. *J. Mater. Sc.* **31** (1996) 3361-3364.
10. Hooker, P. D. e Klabunde, K. J., *Chem. Mater.* **5** (1993) 1089-1093.
11. Zhao, Y. e Vandernoot, T. J., *Electrochim. Acta* **42** (1) (1997) 3-13.
12. Endres, F., Freyland, W. e Bernard, G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101** (7) (1997) 1075-1077.
13. Angell, C.A. e Wong, J., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 2053-2066.
14. Angell, C.A. e Gruen, D. M., *J. Chem. Phys.* **70** (1966) 1601-1609.
15. Duffy, J.A. e Ingram, M.D., *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) 544.
16. Ingram, M. D. e Duffy, J. A., *J. Chem. Soc. A* (1969) 2398-2402.
17. Bartholomew, R.F. e Holland, H. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969) 402-403.
18. Angell, C.A., *J Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) 117-124.
19. Angell, C.A., *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) 125-134.
20. Hodge, I.M., *J. Non-Cryst. Solids* **202** (1996) 164.

21. Roland, C.M., Ngai, K.L., *J. Non-Cryst. Solids* **212** (1997) 74-76.
22. Spínolo, G., Cingolani, A., Sanesi, M. e Franzosini, P., *Gazz. Chim. Italiana* **112** (1982) 129-133.
23. Ubbelohde, A. R., Michels, H.J. e Duruz, J.J., *Nature* **228** (1970) 50-52.
24. Ubbelohde, A. R., *Nature* **244** (1973) 487-488.
25. Mirnaya, T.A., *Ukr. Chem. J.* **63** (4) (1997) 5-7.
26. Mirnaya, T.A., *Ukr. Chem. J.* **61** (7) (1995) 7-11
27. Mirnaya, T. A., Bereznitskiy, V. e Volkov, S.V., *Ukr. Chem. J.* **59** (1) (1993) 14-15.
28. Mirnaya, T. A. e Yaremchuk, G.G., *Ukr. Chem. J.* **59** (2) (1993) 123-127.
29. Mirnaya, T.A., Yaremchuk, G.G. e Volkov, S.V., *Ukr. Chem. J.*, **60** (1994) 537-540
30. Baranova, G.I., Bus'ko, E.A., Glebouskii, D.N. e Grigor'eva, L. I., *Glass Phys. Chem.* **24** (5) (1998) 411-414.
31. Gonchukova, N. O., *Fiz. Khim. Stekla* **8** (4) (1982) 429-434.
32. Sherbakov, V.A. e Porai-koshits, E.A., *Glass Phys. Chem.* **22** (4) (1996) 279-294.
33. Minaev, V.S., *Glass Phys. Chem.* **20** (5) (1994) 455-456.
34. Blair, J. A e Duffy, J. A., *Phys. Chem. Glasses* **33** (1992) 191-198.
35. Blair, J.A., Duffy, J.A. e Wardell, J.L., *J. Non-Cryst. Solids* **146** (1992) 159-164.
36. Blair, J. A. e Duffy, J. A., *Phys. Chem. Glasses* **34** (1993) 194-198.
37. Blair, J.A., Mordue, A.J., Duffy e Wardell, J.L., *J. Contr. Release* **31** (1994) 145-149.
38. Blair, J.A. e Duffy, J. A., *Glass Technology* **30** (1989) 190-192.
39. Blair, J.A. Tese de Doutorado, Departamento de Química - Universidade de Aberdeen, UK, 1992.
40. Greaves, G.N., Smith, W., Giulotto, E. e Pantos, E., *J. Non-Cryst. Solids* **222** (1997) 13-24.
41. Gaskell, P.H., *J. Non-Cryst. Solids* **222** (1997) 1-12.
42. Gale, J. D., General Utility Program (GULP) (London:Royal Institution-Imperial College), 1992-6.
43. Forester, T. R., Smith, W., DL_POLY: um programa de dinâmica molecular, CCP5 Program Library (Manchester, UK:Daresbury Laboratory), 1998.

44. Allen, M. P. e Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, N.Y., 1989.
45. Ratajczak, H. e Orville-Thomas, W. J., *Molecular Interactions*, vol. I. John Willey e Sons, N.Y., 1980.
46. Leach, A. R., *Molecular Modelling Principles and Applications*, Longman, London, 1996.
47. Hinchliffe, A., *Chemical Modelling from Atoms to Liquids*, John Willey e Sons, N.Y., 1999.
48. Martellucci, S. e Chester, A. N., *Phase Transitions of Liquid Crystals*, Plenum Press, N.Y., 1995.
49. Gavezzotti, A., *Theoretical Aspects and Computer Modelling of the Molecular Solid State*, John Wiley e Sons, N.Y., 1997.
50. Dove, M. T., *Introduction to Lattice Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
51. Mort, K. A., Tese de Doutorado, Universidade de Liverpool, UK, 1999.
52. Jackson, R. A. e Catlow, C.R.A., *Molecular Simulation* 1 (1988) 207.
53. Kitaigorodsky, A., *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, N.Y., 1973.
54. Zhu, S. B., Yao, S., *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6211-6217.
55. Kizza, A., *Thermodynamics and Transport Properties of Organic Salts*. Comission on Thermodynamics –IUPAC (org.), Pergamon Press, London, 1980.
56. Liang, J.J., Cyan, R.T., Alam, T.M., *J. Non-Cryst. Solids* **263/264** (2000) 167-179.
57. Park, B. e Cormack, A.N., *J. Non-Cryst. Solids* **255** (1999) 112-121.
58. Nishida, T. e Kawakami, K., *Solid State Commun.* **107** (9) (1998) 453-458.
59. Sato, R.K., Kirpatrick, R.J. e Brow, R. K., *J. Non-Ccryst. Solids* **143** (1992) 257-264.
60. Weslow, R. M., Mueller, K. T., *J. Non-Cryst. Solids* **231** (1998) 78-88.
61. Murthy, S.S. N., *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2247-3351.
62. Chechetkina, E.A., *J. Non-Cryst. Solids* **201** (1996) 146-149.
63. Martin, S. A., Angell, C.A., *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 6736-6740.
64. Moynihan, C.T., Easteal, A. J., Tran, D. C., Wilder, J.A. e Donovan, E. P., *J. Am. Ceram. Society* **59** (3-4) (1976) 138-141.

65. Haggerty, J. S., Cooper, A. R., Heasley, J. H., *Phys. Chem. Glasses* **9** (2) (1968) 47-51.
66. Shelby, J.E., *J. Appl. Phys.* **46** (1) (1975) 193-196.
67. Pimenov, A., Lunkenheimer, P., Nicklas, M., Bohmer, R., Loidl, A. e Angell, C.A., *J. Non-Cryst. Solids* **220** (1997) 93-101.
68. Brüning, C. T. e Crowell, T., *J. Non-Cryst. Solids* **248** (1999) 183-193.
69. Muller, E., Heide, K. e Zanotto, E. D., *J. Non-Cryst. Solids* **155** (1993) 56-66.
70. Zanotto, E. D. e Weinberg, M. C., *Phys. and Chem. Glasses* **30** (5) (1989) 186-192.
71. Zanotto, E. D., *Thermochim. Acta* **280/281** (1996) 73-86.
72. Rao, C. N. R., Rao, K. J., *Phase Transitions in Solids: an approach to the study of the chemistry and physics of solids*, McGraw-Hill, N.Y., 1978.
73. Sherer, G.W. , Zarzycki, J. (ed.), *Material Science and Technology - A Comprehensive Treatment*. Vol.9, VHC: Cambridge, 1991.
74. Avrami, M., *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103-1112.
75. Avrami, M., *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212.
76. Avrami, M., *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177-184.
77. Weiberg, M.C., Birnie, D. P. e Schneidman, U.A., *J. Non-Cryst. Solids* **219** (1997) 89-99.
78. Poulain, M., *J. Non-Cryst. Solids* **140** (1992) 1-9.
79. Matecki, M., Noiret-Chiaruttini, I. e Lucas, J., *J. Non-Cryst. Solids* **127** (1991) 136-142.
80. Ray, C. S., e Day, D. F., *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 439-420.
81. Bansal, N. P., Doremus, R.H., Bruce, A. J. e Moynihan, C.T., *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (4) (1983) 233-238.
82. Macteck, M. e Lucas, J., *J. Non-Cryst. Solids* **162** (1993) 51-57.
83. Moore, L.J., Marfarlane, D.R. e Newman, P. J., *J. Non-Cryst. Solids* **140** (1992) 159-165.
84. Ribeiro, S. J.L., Goldner, P. e Auzel, F., *J. Non-Cryst. Solids* **219** (1997) 176-181.
85. Heide, K., *Thermochimica Acta* **110** (1987) 419-425.
86. Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38** (1965) 217.
87. Fresa, R., Constantini, A. e Branda, F., *Thermochimica Acta* **302** (1997) 87-91.
88. Putnis, A., *Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press, N.Y., 1995.

