

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

ARY DE OLIVEIRA CAVALCANTE

***SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ESPECTROS***  
***RAMAN DE LÍQUIDOS IÔNICOS***

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

10/07/2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Ary de Oliveira Cavalcante

**Simulação computacional dos espectros Raman de  
líquidos iônicos**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
Título de Doutor em Química (Físico-Química)*

*Orientador: Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro*

São Paulo

2008

## **AGRADECIMENTOS**

Ao prof. Dr. Mauro Ribeiro, pela oportunidade de trabalhar de forma independente, em um tema novo neste grupo e com o desenvolvimento de ferramentas computacionais próprias, também agradeço a infra-estrutura oferecida, indispensável para a execução deste trabalho.

Ao prof. Dr. Munir S. Skaf, pelas discussões sobre o modelo DID e pelo código em FORTRAN para o cálculo da componente DID generosamente cedido.

Aos amigos Sylvia Failache, Leo Apgaua, Marcus Daniel Knopp Messias, Sebastião Limonge, Bete Neves, Sônia Rocha, Telma Gonçalves e Priscila Conte.

À CAPES, pela bolsa concedida.

## Resumo

Cavalcante, A.O. **Simulação computacional de espectros Raman de líquidos iônicos**. 2008. 133p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Físico-química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho, conjuga-se teoria, experimento e simulação para o estudo de líquidos iônicos. As componentes observadas na região de frequências baixas (compreendida entre 0 a  $200\text{ cm}^{-1}$ ) nos espectros vibracionais são resultado da dinâmica roto-translacional e das interações intermoleculares. Dessa forma, as espectroscopias vibracionais são inseridas no contexto das técnicas adequadas para o estudo da dinâmica de líquidos. Na parte experimental deste trabalho, é discutida a dependência com a temperatura dos espectros Raman em frequências baixas, como uma maneira para investigar os efeitos da vitrificação sobre a dinâmica dos líquidos iônicos. A simulação computacional pelo método da dinâmica molecular é utilizada de forma conjugada a modelos polarizáveis para descrever a evolução temporal da polarizabilidade, com o objetivo de simular os espectros Raman. A partir da comparação sistemática entre resultados obtidos de modelos distintos e da complementaridade das informações obtidas desses modelos, mostra-se um cenário geral para o estudo da relaxação da polarizabilidade em líquidos iônicos. O método da equalização da eletronegatividade (EEM) foi utilizado e um conjunto de parâmetros para os cátions do tipo 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio é proposto para o cálculo da dinâmica das cargas atômicas parciais e da polarizabilidade no líquido resultante da interação das espécies polarizáveis com as vizinhas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Espectroscopia Raman, líquidos iônicos, dinâmica molecular, modelos polarizáveis, transição vítrea.

## **Abstract**

Cavalcante, A.O. **Molecular dynamics simulation of Raman spectra of ionic liquids**. 2008. 133p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work, theory, experiment and simulation are conjugated to investigate ionic liquids. The observed components in the low frequency part of the spectra (the region between 0 e  $200\text{ cm}^{-1}$ ) results from the roto-translational dynamics and from inter molecular interactions. In this sense, the vibrational spectroscopies are inserted in the context of techniques suitable for the studies of liquid dynamics. At the experimental part of this work, the temperature dependence of the low frequency part of the Raman spectra of ionic liquids is discussed with the purpose of comprehend the main changes across the glass transition phenomena. Computer simulation of molecular dynamics is used with appropriated polarizable models to describe the time evolution of the polarizability, with the aim to simulate the Raman spectra. From the systematic comparison of the results obtained from distinct models and from the complementarities of the information derived form each theoretical model we scrutinize one general landscape for the study of polarizability relaxation in such complex ionic systems. The electronegativity equalization method (EEM) was used and parameter set for the cations 1-*n*-alkyl-3-methylimidazolium is proposed for the calculation of the dynamics of the atomic partial charges and the polarizability considering the interactions of the polarizable ions with its environment in the liquid.

**KEYWORDS:** Raman spectroscopy, ionic liquids, molecular dynamics, polarizable models, glass transition

## SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Líquidos iônicos	5
2	Métodos	17
2.1	Simulação computacional de líquidos pelo método de Dinâmica Molecular	17
2.2	Modelos polarizáveis com carga flutuante	21
2.2.1	O método da equalização das eletronegatividades	21
2.2.2	Maquinário EEM em programas de dinâmica molecular	23
2.2.3	Cálculo da polarizabilidade pelo EEM	24
2.3	O modelo dipolo induzido por dipolo	25
3	Espectroscopia Raman de líquidos iônicos	30
3.1	Introdução	30
3.2	Vitrificação e espectroscopia Raman	30
3.3	O modelo Martin-Brenig	34
3.4	Detalhes experimentais	36
3.5	Resultados e discussão	37
3.6	Conclusões	48
4	Simulação dos espectros Raman dos sais $\text{NaClO}_3$ e $\text{KClO}_3$	49
4.1	Introdução	49
4.2	O programa para o cálculo dos espectros Raman	50
4.3	Detalhes da simulação do $\text{NaClO}_3$ do $\text{KClO}_3$	56
4.4	Propriedades estruturais	57
4.5	Propriedades dinâmicas	62
4.5.1	Espectros Raman dos sais fundidos	65
4.6	Conclusões	74

5	Calibração dos parâmetros para o modelo da equalização das eletronegatividades para os cátions derivados do imidazol	76
5.1	Introdução	76
5.2	Resultados e discussão	78
5.3	Conclusões	87
6	Simulação computacional dos espectros Raman dos líquidos iônicos	88
6.1	Introdução	88
6.2	Detalhes computacionais	89
6.3	Resultados e discussões	92
6.3.1	Domínio temporal	94
6.3.2	Domínio das frequências	109
6.4	Conclusões	115
7	Referências	116