89. Piloyan, G. O., Ryabchikov, I. D., e Novikova, O. S., *Nature* **212** (1966) 1229.
90. Gimenez, I. F., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), 1997.
91. Uhlmann, D. R., Wright, A. F. e Dupuy, J. (ed.), *Proceedings of the NATO Advanced Institute on Glass Current Issues*, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, vol.9, 1984.
92. Abe, Y. , Grayson, M. e Griffith, E. J. (ed.) *Condensed Alkaline Earth Phosphates*, 11, John Willey e Sons, N.Y., 1983.
93. Kasuga, T., Hosono, H. e Abe, Y. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **76** (1993) 247-250.
94. Hosono, H., Shimizu, Y., Ohsato, H. e Abe, Y., *J. Mat. Science Letters* **6** (1987) 394-396.
95. Ingram, M.D. e Duffy, J. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (6) (1970) 317-321.
96. Ingram, M.D., Lewis, G.G. e Duffy, J. A., *J. Phys. Chem.* **76** (1972) 1035-1040.
97. Wilk, N.R. e Schreiber, H.D., *J. Non-cryst. Solids* **217** (1997) 189-198.
98. Kemper, K. e House, J. E., *Thermochim. Acta* **70** (1990) 253-261.
99. Cadene, M. e Vergnoux, A. M., *Spectrochimica Acta* **28A** (1972) 1663-1692.
100. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Willey e Sons, N.Y., 1997.
101. Grigorev, A. I., *Russian J. Inorg. Chem.* **8** (4) (1963), 409-414.
102. Phillips, B. L., Kirkpatrick, R. J. e Hovis, G.L., *Phys. Chem. Minerals* **16** (1988) 262-275.
103. Brow, R.K., *J.Non-Cryst. Solids* **116** (1990) 39-45.
104. Ebsworth, E. A. V., Rankin, D. W. H. e Cradock, S., *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell Sientific Puclications, Oxford, 1991.
105. Williams, E. D., *Science* **147** (1965) 605-7.
106. _____, *J. Chem. Phys.* **45** (10) (1965) 3770-3778.
107. _____, *J. Chem. Phys.* **47** (11) (1967) 4680-4684.
108. _____, *Science* **159** (1968) 645-646.
109. _____, *Acta. Cryst.* **A25** (1969) 464-470.
110. _____, *Acta. Cryst.* **A28** (1972) 84-88.
111. Mirsky, K., *Acta. Cryst.* **A32** (1976) 199-207.

112. Warshell, A. e Lifson, A., *J. Chem. Phys.* **53** (2) (1970) 582-594.
113. Price, S. L. e Stone, A. J. A., *Molecular Physics* **51** (3) (1984) 569-583.
114. Price, S. L. e Stone, A. J., *Molecular Physics* **47** (6) (1982) 1457-1470.
115. Polak, M., *J. Chem. Phys.* **67** (2) (1977) 5572-5576.
116. Gavezzotti, A. e Simonetta, M., *Acta Cryst.* **A31** (1975) 645-653.
117. Gamba, Z. e Bonadeo, H., *J. Chem. Phys.* **75** (10) (1981) 5059-5066.
118. Cailet, J. e Claverie, P., *Acta Cryst.* **A31** (1975) 448-461.
119. Price, S. L., *Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids*, Academic Publishers, London, 1988.
120. Jackson, R. A., Valerio, M. E.G. e Lima, J. F., *J. Phys.: Condens. Matter.* **8** (1996) 10931-10937.
121. Valerio, M.E.G., Jackson, R. A. e Lima, J. F., *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998) 3353-3358.
122. Wright, K. e Jackson, R. A., *J. Mater. Chem.* **5** (11) (1995) 2037-2040.
123. Jackson, R. A. e Meenan, P.A., *Mineralogical Magazine* **59** (1995) 617-622.
124. Roberts, K. J. e Telfer, G.B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **91** (22) (1995) 4133-4138.
125. Telfer, G. B. e Wilde, P.J., *Philosophical Magazine B* **73** (1) (1996) 147-152.
126. Watanabe, K. e Klein, M.L., *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4158-4166.
127. Ploeg, P. V. e Berendsen, H.J.C., *J. Chem. Phys.* **76** (6) (1982) 3271-3272.
128. Hagler, A. T., Euler, E. e Lifson, S., *J. Amer. Chem. Soc.* **96** (17) (1974) 5319-5327.
129. Hagler, A. T., Dauber, P. e Lifson, *J. Amer. Chem. Soc.* **101** (18) (1979) 5131-5141.
130. Lifson, S., Hagler, A. T. and Dauber, P., *J. Amer. Chem. Soc.* **101** (18) (1979) 5111-5121.
131. Michopoulos, Y. e Adam, C. G., *Molecular Physics* **72** (4) (1991) 899-909.
132. Wei, K. e Ward, D. L., *Acta Cryst.* **B33** (1977) 522-526.
133. Galigne, J. C., Mouvet, M. e Falgueirettes, J., *Acta Cryst.* **B26** (1970) 368-372.
134. Kakihana, M., Kotaka, M., Okamoto, M., *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 4385-4387.
135. Kearley, G. J., Nicolai, B., Radaelli, P.G. e Fillaux, F., *J. Solid State Chem.* **126** (1996) 184-188.
136. Buch, V., Sandler, P. e Sadleir, J., *J. Phys. Chem. B* **102** (44) (1998) 8641-8653.

137. Boek, E.S. e Coveney, P. V., *Molecular Simulation* **18** (1996) 145-154.
138. Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R. e Stratsma, T. P., *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 6269-6271.
139. Dang, L. X., *J. Phys. Chem B* **102** (1998) 620-624.
140. Periole, X. e Allouche, D. A., *J. Phys. Chem B* **102** (1998) 8579-8587.
141. Aloisi, G. e Barnes, P., *J. Chem. Phys.* **93** (5) (1990) 3573-3579.
142. Aqvist, J., *J. Phys. Chem* **94** (1990) 8021-8024.
143. Periole, X., Allouche, D. A., *J. Phys. Chem.* **95** (1998) 6211-6217.
144. Mort, K.A., Wilde, P.J. e Jackson, R.A., *J. Phys. Condens. Matter* **11** (1999) 3967-3972.
145. Schiebel, P., Kearley, G. J. e Johnson, M. R., *J. Chem. Phys.*, **108** (6) (1998) 2375-2383.
146. Aibout, A., Carlile, C. J. e Horsewill, A. J., *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 8903-8908.
147. Hsu, L. e Norman, C. E., *Acta Cryst.* **C39** (1983) 690-694.
148. Helmholdt, R. B., Snneveld, E. J. e Schenk, H., *Z. Kristallogr.* **213** (1998) 596-598.
149. Saunderson, C.P., Tese de Mestrado, University of Manitoba, Winnipeg, Canada, 1960.
150. Lide, D. R. (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 76^a, CRC Press, London, 1995-1996.
151. Schmid, G. (ed.), *Clusters and Colloids from Theory Applications*, VCH, N.Y., 1994.
152. Jorgensen, W. L., Maxwell, D.S., e Tirado-Rives, J., *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11225.
153. McBride, C. e Wilson, M. R. , *Molecular Physics*, **97** (4), 1999, 511-522.
154. Aoki, K. M. e Yonezawa, F., *Physical Review A* **46** (10) (1992) 6541-6549.
155. Bockris, J. O'M. e Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry*, vol.1, Plenum Press, London, 1977.
156. Ubbelohde, A. R., *Melting and Crystal Structure*, Oxford University Press, Oxford, 1965.
157. Sundermeyer, W., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **4** (3) (1965) 222-237.

158. Hazlewood, F.J., Rhodes, E. e Ubbelohde, A. R., *Trans. Faraday Soc.* **62** (1966) 3101-3113.
159. Habasaki, J., *Molecular Physics* **97** (1) (1990) 115-128.
160. Tissen, J.T.W.M e Janssen, G.J.M., *Molecular Physics* **71** (2) (1990) 413-426.
161. Yamaguchi, T., Okada, I., Ohtaki, H., Mikami, M. e Kawamura, K., *Molecular Physics* **58** (2) 349-364.
162. Rovere, M. e Tosi, M., *Rep. Prog. Phys.* **49** (1986) 1001-1081.
163. Mcgreevy, R. L. e Pusztai, L., *Proc. R. Soc. London A* **430** (1990) 241-261.
164. Mcgreevy, R. L., *IL Nuovo Cimento*, **12D** (4-5) (1990) 685-701.
165. Hansen, J. P., *IL Nuovo Cimento*, **12D** (4-5) (1990) 703-717.
166. Adya, A.K., Takagi, R., Kawamura, K. e Mikami, M., *Molecular Physics* **62** (1), (1987) 227-238.
167. Koura, N., Kohara, S. e Takeuchi, K., *J. Molecular Structure* **382** (1996) 163-169.
168. Uhlherr, A., Macfarlane, D. R. e Bastow, T. J., *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 42-47.
169. Smith, W., *Comp. Phys. Commun.* **62** (1991) 229-248.
170. Soules, T. F., *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 48-70
171. Shiff, V.K., *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 36-41.
172. Kob, W. J., *J. Phys. Condens. Matter* **11** (1999) R85-R115.
173. Innocenzi, P., Kozuka, H., Yoko, T., *J. Non-Cryst. Solids* **201** (1996) 26-36.
174. Reichardt, C., *Chem. Rev.* **94** (1994) 2319-2358.
175. Catálan, J., Diaz, C., López, V., Pérez, P., Paz, J.L.G. e Rodríguez, J. G., *Liebigs Ann.* (1996) 1785-1794.
176. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry*, VCH, N.Y., 1988.
177. Suppan, P. e Ghoneim, N., *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
178. Nasr, C., Liu, D. e Colaboradores, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 11054-11061.
179. Reisfeld, R., Zusman, R., Cohen, Y. e Eyal, M., *Chem. Phys. Letters* **147** (2-3) 1988.
180. Avnir, D., Levy, D. e Reisfeld, R., *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 5956-5959.
181. Bhanu, P.S., Kumar, G.R., Sharma, K.K., *Chem. Phys. Letters* **237** (1995) 485-492.
182. Elking, M.D., He, G. e Xu, Z., *J. Chem. Phys.* **105** (5) (1996) 6565-6573.

183. Fujita, T., Iyi, N. e Colaboradores, *Clays and Clay Minerals* **45** (1) (1997) 77-84.
184. Bart, E., Meltsin, A. e Huppert, D., *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 3295-3299.
185. Bart, E., Meltsin, A. e Huppert, D., *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 10819-10823.
186. Schaffer, F. P., *Dye Lasers*, Springer-Verlag, N.Y., 1973.
187. Aguirresacona, I., Arbeloa, F. L., e Arbeloa, I. L., *J. Chem. Education* **66** (10) (1989) 866-869.
188. Zhang, R., Yang, T.S., e Meyers, A.B., *Chem. Phys. Letters* **211** (6) (1983) 541-548.
189. Lu, Y, Penzkofer, A., *Chem. Phys.* **107** (1986) 175-184.
190. Arbeloa, I. L. e Mukherjee, K.K.R., *Chem. Phys. Letters* **128** (5-6) (1986) 474-479.
191. Rabek, J.F., *Photochemistry and Photophysics*, vol.II, CRC Press, Boca Raton-Flórida, 1989.
192. Arbeloa, F. L., Geda, P.R. e Arbeloa, I. L., *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2*, **84** (12) (1988) 1903-1912.
193. Penzkofer, A. e Lu, Y., *Chem. Phys.* **103** (1986) 399-405.
194. Balasubramanian, S., Wang, X., Wang, H. C., Yang, K., Kumar, J., Tripathy, S. K., & Li, L. *Chem. Mater.* **10** (1998) 1554-1560.
195. Wang, X., Balasubramanian, S., Kumar, J., Tripathy, S. K. e Li, L., *Chem. Mater.* **10** (1998) 1546-1553.
196. Lei, Z., Vaidyalingam, A. e Dutta, P.K., *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 8557-8562.
197. Mastrangelo, J.C. e Chen, S. H., *Chem. Mater.* **7** (1995) 1904-1908.
198. Loucif-Saibi, R., Nakatani, K. e Delaire, J. A., *Chem. Mater.* **5** (1993) 229-236.
199. Planas, S.A., Tese de Doutorado, Instituto de Física – UNICAMP, 1995.
200. Wang, R., Yang, J., Wang, H., Tang, D., Jiang, L. e Li, T., *Thin Solid Films* **256** (1995) 205-209.
201. Kellerer, B., Hacker, H e Brandmuller, J., *Indian J. Pure Appl. Physics* **9** (1971) 903.
202. Santos Jr., D. S., Mendonça, C.R., Balogh, D. T., Balogh, D. T., Dhanabalan, A., Cavalli, A., Misoguti, L., Giacometti, J. A., Zilio, S.C., e Oliveira Jr., O. N., *Chem. Phys. Letters* **317** (2000) 1-5.
203. King, N.R., Whale, E. A., Davis, J. F., Gilbert, A. e Mitchell, G. R., *J. Mater. Chem.*, **7** (4), 1997, 625-630.

204. Gabor, G. e Fisher, E., *J. Phys. Chem.* **75** (4) (1971) 581-583.
205. Tawa, K., Kamada, K., Sakaguchi, T., Ohta, K., *Polymer* **41** (2000) 3235-3242.
206. Rossi, U., Daehane, S. e Reisfeld, R., *Chem. Phys. Letters* **251** (1996) 259-267.
207. Siddiqui, S. e Spano, F.C., *Chem. Phys. Letters* **308** (1999) 99-105.
208. Menzel, H., Weichart, B., Shmidt, A., Paul, S., Knoll, W., Stump, J. e Fisher, T., *Langmuir* **10** (6) (1994) 1926-1933.
209. Xie, S. e Rochon, P., *Chem. Mat.* **5** (4) (1993) 403-411.
210. Turek, I. e Hafner, J., *Phys. Review B* **48** (20) (1993) 14925-14935.
211. Winter, J., Burger, B. e Colaboradores, *Appl. Phys.* **A64** (1997) 257-262.
212. Kroto, H.W., Fischer, J.E. e Cox, D. E., *The Fullerenes*, Pergamon Press, N.Y., 1993.
213. Chen, W. e Xu, Z., *Fullerene Science and Techn.* **6** (4) (1998) 695-705.
214. Miyata, S. e Nalwa, S. (ed.), *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, Gordon and Breach Science Publishers, N.Y., 1997.
215. Billups, W. E. e Ciufolini, H.A., *Buckminsterfullerenes*, VCH, N.Y., 1993.
216. Semki, V. N., Drichko, N.V. , Talysin, A.V., Graja, A., Król, S., Konarev, D. N. e Lyubovskaya, R. N., *Synthetic Metals* **93** (1998) 207-212.
217. Rao, A.M., Eklund, P. C. E., Venkateswaran, U. D., Tucker, J., Duncan, M.A., Bendele, G.M., Stephens, P.W., Hodeau, J.-L., Marques, L., Núñez-Regueiro, M., Bashkin, I.O., Ponyatovsky, E.G. e Morovsky, A. P., *Appl. Phys.* **A64** (1997) 231-239.
218. Sassara, A., Zerza, G., Giulin, V., Portella-Oberli, M.T., Ganière, J-D., Deveaud, B. e Chergui, M., *J. Luminescence* **83-84** (1999) 29-32.
219. Ichida, M., Sohda, T. e Nakamura, A., *Chem. Phys. Letters* **310** (3-4) (1999) 373-378.
220. Capozzi, V., Perna, G., Lorusso, G.F. e Minafra, A., *J. Luminescence* **86** (2000) 129-135.
221. Xia, H., Jiang, Q. e Tian, D., *Chem. Phys. Letters* **98** (1-2) (1992) 109-112.
222. Jish, R.A., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Wang, K., Zhou, P., Rao, A.M. e Eklund, P. C., *Chem. Phys. Letters* **206** (1-4) (1993) 187-192.
223. Konarev, D.V., Lyubovskaya, R.N., Drichko, N.V., Semkin, V.N. e Graja, A., *Chem. Phys. Letters* **314** (5-6) (1999) 570-576.

224. Govindaraj, A., Natha., M. e Eswaramoorthy, M., *Chem. Phys. Letters* **317** (1-2) (2000) 35-39.
225. Bartholomew, R.F. e Lewek, S. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (8) (1970) 445-447.
226. Bethune, D.S., Meijer,G., Tang, W.C. e Rosen, H.J., *Chem. Phys. Letters* **174** (3-4) (1990) 219-220.
227. Brown, C.A. e Vries, M.S., *Chem. Phys. Letters* **179** (1-2) (1991) 181-186.
228. Wagberg, T., Person, P.A., Sundqvist, B. e Jacobsson, P., *Appl. Phys.* **A64** (1997) 223-226.

Capítulo VII

Apêndices

Apêndice A: Tabelas de Comprimentos e Ângulos de Ligação para o Íon Acetato e Números de Onda Calculados nas Simulação Estática para o Acetato de Lítio Dihidratado Forma I e II, e Acetato de Sódio Forma I e II

Tabela 24. Comprimentos e ângulos de ligação para o grupo acetato resultantes dos cálculos de simulação estática do acetato de lítio dihidratado forma I (1,5 K)

Comprimento (Å)	Experimental ¹³⁶	Calculado
C-C	1,522	1,5281
C-O	1,277; 1,256	1,2663
C-H	1,076	1,0738
Ow-Hw	0,982; 0,986	1,098
Ângulos (graus)		
C-C-O	117,6	118,0
O-C-O	124,4	123,193
C-C-H	108,55; 112,7; 107,7; 109,6	111,059
H-C-H	107,7; 109,6	107,797
Hw-Ow-Hw	104,9; 109,7	100,77; 101,695

Tabela 25. Comprimentos e ângulos de ligação para o grupo acetato resultantes dos cálculos de simulação estática do acetato de lítio dihidratado forma II (293 K)

Comprimento (Å)	Experimental ¹³⁶	Calculado
C-C	1,518	1,5271
C-O	1,255	1,2647; 1,2667
C-H	1,042	1,0751
Ow-Hw	0,970	1,0098
Ângulos (graus)		
C-C-O	117,5	117,795; 119,032
O-C-O	124,9	123,174
C-C-H	109,2; 113,5	110,423; 110,662
H-C-H	102,9; 110,6; 133,0	109,438; 107,911
Hw-Ow-Hw	105,6; 106,9	100,679; 101,51

Tabela 26. Comprimentos e ângulos de ligação resultantes dos cálculos de simulação estática para o acetato de sódio forma I comparados à dados da literatura

Comprimento (Å)	Experimental ¹⁴⁸	Calculado
C-C	1,518	1,5242; 1,5433
C - H	1,09	1,0914; 1,0912; 1,0905
C-O	1,255	1,2540; 1,2496; 1,25
Ângulos (graus)		
C-C-O	118,7	116,896; 118,85; 117,996
O-C-O	123,6	122,327; 122,3
C-C-H	109,5	112,262; 111,732; 112,12
H-C-H	109,47	109,138; 136,523; 106,483

Tabela 27. Comprimentos e ângulos de ligação resultantes dos cálculos de simulação estática para o acetato de sódio anidro forma II comparados à dados da literatura