## 1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia Raman<sup>1,2</sup> é geralmente apresentada como uma técnica complementar à espectroscopia de absorção no infravermelho. Na grande maioria de suas utilizações, o interesse está na caracterização química e estrutural das substâncias, fazendo-se a atribuição dos principais modos vibracionais, ou seja, os modos de estiramento de ligações químicas, dobramentos de ângulos e torções em diedros. Entretanto, a região compreendida entre  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  não é a única a conter componentes de interesse e a caracterização estrutural não é a única informação que pode ser tirada dos espectros vibracionais. Assim, da mesma forma que a variação do momento de dipolo e/ou da polarizabilidade ao longo dos movimentos intramoleculares gera bandas no espectro de absorção no infravermelho e/ou Raman, respectivamente, a dinâmica intermolecular também modula os valores do momento de dipolo e da polarizabilidade. Desta forma, a dinâmica do sistema também contribui para os espectros vibracionais de duas formas principais: (i) as interações de alcance curto entre um oscilador e seus primeiros vizinhos são as principais responsáveis pelos detalhes das formas dos contornos das bandas intramoleculares<sup>3</sup> e (ii) as interações intermoleculares originam as componentes espectroscópicas típicas das vibrações coletivas ou os modos intermoleculares, na região frequências baixas (compreendida entre 0 e  $300\text{ cm}^{-1}$ ). Ambas as formas de contribuição têm uma vasta literatura compreendendo uma variedade ampla de fenômenos de interesse científico, envolvendo o estudo das interações intermoleculares em vários tipos de sistemas em fases condensadas.

As ferramentas teórico-computacionais mais utilizadas no trabalho de atribuição dos modos vibracionais são os cálculos de química quântica de pacotes comerciais. Para os cálculos de química quântica, necessários para a atribuição dos modos

intramoleculares, é suficiente uma única estrutura como arquivo de entrada. Entretanto, para o estudo das componentes na região em frequências baixas dos espectros vibracionais, precisa-se de modelos adequados que descrevam, simultaneamente, a evolução temporal da dinâmica roto-translacional do sistema e o comportamento da estrutura eletrônica das espécies em função dos efeitos de polarização exercidos pelas vizinhas. Toda a base da metodologia para a simulação computacional da dinâmica molecular<sup>4</sup> utilizada nesta tese está bem consolidada na literatura e são encontradas aplicações para um conjunto amplo de sistemas como gases liquefeitos, líquidos moleculares simples, sais fundidos, líquidos super-resfriados, biomoléculas, etc. A idéia fundamental da simulação da dinâmica molecular é a resolução numérica das equações de movimento de Newton com potenciais de interação parametrizados e desenvolvidos para reproduzir propriedades estruturais, dinâmicas ou termodinâmicas de sistemas modelo, conforme colocado em uma breve revisão no capítulo 2. O teorema de Wiener-Khintchine<sup>5</sup> assegura que a densidade espectral é obtida efetuando-se a transformada de Fourier numérica da função de correlação temporal apropriada, a qual, no caso do espectro Raman é a função de correlação de flutuação da polarizabilidade. A resolução atômica do método de dinâmica molecular permite que sejam calculadas funções de correlação no tempo de velocidades atômicas cuja transformada de Fourier gera a densidade vibracional de estados,  $DoS(\omega)$ <sup>6</sup>,

$$DoS(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle dt \quad 1.1$$

a qual só é verdadeiramente comparável ao espectro de espalhamento de nêutrons, espectroscopia onde todos os movimentos vibracionais são ativos, porém a  $DoS(\omega)$  é uma opção utilizada para comparação com dados experimentais de espalhamento Raman. Contudo, na espectroscopia Raman são observados somente os modos vibracionais ao longo dos quais ocorrem variações da polarizabilidade. A simulação

computacional dos espectros Raman consiste em calcular a função de correlação no tempo, ACF, da polarizabilidade do sistema. Nesta tese, utilizam-se dois modelos para o cálculo da ACF de polarizabilidade: um baseado no método da equalização das eletronegatividades, EEM, e outro modelo que descreve o tensor polarizabilidade como uma soma de dois tensores: um deles é dado pelo mecanismo reorientacional e outro tensor associado ao mecanismo induzido por colisão, também chamado dipolo induzido por dipolo<sup>7</sup>, DID.

Cabe ressaltar que, nesta tese, para os modelos utilizados no cálculo da polarizabilidade pelo EEM, programas completos em FORTRAN 90 foram planejados, escritos, sistematicamente testados e continuam em desenvolvimento, baseados em dois artigos existentes até então sobre o modelo, conforme veremos no capítulo 2.

Os sistemas de interesse para esta tese são líquidos compostos exclusivamente por íons, como sais simples fundidos em altas temperaturas e os líquidos iônicos, conhecidos anteriormente como sais fundidos à temperatura ambiente (*room temperature molten salts*) os quais serão apresentados na próxima seção, em uma breve revisão. No terceiro capítulo, discutiremos os aspectos gerais da espectroscopia Raman na região de frequências baixas. Com o estudo do comportamento térmico dos espectros Raman dos líquidos iônicos tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio, [emIm]BF<sub>4</sub>, e do tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio, [bmIm]BF<sub>4</sub>. Esses líquidos iônicos são colocados no contexto dos líquidos formadores de vidros e a espectroscopia Raman se torna uma ferramenta para a compreensão das alterações na dinâmica do sistema ao longo da transição vítrea.

No quarto capítulo, serão estudados os espectros Raman simulados dos sais NaClO<sub>3</sub> e KClO<sub>3</sub> fundidos. Esses sistemas modelo foram a base para a consolidação do programa para o cálculo da polarizabilidade pelo modelo da equalização das

eletronegatividades. No quarto capítulo, também é discutida a estrutura do programa polEEM. A comparação sistemática entre os espectros Raman simulados pelos modelos EEM e o modelo DID, para o  $\text{NaClO}_3$  e  $\text{KClO}_3$  fundidos forneceram a base para lidar-se com o desafio maior que são os líquidos iônicos.

No quinto capítulo, são apresentados os conjuntos de parâmetros para o EEM calibrados para os cátions 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio. No sexto capítulo, são discutidos os resultados da simulação computacional dos espectros Raman dos líquidos iônicos. Algumas modificações foram feitas nos programas utilizados nos cálculos apresentados no quarto capítulo, como a adaptação do programa para a flexibilidade das espécies, a parametrização do modelo EEM para os cátions estudados. Dentro das limitações decorrentes do tamanho das espécies polarizáveis, conseguimos uma concordância qualitativa com os resultados experimentais, i.e., o contorno dos espectros na região de frequências baixas e a razão de despolarização e informações sobre o processo de relaxação da polarizabilidade.

Essa tese, portanto, compreende: (i) um trabalho experimental de espectroscopia Raman em frequências baixas de um sistema líquido iônico tratado com modelos teóricos adequados para a análise do comportamento das principais componentes espectrais em função da temperatura ao longo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , colocando os líquidos iônicos no contexto dos líquidos precursores de vidros e (ii) paralelamente ao trabalho experimental, foram escritos programas para computador onde foi implementado o cálculo da polarizabilidade pelo modelo EEM e DID. Da confluência das visões oferecidas pelo estudo de simulação computacional, experimental e teórica dos desafios do estudo dos espectros Raman em frequências baixas dos líquidos iônicos, espera-se consolidar o modelo EEM como ferramenta

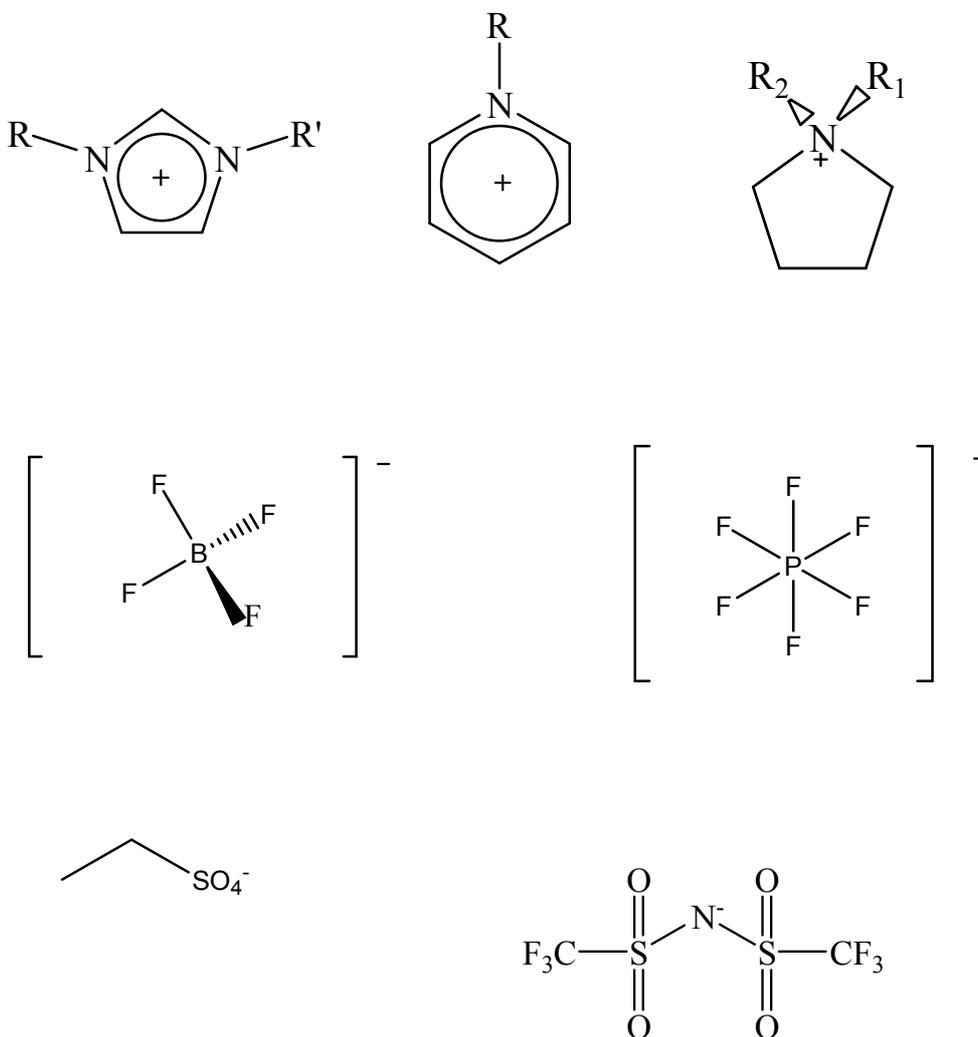
potencial adicional às densidades de estados e investigar, utilizando modelos tradicionais, os espectros dos líquidos iônicos.

## 1.1 OS LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LI)<sup>8,9,10</sup> são sistemas formados exclusivamente por íons e possuem pontos de fusão abaixo de 100°C. Encontra-se também na literatura a denominação de sais fundidos à temperatura ambiente (*room temperature molten salts*), uma vez que muitos dos LI são líquidos a 25°C e encontra-se também a designação sais auto-dissociáveis<sup>11</sup>. A diferença estrutural entre os LI e os sais inorgânicos de ponto de fusão elevados está no tamanho dos íons. Os LI são, geralmente, formados pela combinação de cátions orgânicos volumosos como íons amônio quaternários<sup>12</sup>, imidazólio e piridínio substituídos e ânions orgânicos ou inorgânicos que variam desde haletos,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  até triflatos, conforme esquematizado na figura 1. É importante observar que o crescente universo de cátions e ânions formadores de LI é, geralmente, composto de espécies com pequena reatividade química, o que é fundamental para a utilização desses sistemas como solventes.

Dentre as características fundamentais dos LI que os diferenciam dos líquidos moleculares são as pressões de vapor extremamente baixas. Porém, recentemente, experimentos em condições extremas de temperatura e pressão<sup>13</sup> reportam a vaporização de alguns LI e observou-se que mesmo vaporizados, ainda há uma ligação entre o cátion e o ânion<sup>14</sup>. Muitos LI se mantêm líquidos em uma faixa grande de temperatura (são conhecidos pontos de fusão  $\approx -90^\circ\text{C}$ <sup>15</sup>), os LI apresentam uma boa estabilidade em temperaturas altas, condutividade iônica pronunciada, janelas de potencial eletroquímico largas e a capacidade de dissolver um grande número de substâncias

orgânicas e inorgânicas de vários graus de polaridade<sup>16</sup>. Estas características potencializam os LI como eletrólitos suporte para dispositivos eletroquímicos e solventes alternativos em processos industriais, substituindo os solventes orgânicos tradicionais, os quais, muitas vezes, são tóxicos, voláteis e inflamáveis e, dessa forma, eliminando a emissão de poluentes na atmosfera.