Comprimento da ligação (Å)	Experimental ¹⁴⁸	Calculado
C-C	1,5261	1,5304
C - H	1,09	1,0907/1,0911
C-O	1,2605	1,2499
Ângulos (graus)		
C-C-O	118,234	118,852
O-C-O	123,533	122,297
C-C-H	109,459	104,829/109,5
H-C-H	109,47	109,138/106,483

Tabela 28. Comparação entre as números de onda (cm^{-1}) calculados por simulação estática e dados da literatura para: acetato de lítio dihidratado forma I – Pman

Ativo ¹⁰⁰	Simetria	números de onda (cm^{-1}) ¹⁰⁰	Calculado	Atribuição ¹⁰⁰		
Raman	A_g	3326m	3355	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$		
		3264f	3245	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$		
		3124F	3190	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$		
		2950MF	2970	$\nu_s(\text{CH}_3)$		
		1744f	1760	$\delta(\text{H}_2\text{O})$		
		1694f	1705	$\delta(\text{H}_2\text{O})$		
		1668f	1650	$\delta(\text{H}_2\text{O})$		
		1452f	1485	$\nu_s(\text{COO})$		
		1444MF	1430	$\nu_s(\text{COO})$		
		1357m	1375	$\delta(\text{CH}_3)$		
		940mF	935	$\nu_s(\text{C-C})$		
		670 F	660	$\delta(\text{COO})$		
		443 f	440	$\nu_s(\text{Li-H}_2\text{O})$		
		171m	165	$\delta(\text{Li-Li})$		
			B_{1g}	196f	-	$\tau(\text{Li-O})$
				287f	275	$\nu_{as}(\text{Li-H}_2\text{O})$
	B_{2g}	171 F	165	$\rho_w(\text{Li-O})$		
		429 F	440	$\nu_{as}(\text{Li-O})$		
	B_{3g}	3047 f	-	$\nu_{as}(\text{CH})$		
		1400 f	-	$\delta(\text{CH}_3)$		
		1036	1045	$\rho_r(\text{CH}_3)$		
		215MF	220	$\rho_r(\text{Li-O})$		

ν – estiramento simétrico (s) ou assimétrico (as); δ - deformação simétrica (s) ou assimétrica (as); τ - torção; ρ_w - *wagging*; ρ_r - *rocking*; F – forte; MF – muito forte; f – fraca; m- média

Tabela 29. Comparação entre as números de onda (cm^{-1}) calculados por simulação estática e dados da literatura para: acetato de lítio dihidratado forma I – Pman

Ativo ¹⁰⁰	Simetria	Número de onda (cm^{-1}) ¹⁰⁰	calculado	Atribuições ¹⁰⁰
Infravermelho	B _{1u}	3165	3190	$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$
		3030	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
		1591	1595	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
		1045	1045	$\rho_{\text{r}}(\text{CH}_3)$
		517	550	$\rho_{\text{r}}(\text{COO})$
		340F	330	$\nu_{\text{s}}(\text{Li-O})$
		210F	220	$\nu_{\text{as}}(\text{Li-O})$
		498m 176f	495 165	$\rho_{\text{r}}(\text{Li-O})$
	B _{2u}	3120	-	$\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$
		3290	3245	$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$
		2950	2970	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
		1732	-	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
		1432	1430	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
		1357	1375	$\delta(\text{CH}_3)$
		403f	385	$\nu_{\text{s}}(\text{Li-H}_2\text{O})$
	B _{3u}	3047f	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
		1400f	-	$\delta(\text{CH}_3)$
		1036	-	$\rho_{\text{r}}(\text{CH}_3)$
		215 MF	220	$\rho_{\text{r}}(\text{Li-O})$

ν – estiramento simétrico (s) or assimétrico (as); δ - deformação simétrica (s) ou assimétrica (as); τ - torção; ρ_{w} - *wagging*; ρ_{r} - *rocking*; F – forte; MF – muito forte; f – fraca; m- média

Tabela 30. Comparação dos números de onda (cm^{-1}) calculado e dados da literatura para o acetato de sódio: Forma I e Forma II

Ativo	Número de onda (cm^{-1}) ⁹⁹	Calculado – Forma I	Calculado Forma II	Atribuições
Infravermelho	3003	3087	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
	2974	2989	2970	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
	2930	-	2928	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
	1603	1617	1632	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
	-	-	-	
	1580	1568	1584	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
	1447	1470	1488	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1437	-	1440	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
	1424	1421	-	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1407	1372	-	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	1333	1323	1344	$\rho_{\text{r}}(\text{CH}_3)$
	1045	1078	1152	$\rho_{\text{r}}(\text{CH}_3)$
	1013	1029	-	
	923	931	960	$\nu(\text{C-C})$
	650	686	672	$\delta(\text{COO})$
	625	637	-	$\rho_{\text{r}}(\text{CCO})$
	468	490	480	$\rho_{\text{r}}(\text{OCO})$

ν – estiramento simétrico (s) or assimétrico (as); δ - deformação simétrica (s) ou assimétrica (as); τ - torção; ρ_{w} - *wagging*; ρ_{r} - *rocking*

Para os acetatos de sódio foram também calculados números de onda em: 144, 192, 240, 288, 336, 432 cm^{-1} as quais, assim como para o LiAc e, poderiam relacionados aos modos de vibração Na-O.

**Apêndice B: Ilustrações das Estruturas do Acetato de Lítio Anidro na Formação da
Fase Líquida**

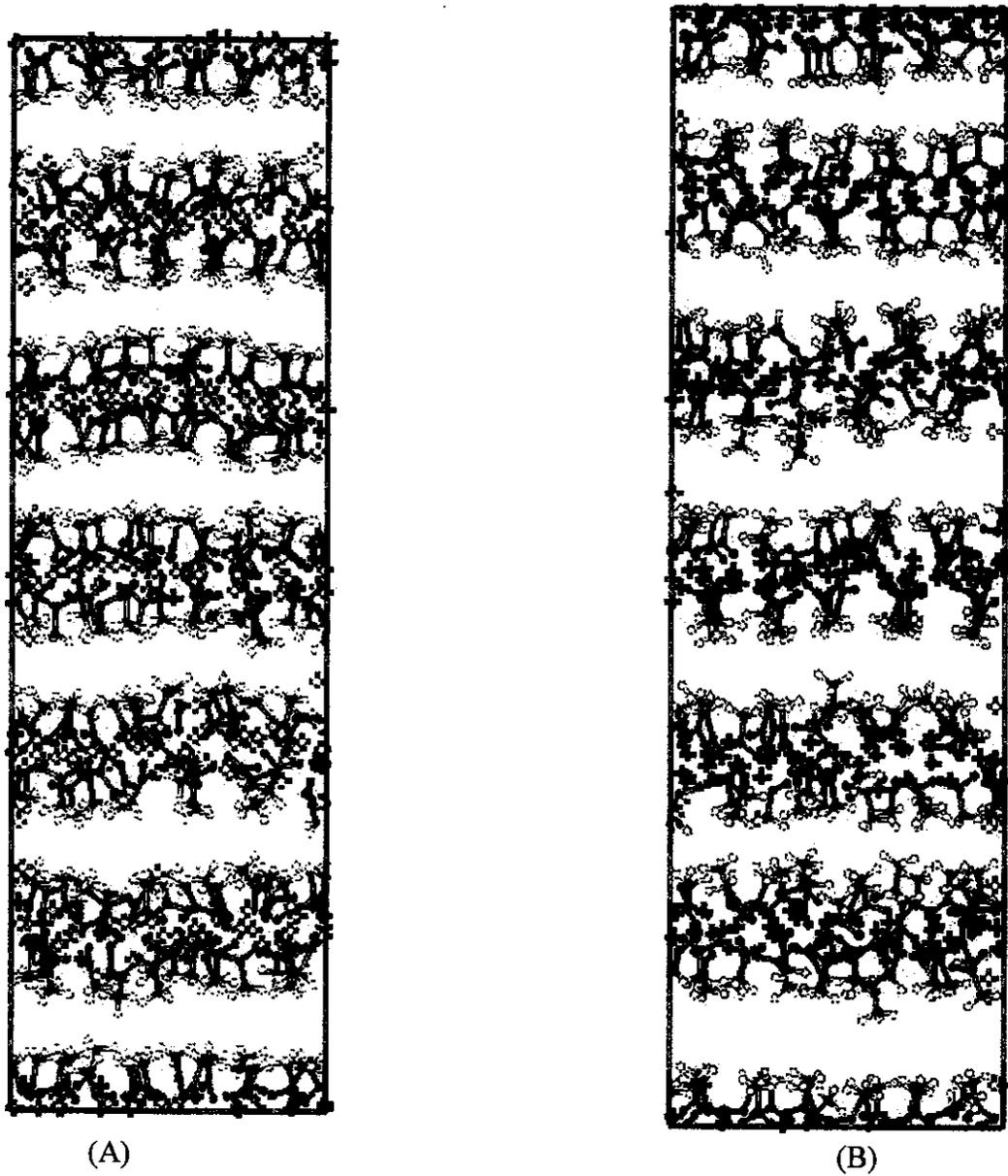


Figura 7.1. Ilustração da estrutura do acetato de lítio anidro na formação da fase líquida:
(A) $T = 100$ K; $T = 450$