**Figura 1.1** Alguns cátions e ânions formadores típicos de líquidos iônicos de cima para baixo e da esquerda para direita imidazólio substituído, piridínio, pirrolidínio, tetrafluorborato, hexafluorofosfato, etilsulfato e bis((trifluormetil)sulfonil)amideto.

Encontra-se na literatura discordâncias históricas quanto ao primeiro sistema iônico líquido à temperatura ambiente reportado: segundo Welton<sup>8</sup> e Seddon<sup>17</sup>, o primeiro sal líquido à temperatura ambiente foi sintetizado em 1914 por Walden<sup>18</sup>, o nitrato de etil-amônio,  $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$ , que funde a  $12^\circ\text{C}$ , mas, para Bonhôte<sup>19</sup> e colaboradores, o primeiro líquido iônico data de 1951, o brometo de *n*-etilpiridínio. Para Sun<sup>20</sup> e colaboradores, a primeira apresentação de sistema iônico líquido à temperatura ambiente também foi em 1951, uma mistura de brometo de etil-piridínio e cloreto de alumínio III com fração molar de  $\text{AlCl}_3$  igual a 0,67 e ponto de fusão em cerca de  $-40^\circ\text{C}$ .

A história dos LI se mescla ao processo de desenvolvimento das baterias térmicas que, inicialmente, operavam com eletrólito formado por uma mistura equimolar de cloreto de lítio e cloreto de potássio,  $\text{LiCl}/\text{KCl}$ , uma mistura eutética com ponto de fusão de  $355^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, as baterias térmicas apresentavam problemas internos e, muitas vezes, incompatibilidade com dispositivos vizinhos. Com a substituição do eletrólito  $\text{LiCl}/\text{KCl}$  por uma mistura de cloreto de sódio e cloreto de alumínio III,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ , a temperatura operacional foi reduzida para  $107^\circ\text{C}$ , bem próxima ao valor de  $100^\circ\text{C}$ , a qual é a temperatura utilizada atualmente para a definição de LI. Esse sistema fundido, contudo, não é uma mistura binária simples em função de reações entre ácidos e base de Lewis, levando à formação de ânions como  $\text{Cl}^-$  e agregados aniônicos como  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ .

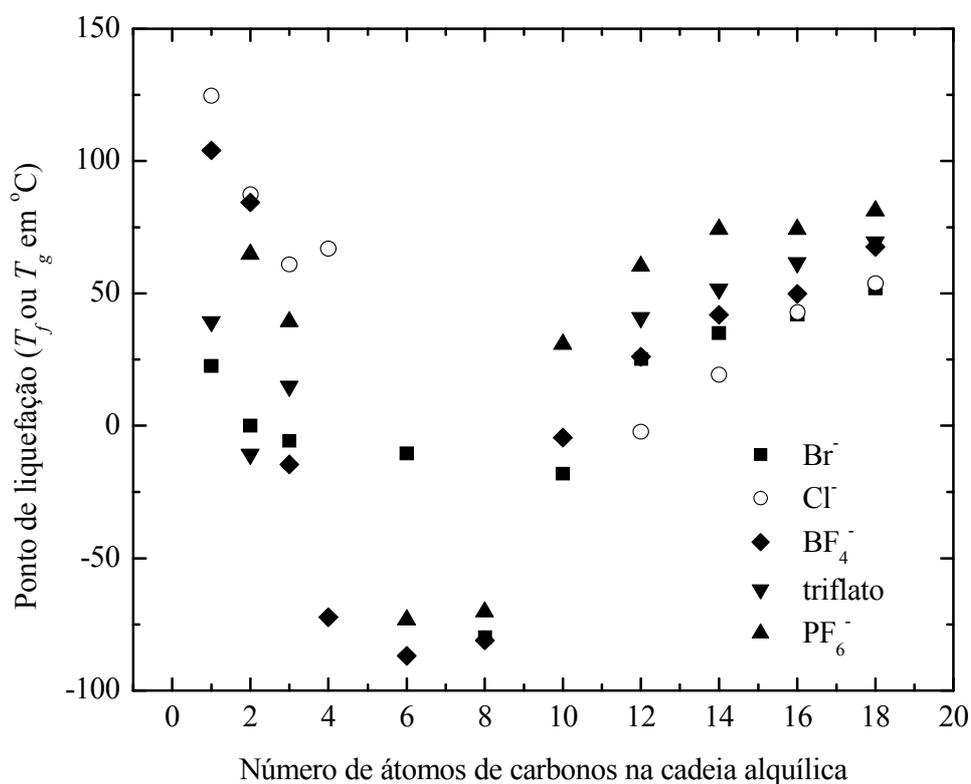
Subseqüentemente, a descoberta de patentes do final da década de 40 de misturas compostas de haletos de alquilpiridínio com condutividade iônica elevada levou ao desenvolvimento de baterias com eletrólitos do tipo cloreto de 1-butilpiridínio / $\text{AlCl}_3$ <sup>21</sup>. Nesta etapa, os LI ainda apresentavam limitações, pois os cátions alquilpiridínio são suscetíveis à redução química e eletroquímica, enquanto os LI

formados por misturas utilizando  $\text{AlCl}_3$  são muito instáveis à água, sofrendo hidrólise mesmo em contato com a umidade do ar. Com a introdução dos cátions alquilimidazólio e de ânions não coordenantes e resistentes à hidrólise por Wilkes e Zawarotko<sup>22</sup>, o número de combinações possíveis entre os cátions e ânions formadores de LI aumentou significativamente e gerou a potencialidade do estudo sistemático dos LI de forma a permitir um ajuste fino entre as propriedades físico-químicas às diversas possíveis aplicações.

Dentre as propriedades dependentes dos íons formadores dos LI está a solubilidade em água. Uma mudança aparentemente pequena pode alterar drasticamente a solubilidade em água de um LI. Por exemplo, o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio,  $[\text{bmIm}]\text{PF}_6$ , é imiscível em água, enquanto o tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio,  $[\text{bmIm}]\text{BF}_4$ , é miscível em água à temperatura ambiente<sup>23</sup> e, resfriando-se a mistura, ocorre separação dos componentes da solução em uma fase rica em LI e outra, rica em água. Seddom<sup>24</sup> e colaboradores evidenciaram algumas linhas gerais na solubilidade dos LI em água: haletos, etanoatos, nitratos e trifluoroacetatos são totalmente miscíveis em água (hidrofilicos), sais com  $[\text{PF}_6]^-$  e o bis-trifluorsulfonil amideto,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ , são imiscíveis (hidrofóbicos) e sais com  $[\text{BF}_4]^-$  e o trifluormetano sulfonato (triflato),  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ , podem ser totalmente miscíveis ou imiscíveis dependendo dos substituintes do cátion. As propriedades físico-químicas são fortemente determinadas pela porcentagem de água contaminante o que implica na necessidade de procedimentos criteriosos de secagem e manipulação em atmosfera seca, os quais nem sempre são rigorosamente seguidos nos estudos da literatura. A avaliação da eficiência dos vários procedimentos de secagem, a medida do conteúdo de água residual em um conjunto de líquidos iônicos e a magnitude das variações nas

propriedades físico-químicas foram avaliados em um estudo sistemático conduzido no grupo de Rogers<sup>25</sup>.

O comportamento do ponto de fusão dos LI cujos cátions são derivados do 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio ilustra a complexa dualidade iônico-molecular dos LI. Na figura 2, retirada da referência<sup>26</sup>, estão coletadas as temperaturas de liquefação para vários LI formados por diferentes ânions e pelo cátion 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio, onde *n* é o número de átomos de carbono da cadeia alquílica ligada ao nitrogênio do anel imidazólio. Observa-se que o aumento inicial do número de átomos de carbono na cadeia lateral, diminui a temperatura de liquefação do LI até atingir um mínimo em *n* igual a 6 e, a partir daí, a tendência se inverte, aumentando a temperatura de liquefação com o aumento de *n*. O que ocorre para valores de  $n < 6$  é o enfraquecimento das forças atrativas pela diminuição da razão carga/massa do cátion e com isso o ponto de liquefação diminui. A tendência oposta é observada na medida em que aumenta o comprimento da cadeia alquílica, muito semelhante ao que ocorre nas séries homólogas de hidrocarbonetos, pois aumentando a massa do cátion, aumenta o ponto de liquefação. Essas duas tendências se cruzam formando um mínimo em *n* igual a 6. As interações do tipo van der Waals entre as cadeias carbônicas longas contribuem para o ordenamento local de separação em dois micro-domínios: em um deles predominam as cadeias alquílicas hidrofóbicas e, em outro, as regiões iônicas carregadas. Contudo, as diferenças do comportamento em relação às séries homólogas em hidrocarbonetos simples ainda são observadas com o aumento da participação das interações van der Waals em cátions alquilimidazólio com 12 átomos de carbono, sistemas nos quais se formam mesófases lamelares e surge a denominação de cristais líquidos iônicos<sup>27</sup>.



**Figura 1.2** - Variação no ponto de liquefação com o comprimento da cadeia alquílica para líquidos iônicos contendo o cátion 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio e diferentes ânions: cloreto (círculos), brometo (quadrados), hexafluorofosfato (triângulo apontando para cima), triflato (triângulo apontando para baixo) e tetrafluorborato (losango).

Os líquidos iônicos podem ser miscíveis ou não em solventes orgânicos, gerando possibilidades para estudo de processos catalíticos ou separações. Alguns desses materiais são imiscíveis em água, o que os torna potencialmente aplicáveis em extrações de produtos não voláteis. Solutos voláteis termicamente estáveis podem ser removidos dos líquidos iônicos por destilação, dada a pressão de vapor baixa dos líquidos iônicos.

Os primeiros experimentos de difração de nêutrons<sup>28</sup> realizados no LI hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, [bmIm]PF<sub>6</sub>, indicam que a dinâmica desses sistemas é caracterizada por uma componente rápida, localizada na região de

sub-picosegundos e uma componente muito lenta que se estende em escala nanosegundos.

Uma questão fundamental que concerne os LI, portanto, é o porquê esses sistemas são líquidos à temperatura ambiente, apesar de serem formados por íons de alta massa. Muitos esforços são dedicados à busca desta resposta desde trabalhos de QSAR<sup>29</sup>, para levantar padrões em dados empíricos que correlacionam a estrutura química aos pontos de fusão, até trabalhos mais aprofundados na termodinâmica desses compostos. Em linhas gerais, os dados termodinâmicos como a energia potencial de rede cristalina<sup>30</sup> fornecem informações sobre a estabilidade dos sólidos de compostos similares aos formadores de diversos LI e algumas informações são bem consistentes, corroborando o estado líquido pela instabilidade do respectivo sólido cristalino.

## 1.2 ESPECTROSCOPIA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS IÔNICOS

A família de cátions muito freqüente em estudos de dinâmica molecular é a dos derivados do 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio, desde o primeiro trabalho de simulação desses sistemas pelo grupo de Lynden-Bell<sup>31</sup>, que investigou o cloreto de 1,3-dimetilimidazólio. Nos trabalhos subseqüentes, encontram-se simulações de líquidos iônicos objetivando o teste e a validação de parâmetros para os potenciais de interação, pela comparação com dados experimentais como densidade, coeficientes de difusão, espectros de espalhamento de nêutrons e difração de raios X. Dessa época, cita-se o trabalho de Stassen<sup>32</sup>, que utilizou um modelo poliatômico flexível, com todos os átomos explícitos na simulação dos líquidos iônicos formados pelo cátion [bmIm]<sup>+</sup> e pelos ânions AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> e BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, utilizando a parametrização do campo de forças AMBER<sup>33</sup> e

o trabalho de Berne<sup>34</sup> com parâmetros do OPLS/AA. Nesse trabalho, Stassen e colaboradores observaram o aumento da entalpia de vaporização com a substituição do ânion  $\text{AlCl}_4^-$  por um ânion menor, o  $\text{BF}_4^-$ , e mantendo o mesmo cátion  $[\text{bmIm}]^+$ . Com essa troca, os cátions  $[\text{bmIm}]^+$  se aproximaram, o que levou ao aumento da participação das interações do tipo van der Waals, sobretudo pelas interações entre as cadeias alquílicas substituintes do anel imidazólio. Também foram calculados os coeficientes de difusão,  $D$ , pelo deslocamento médio quadrático dos íons:

$$D = \frac{1}{6T} \langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \rangle. \quad 1.2$$