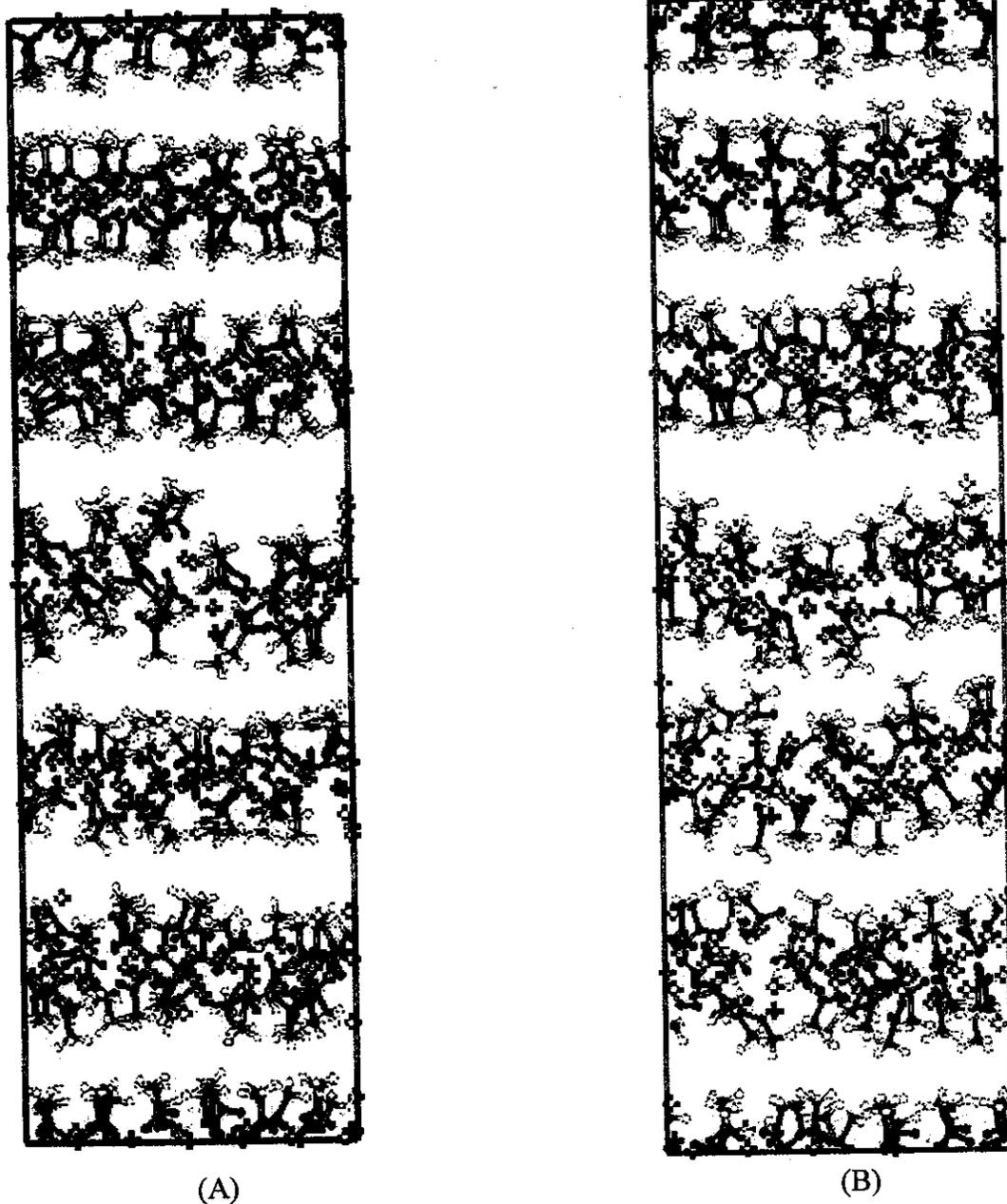


Figura 7.2. Ilustração da estrutura do acetato de lítio anidro na formação da fase líquida:
(A) $T = 530 \text{ K}$; (B) $T = 540 \text{ K}$

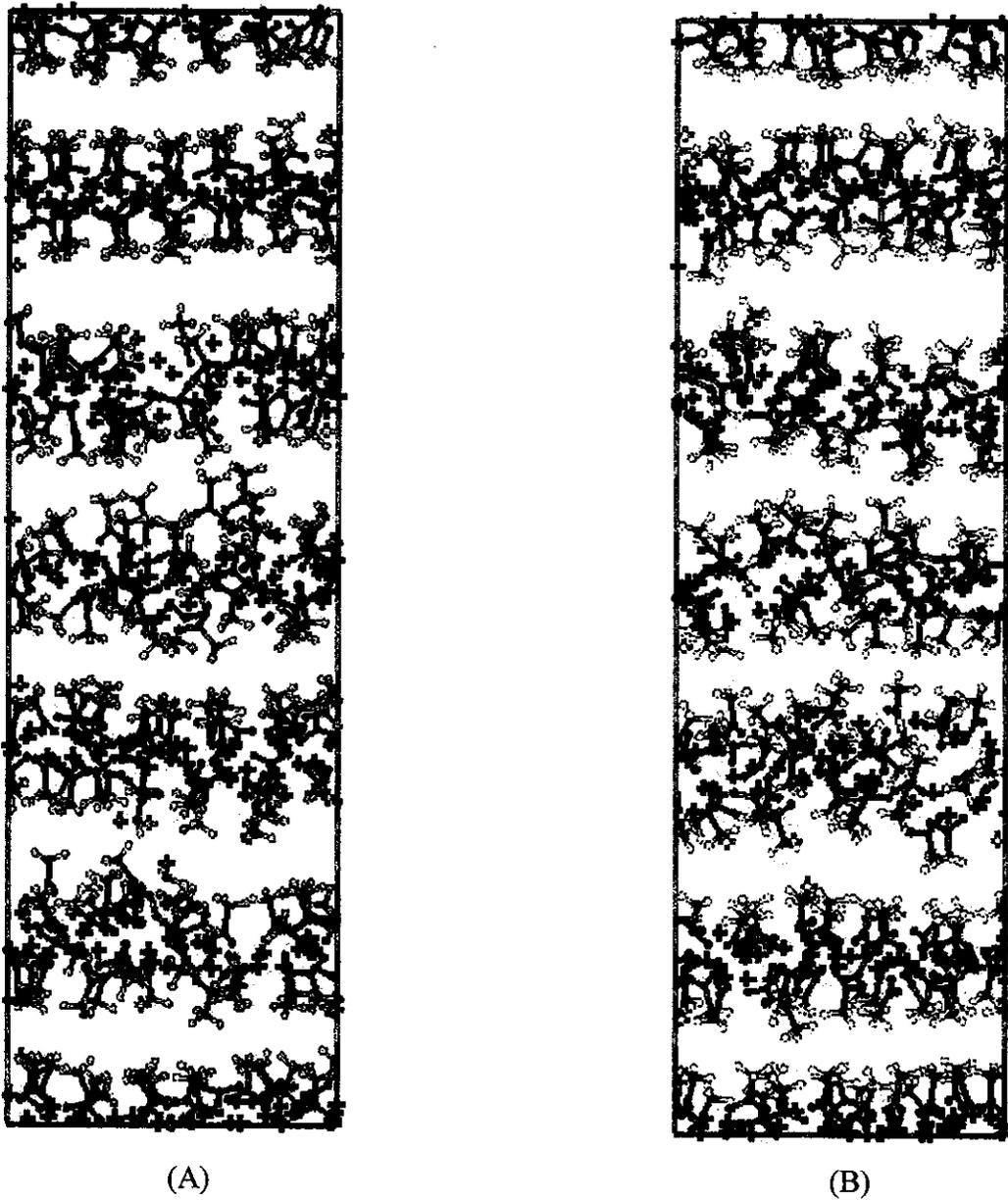


Figura 7.3. Ilustração da estrutura do acetato de lítio anidro na formação da fase líquida:
(A) $T = 550$ K; (B) $T = 560$ K