Ainda nesse trabalho de Stassen e colaboradores, considerou-se que o regime linear foi obtido depois de 5 ps com uma suposta concordância com o coeficiente de difusão experimental ( $D_{MD} = 8,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $D_{RMN} = 9,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Observou-se que, para esses LIs, o coeficiente de difusão diminui com a substituição do ânion por um menor e com o aumento da cadeia alquílica substituinte do cátion imidazólio. Neste trabalho, foram reportadas as dificuldades na interpretação das funções de distribuição radial de pares nos IL. Contudo, foram encontradas diferenças na estrutura da primeira camada de vizinhos do cátion com a substituição do ânion. Contudo, tem sido apontado<sup>35</sup> em um estudo utilizando o sistema  $[\text{bmIm}]\text{BF}_4$ , que algumas propriedades de transporte calculadas utilizando técnicas clássicas de simulação computacional são subestimadas pela ausência de modelos polarizáveis nesses sistemas, entre estas propriedades, destaca-se o coeficiente de difusão. Em trabalhos como o do grupo de Watanabe<sup>36</sup>, observa-se o interesse em sistematizar uma investigação a uma família de LIs. Por exemplo, a influência do tipo de íons formadores dos líquidos iônicos na difusão desses sistemas. Os coeficientes de difusão dos cátions e dos ânions em sistemas como  $[\text{emIm}]\text{BF}_4$ , a difusão do cátion é muito semelhante à difusão do ânion.

A dinâmica lenta e altamente correlacionada característica dos líquidos iônicos se reflete no ambiente por eles oferecido a um soluto. Uma técnica bastante utilizada para investigações desse ambiente é a dissolução de moléculas com grupos cromofóricos adequados para sensibilização em espectroscopias pulsadas, como a cumarina 137, que atuam como sondas dessa dinâmica complexa. A dinâmica de solvatação em líquidos iônicos é caracterizada por ser: (i) mais lenta que os solventes moleculares, (ii) as funções temporais de resposta têm normalmente o perfil de duplo exponencial ou exponencial “*stretched*” e (iii) o tempo necessário para a equilibração do solvente é consideravelmente maior nos líquidos iônicos que na maioria dos solventes polares, nos quais a relaxação se dá entre 0,1 a 10 ps. Estudos de solvatação de moléculas diatômicas<sup>37</sup> em LI revelaram alguns detalhes do processo de relaxação estrutural, onde podemos notar dois sub-processos que ocorrem em escalas de tempo distintas: (i) um mecanismo rápido, em escala de subpicosegundos, associado à translação do ânion e (ii) outro processo lento, se estendendo por dezenas de nanosegundos, associado à difusão do cátion e do ânion.

A busca de informações sobre a estrutura desses sistemas por simulação também utilizou a dinâmica molecular *ab initio* do líquido iônico cloreto de 1,3 dimetilimidazólio<sup>38</sup>, com a motivação de incluir fenômenos considerados importantes nas interações entre os íons e, normalmente, não incluídos na maioria das simulações de dinâmica molecular como, por exemplo, a polarização eletrônica e a transferência de carga. Na estrutura de primeiros vizinhos do cátion, encontra-se ânions em torno dos hidrogênios do anel. Observou-se também a dificuldade na interpretação das funções de distribuição radial de pares, após a devida comparação com dados experimentais obtidos por espalhamento de nêutrons. Constatou-se que esse LI tem uma estrutura correlacionada com o respectivo sólido cristalino o que se deve, essencialmente, ao

ordenamento de cargas. A estrutura de primeiros vizinhos em torno do cátion foi detalhadamente revelada com o auxílio de mapas de densidade e a comparação com o dado experimental de espalhamento de nêutrons.

O estudo computacional dos líquidos iônicos tem sido feito no LEM do IQ - USP e, nos primeiros trabalhos publicados, foi feita uma comparação sistemática da estrutura<sup>39</sup>, e dinâmica coletiva<sup>40</sup> dos LIs. Foram estudados os líquidos iônicos formados pelos ânions F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e PF<sub>6</sub><sup>-</sup> e os cátions derivados do 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio (1-metil-, 1-etil-, 1-butil e 1-octyl-) utilizando um modelo de átomos unidos. Observou-se que a estrutura da primeira esfera de solvatação dos cátions reflete a assimetria do cátion e que o aumento no tamanho da cadeia do cátion é responsável pelo aumento da ordem em alcance intermediário. A dinâmica *single particle*<sup>41</sup> revelou diferença na dinâmica dos líquidos iônicos associada, sobretudo, às diferenças nos pontos de fusão dos sistemas. Contrário à expectativa, o deslocamento dos cátions é maior que o deslocamento dos ânions.

Uma vez que a dinâmica dos LIs é relativamente lenta, trabalhos de alguns grupos se destacam pelo alto custo computacional de seus resultados como o trabalho de Weingärtner<sup>42</sup>.

A espectroscopia Raman induzida por efeito Kerr (OHD-RIKES, sigla derivada do inglês *optical heterodyne-detected Raman-induced Kerr-effect spectroscopy*) tem sido utilizada para o estudo dos espectros dos líquidos iônicos na região de frequências baixas, considera-se que essa técnica tem uma relação sinal ruído melhor que a espectroscopia Raman com excitação linear, porém essa técnica registra o dado no tempo, ou seja, a relaxação temporal da perturbação induzida pela excitação da amostra com um pulso laser. Essa relaxação é modulada pela polarizabilidade e, para a obtenção do dado no domínio de frequências, faz-se uma transformada de Fourier. Com o dado