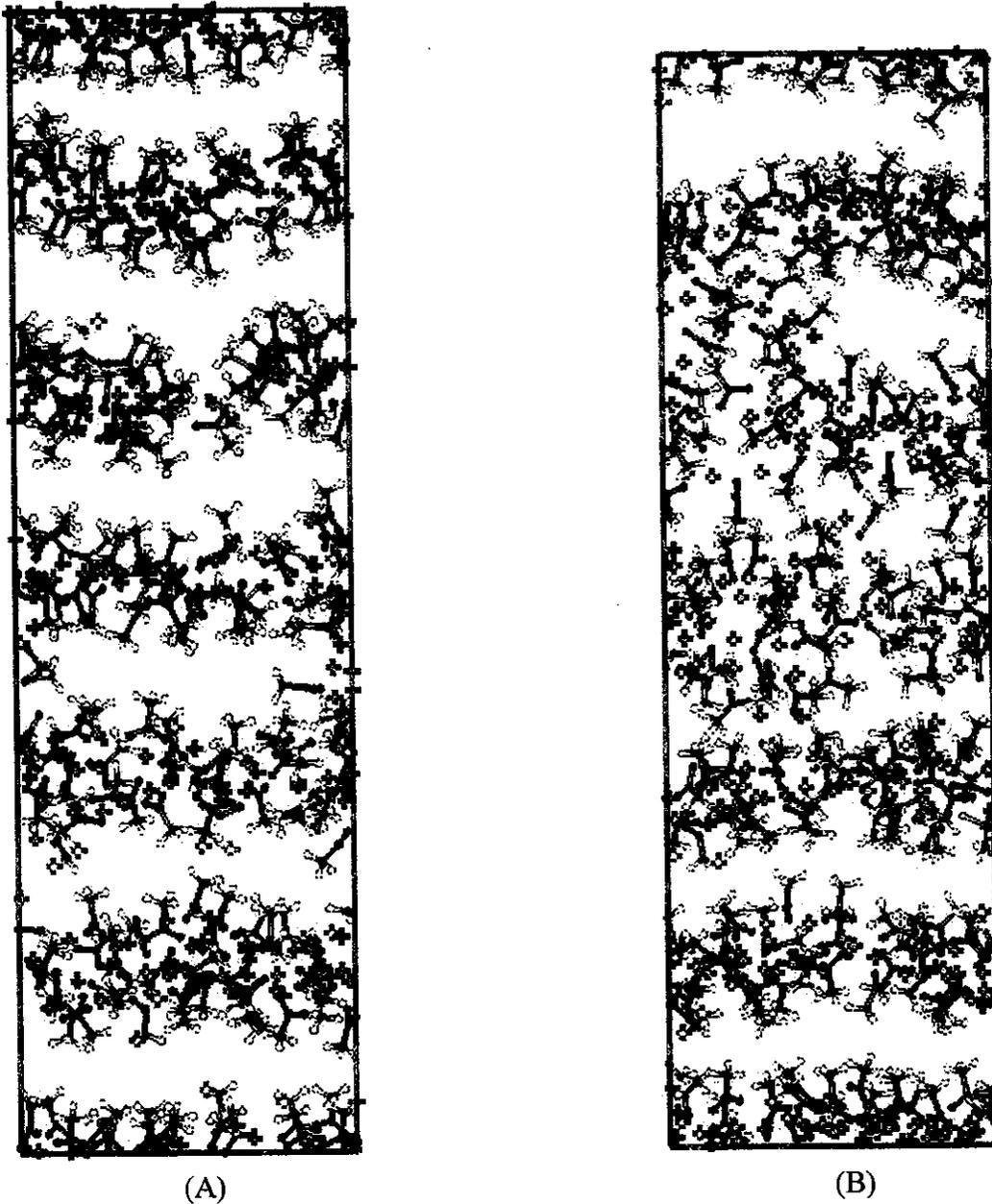
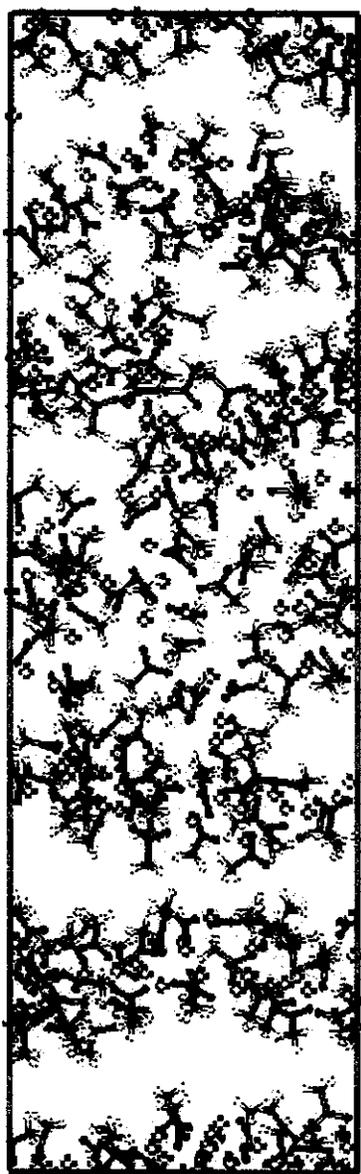
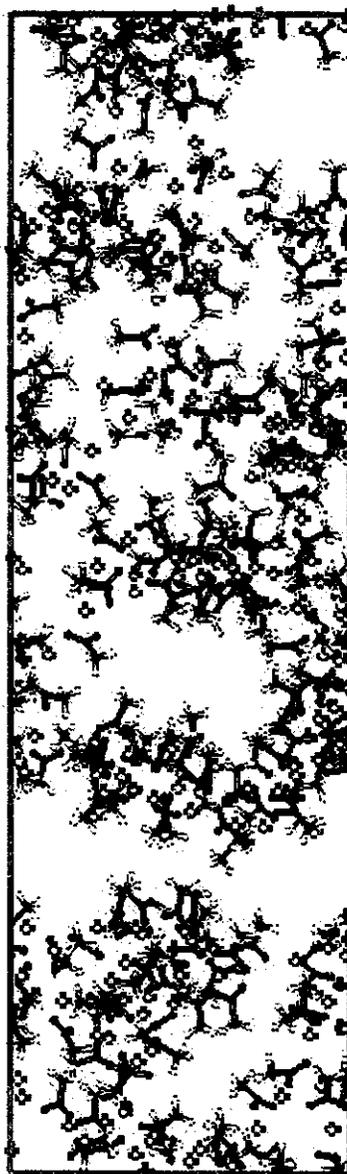


Figura 7.4. Ilustração da estrutura do acetato de lítio anidro na formação da fase líquida:
(A) $T = 570$ K; (B) $T = 583$ K



(A)



(B)

Figura 7.5. Ilustração da estrutura do acetato de lítio anidro na formação da fase líquida:
(A) $T = 603 \text{ K}$; (B) $T = 643 \text{ K}$

Apêndice C: Ilustrações das Estruturas do Acetato de Lítio Anidro na Formação da Fase Vítrea

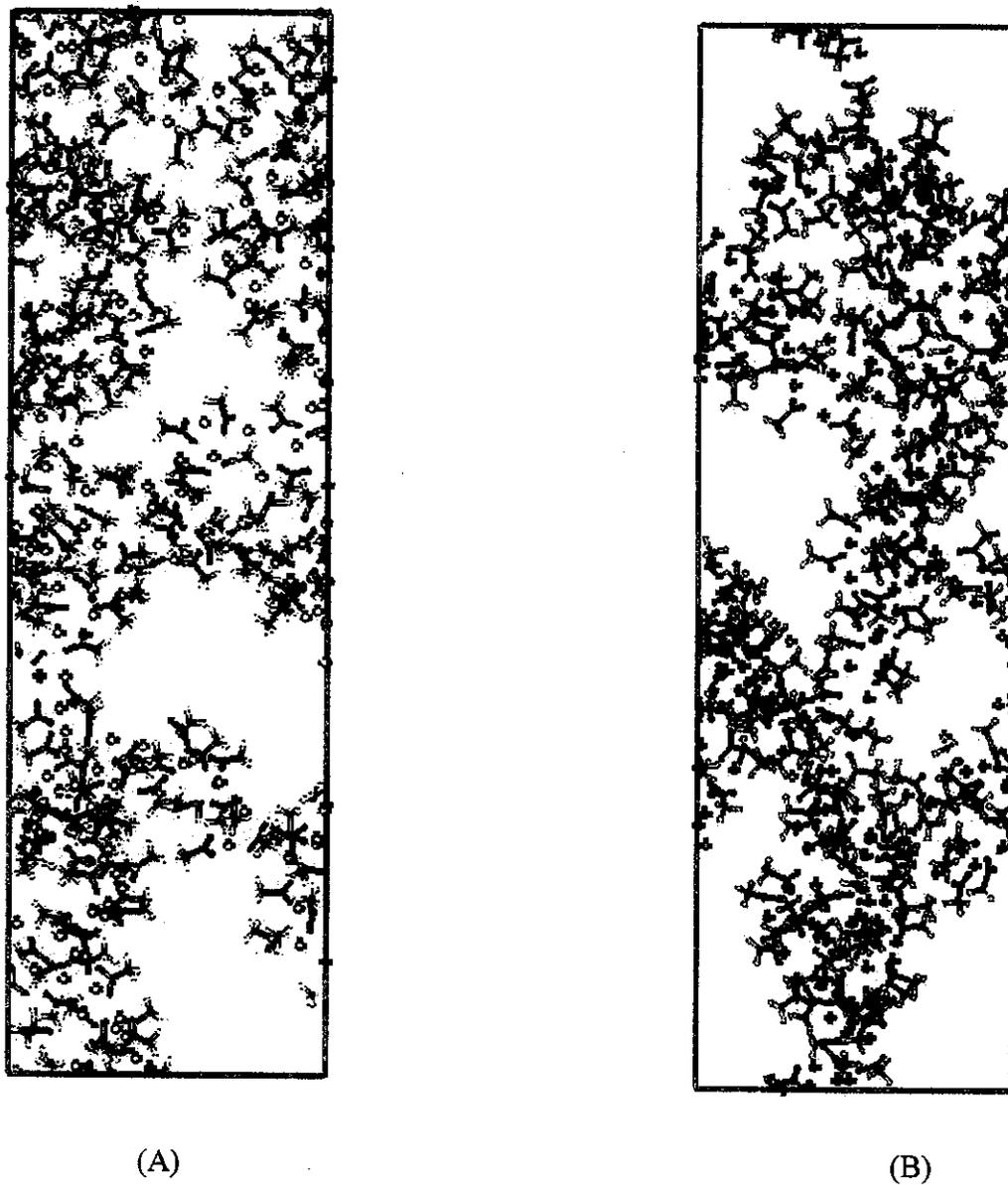
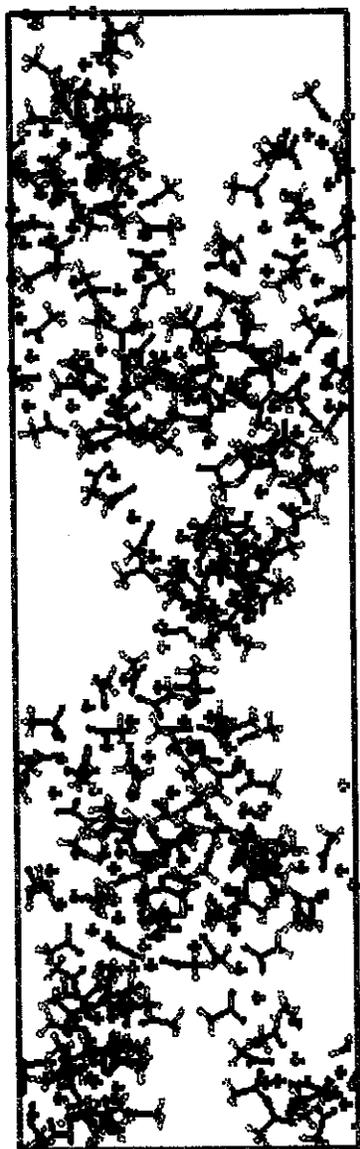
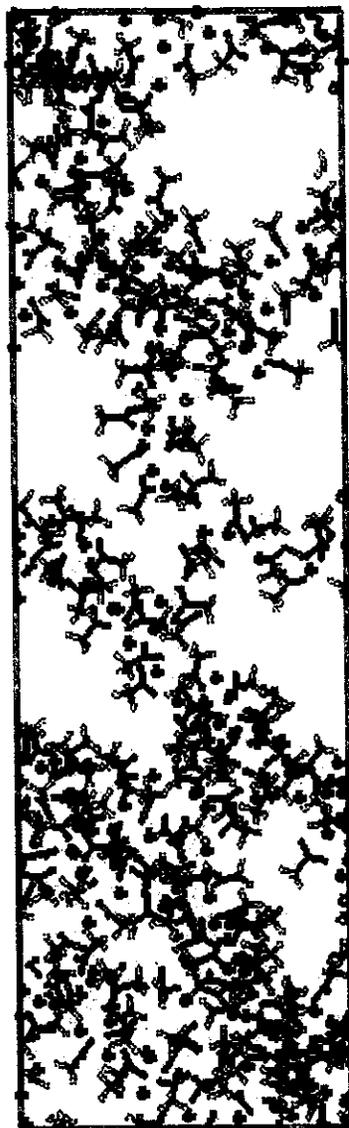


Figura 7.6. Ilustração da estrutura do acetato de lítio anidro na formação da fase vítrea: $T = 800 \text{ K}$ e $T = 750 \text{ K}$.



(A)



(B)

Figura 7.7. Ilustração da estrutura do acetato de lítio anidro na formação da fase vítrea: (A) $T = 725 \text{ K}$; (B) $T = 625 \text{ K}$

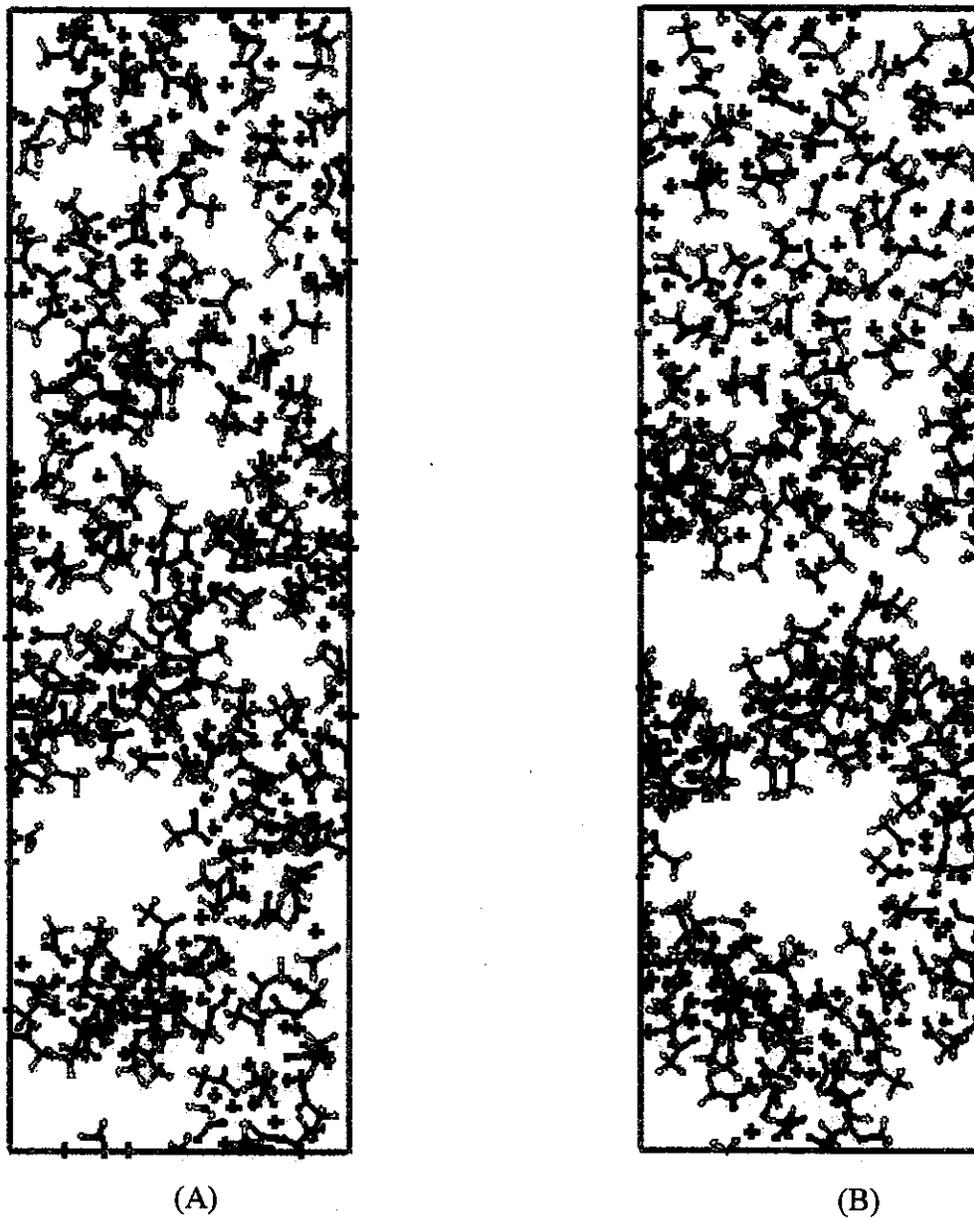


Figura 7.8. Ilustração da estrutura do acetato de lítio anidro na formação da fase vítrea: (A) $T = 525$ K; (B) $T = 425$ K

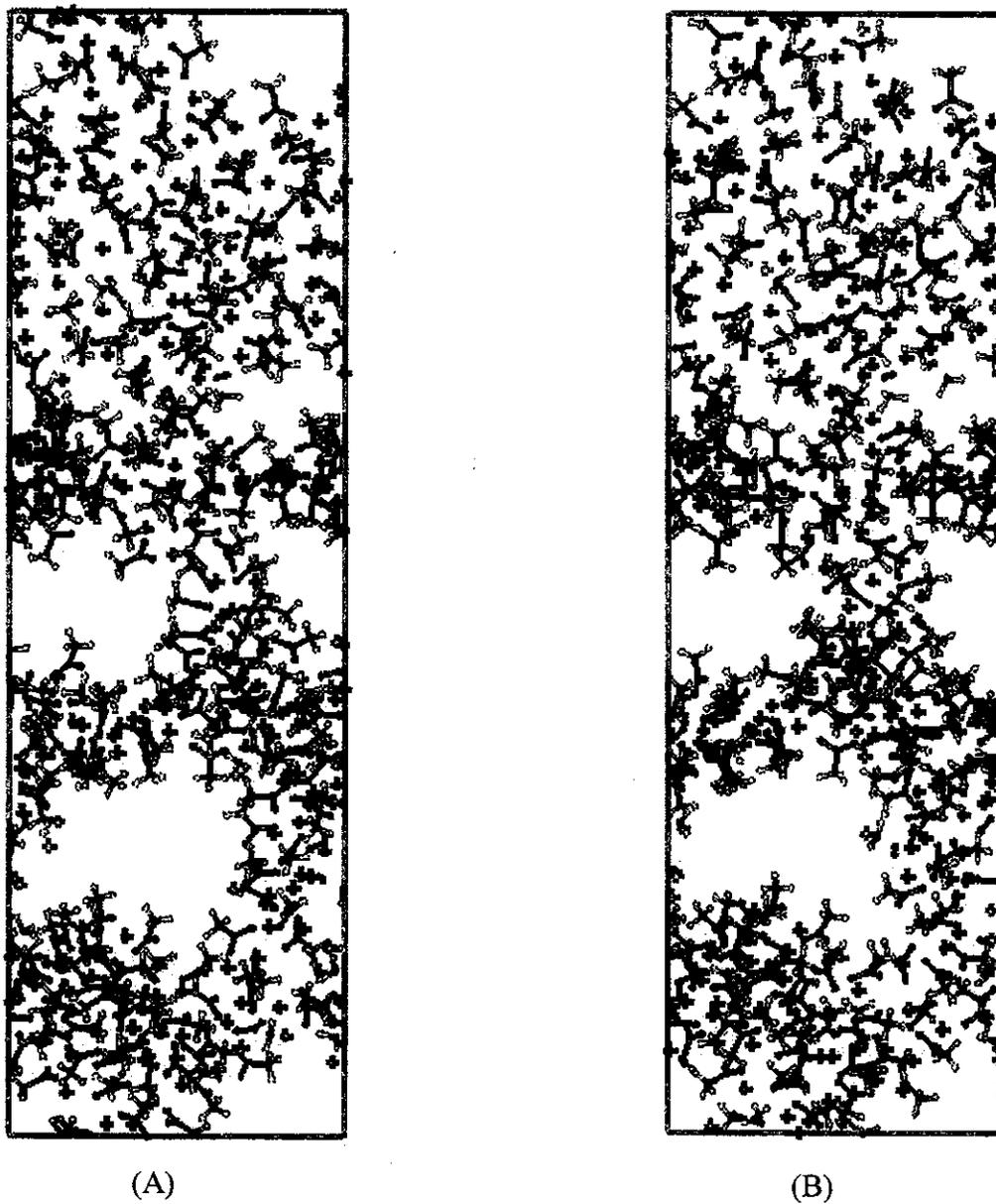


Figura 7.9. Ilustração da estrutura do acetato de lítio anidro na formação da fase vítrea: (A) $T = 325 \text{ K}$; (B) $T = 300 \text{ K}$