no tempo, obtemos informações sobre os processos de relaxação ativos nos líquidos iônicos e seus tempos de relaxação característicos. Por exemplo, Castner e colaboradores<sup>43</sup>, investigando uma família de LI com cátion derivado do pirrolidínio, encontraram um processo de relaxação ajustável com um triplo exponencial, uma componente de relaxação rápida com tempos de relaxação entre 2 e 20 ps e um processo mais lento que concorda com o coeficiente reorientacional dado pelo modelo Stokes-Debye-Einstein. A complexidade dos espectros Kerr na região de frequências baixas dos líquidos iônicos é discutida no trabalho de Girault<sup>44</sup> e colaboradores, que compara os espectros de vários líquidos iônicos e investiga as mudanças nas componentes na região de frequências baixas decorrentes da substituição dos íons. Contudo, o número de componentes teóricas utilizadas para os melhores ajustes para cada uma das componentes propostas neste trabalho gerou questionamentos por Quitevis<sup>45</sup>, que se baseou no comportamento com a temperatura de uma nova proposta para as componentes na região de frequências baixas dos espectros Kerr no domínio de frequências. As diferenças entre o espalhamento Raman depolarizado e a espectroscopia Raman induzida por efeito Kerr<sup>46</sup> e, usualmente, os espectros na região em frequências baixas medidos pelas duas técnicas têm uma boa concordância.

Quitevis<sup>47</sup> e colaboradores investigaram a influência do tamanho da cadeia nos espectros Raman induzidos por efeito Kerr dos líquidos iônicos derivados do cátion bis((trifluorometil)sulfonyl)imidato de 1-alkil-3-metilimidazólio com a cadeia alquílica com 2 até 9 carbonos. Os dados no tempo mostram tendências de comportamento onde LI com cátions com cadeias menores mostram uma coerência maior de uma componente oscilatória em relação aos LI com cadeias maiores. Os melhores ajustes utilizando duas componentes teóricas aos espectros no domínio de frequências também mostra comportamentos complexos com o aumento da cadeia alquílica.

Em um outro trabalho do grupo de Quitevis e colaboradores, foi utilizada a OHD-RIKES para o estudo da região de frequências baixas do líquido iônico bis(trifluormetanosulfonil)amideto de 1-pentil-3-metilimidazólio. Neste trabalho, foi notificado que a relaxação do sinal Kerr não vai a zero no intervalo de tempo registrado no experimento, indicando a presença de um mecanismo reorientacional muito lento. Foram estudadas duas componentes na região abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$  e o estudo do comportamento térmico destas duas principais componentes indicou a complexidade dinâmica, uma vez que as larguras a meia altura mostram tendências opostas de comportamento com a temperatura, i.e., com o aquecimento do material, a banda em menor número de onda se desloca de  $14,5\text{ cm}^{-1}$  para  $10,6\text{ cm}^{-1}$  e fica mais fina enquanto a banda em maior número de onda se desloca de  $82,7\text{ cm}^{-1}$  para  $63,9\text{ cm}^{-1}$  com o aumento na largura.

## 2 MÉTODOS

### 2.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS PELO MÉTODO DE DINÂMICA MOLECULAR

Conforme mencionado no primeiro capítulo, o método da simulação computacional por dinâmica molecular de líquidos consiste em resolver as equações clássicas de movimento de Newton para um conjunto de  $N$  partículas que compõem um sistema, em instantes consecutivos de tempo, de modo a determinar a evolução temporal do conjunto de posições  $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  e momentos  $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$ . A resolução das equações clássicas da mecânica Newtoniana requer a proposição de um potencial de interação,  $V(r_N)$ , que é dado pela série:

$$V(r_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} V_2(r_{ij}) + \sum_{1 \leq i < j < k \leq N} V_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) + \dots \quad 2.1$$

Onde  $r_{ij}$  é a distância entre a partícula  $i$  e  $j$ .

Usualmente, assume-se que o potencial total seja uma soma de interações entre pares de partículas, ou seja, considera-se apenas o primeiro termo da série na equação 2.1. As conseqüências dessa aproximação são discutidas na literatura e usualmente não são válidas para sistemas como metais líquidos<sup>48</sup>.

As várias contribuições ao potencial total são classificadas em função de sua natureza e do alcance em que são efetivas. As interações de alcance longo (*long range*) são contribuições predominantemente eletrostáticas, importantes em sistemas iônicos e são modeladas, normalmente, segundo a equação de Coulomb:

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad 2.2$$

Onde  $r_{ij}$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas dos sítios atômicos  $i$  e  $j$ , as quais são, normalmente, consideradas pontuais, de valor fixo e centradas nas posições dos núcleos dos átomos.

Nos modelos teóricos para potenciais de interação de alcance curto (*short range*) estão inseridas as interações atrativas devidas às forças de dispersão de London e às interações repulsivas, como a superposição não ligante de orbitais eletrônicos. Uma das propostas para modelar as interações de alcance curto é o potencial Lennard-Jones<sup>49</sup>, com uma componente repulsiva  $(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12}$  e uma componente atrativa  $-(\sigma_{ij}/r_{ij})^6$ :

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad 2.3$$

onde  $\epsilon_{ij}$  dá a profundidade do poço potencial e  $\sigma_{ij}$  são parâmetros da ordem das distâncias interatômicas envolvidas nas interações. O  $V_{ij}^{LJ}(r_{ij})$  tende ao infinito devido à repulsão entre os núcleos de  $i$  e  $j$ , em valores pequenos de  $r_{ij}$ , por outro lado, quando  $r_{ij}$  é muito maior que a distância de equilíbrio, o potencial Lennard-Jonnes tende a zero.