Apêndice D: Funções de Distribuição Radial $[g(r)]$ para os pares Potenciais da Fase
Vítrea do Acetato de Lítio Anidro

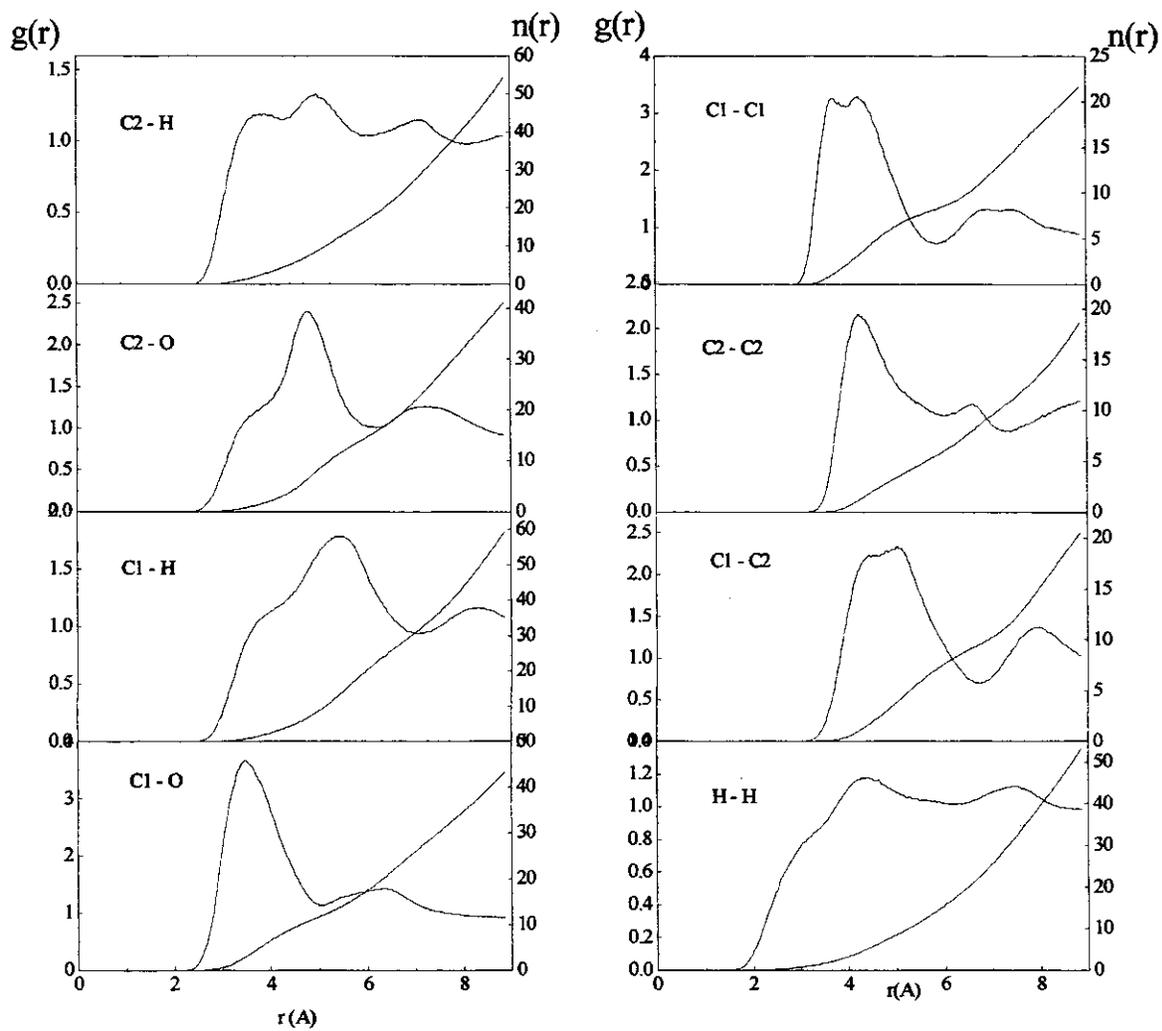


Figura 7.10. Funções de distribuição radial $g(r)$ para a alguns pares potenciais da fase vítrea do acetato de lítio anidro

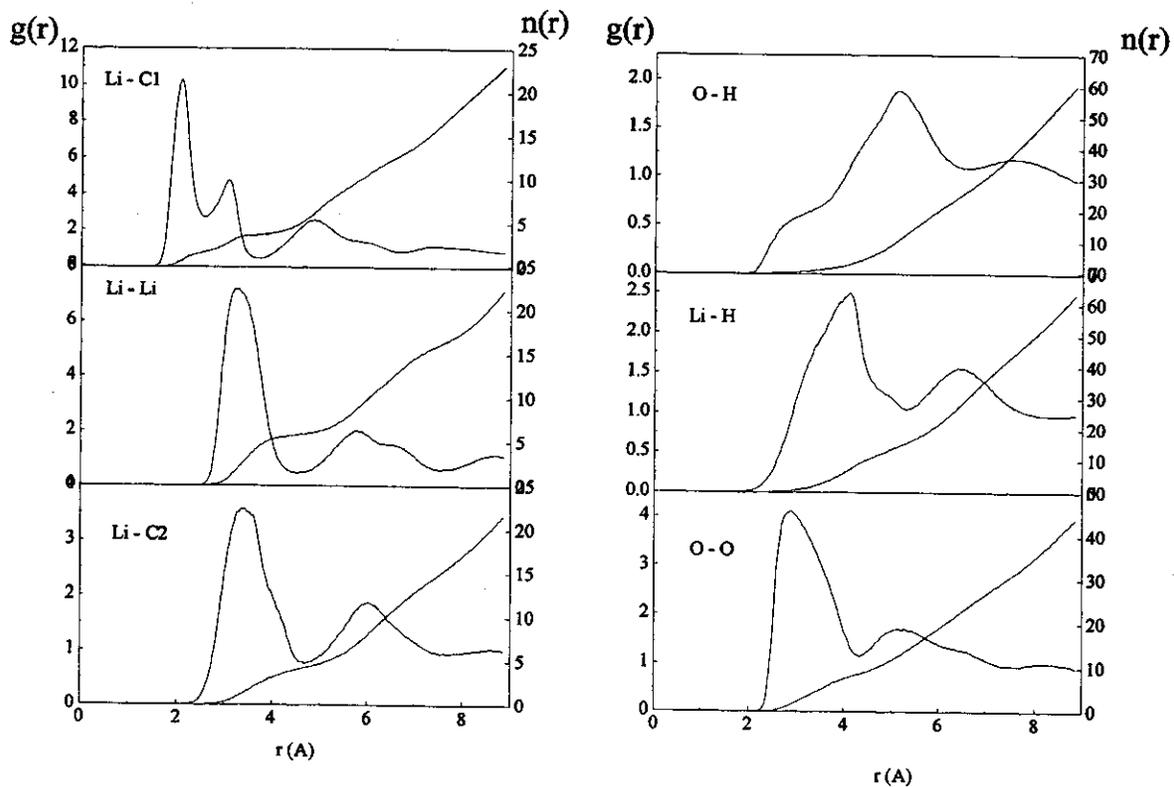


Figura 7.11. Funções de distribuição radial $g(r)$ para alguns pares potenciais da fase vítrea do acetato de lítio anidro

Apêndice E: Fotos de Amostras Vítreas com e sem moléculas de C₆₀, DR1 e RG6 Incorporadas



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)

Figura 7.12. Fotos dos Vidros de Acetato de Lítio com e sem Moléculas Orgânicas Incorporadas: (A) Acetato de Lítio Vítreo; (B) Vidro da Composição LN21; (C) LN21 contendo $1,5 \times 10^{-2}$ % de C_{60} ; (D) LN21 contendo $3,0 \times 10^{-2}$ % de C_{60} ; (E) LN21 contendo $2,02 \times 10^{-1}$ % de C_{60} ;



(A)



(B)

(C)

(D)

(E)

Figura 7.13. (A) LN31 contendo $1,6 \times 10^{-2}$ % de RG6; (B) LN21 contendo $2,16 \times 10^{-3}$ % de DR1; (C) LN21 contendo $8,6 \times 10^{-3}$ % de DR1; (D) LN21 contendo $3,6 \times 10^{-2}$ % de DR1; (E) LN21 contendo $1,2 \times 10^{-1}$ % de DR1