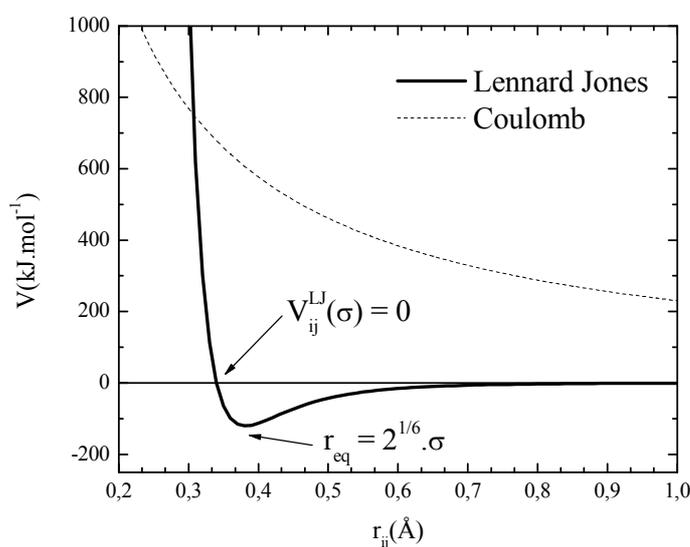
Outro modelo para potencial de alcance curto utilizado em simulações de sais fundidos é o Born-Mayer,

$$V_{ij}^{BM}(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-\alpha_{ij}r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8} \quad 2.4$$

$B_{ij} \exp(-\alpha_{ij}r_{ij})$  representa as repulsões devidas ao princípio de exclusão de Pauli, resultante da interação de funções de onda das camadas eletrônicas fechadas de íons vizinhos e é o principal fator de oposição ao termo Coulômbico e determina os parâmetros de equilíbrio de rede para um sólido iônico,  $\alpha_{ij}$  define a forma das funções de onda iônicas e a taxa de queda da repulsão com a distância,  $B_{ij}$  controla a amplitude

da repulsão em uma dada distância e é dada pelo raio iônico. Os termos  $-\sum_{n=6,8,\dots} \frac{C_{ij}}{r_{ij}^n}$

correspondem às interações de dispersão entre os íons, esses termos são sempre atrativos e são devidos às perturbações nas nuvens eletrônicas de um íon pela nuvem eletrônica do vizinho. O termo  $C_6$  é devido à interação dipolo induzida por dipolo, que veremos em detalhes nas próximas seções, e o termo  $C_8$ , à interação dipolo induzida por quadrupolo.



**Figura 2.1** Gráficos correspondentes aos termos de potencial Lennard-Jones (linha contínua grossa) e Coulomb (linha pontilhada fina). Em destaque no gráfico, observa-se a distância de equilíbrio ( $r_{eq} = 2^{1/6} \sigma$ ) e a distância para energia potencial igual a zero.

Pela derivada das equações 2.3 e 2.4 são obtidas as forças resultantes sobre cada uma das partículas,  $F_i = -\nabla V_i$ . Conforme mostrado na Figura 2.1, a contribuição ao potencial dada por essas componentes tende rapidamente a zero quando comparadas, por exemplo, à interação de Coulomb, por isso, adota-se um raio de corte, a partir do qual as essas interações não são calculadas.

Usualmente, as  $N$  partículas são mantidas em uma caixa cúbica cujas dimensões procuram reproduzir a densidade macroscópica do sistema e, convém esclarecer que as faces desta caixa cúbica não delimitam uma barreira para as partículas em seu interior. Para eliminar os efeitos de borda, são aplicadas condições de contorno onde se assume a periodicidade do sistema, ou seja, uma partícula que sai de alguma face da caixa é imediatamente compensada por uma partícula semelhante na posição equivalente, que entra pela face diametralmente oposta.

Para sistemas poliatômicos como os cátions 1- $n$ -alquil-3-metilimidazólio, para os quais são apresentados no Capítulo 6 resultados de simulação computacional de dinâmica molecular, é conveniente utilizar modelos adequados para flexibilidade da espécie, ou seja, o potencial total considera as contribuições intramoleculares,  $V_{intra}$ . Os elementos do  $V_{intra}$  são modelados de acordo com a hipótese harmônica. Os três termos no lado direito da equação 2.5 correspondem, respectivamente, ao estiramento das ligações químicas,  $r$ , ao dobramento dos ângulos,  $\theta$ , e as torções nos diedros,  $\psi$ .

$$V_{intra} = \sum_{\text{ligações}} k_b (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{ângulos}} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{ligações}} k_\psi [1 + \cos(n\psi - \delta)]^2 \quad 2.5$$

onde  $k_b$  é a constante de força do estiramento da ligação química,  $r_{eq}$ , é o comprimento da ligação química no equilíbrio,  $k_\theta$  é a constante de força do dobramento do angulo  $\theta$  definido por duas ligações químicas e  $k_\psi$  é a constante de força da torção do diedro.

## 2.2 MODELOS POLARIZÁVEIS COM CARGA FLUTUANTE

### 2.2.1 O MÉTODO DA EQUALIZAÇÃO DAS ELETRONEGATIVIDADES

Segundo o princípio da equalização das eletronegatividades, formulado por Sanderson<sup>50</sup> na década de 50, as cargas atômicas resultantes da ligação química entre átomos diferentes são aquelas para as quais as eletronegatividades dos átomos ligados são iguais. A teoria do funcional da densidade (DFT), formulada por Hohenberg e Kohn<sup>51</sup>, é a base para o método da equalização das eletronegatividades, EEM, pois a equalização das eletronegatividades é uma consequência da minimização do funcional da energia. Apesar desta base teórica computacionalmente cara, o EEM permite o cálculo das cargas atômicas parciais em sistemas poliatômicos através de equações matriciais parametrizadas, sem a aplicação direta da metodologia computacional desenvolvida por Kohn e Sham<sup>52</sup>.

A eletronegatividade de um sítio atômico é dependente de sua carga e das eletronegatividades das vizinhanças. Parr<sup>6</sup> mostrou que a eletronegatividade de Mülliken ( $\chi_{i\alpha}$ ) de um átomo  $\alpha$  da molécula  $i$  é o negativo do potencial químico ( $\mu_{i\alpha}$ ) do gás de elétrons em volta desse núcleo:

$$\mu_{i\alpha} = \frac{\partial U}{\partial N_e} = -\chi_{i\alpha} = -e \frac{\partial U}{\partial q_{i\alpha}}, \quad 2.6$$

onde  $U$  é a energia eletrônica do estado fundamental,  $N_e$  é o número de elétrons no átomo (tratadas como variáveis contínuas),  $q_{i\alpha}$  é a carga no átomo  $\alpha$  da molécula  $i$ , e  $e$  é a carga elementar. Em um sistema poliatômico, o gás de elétrons se equilibra com as posições instantâneas dos núcleos, de forma que o seu potencial químico será igual em todos os sítios atômicos, por isso o EEM também é chamado método da equalização do potencial químico. Nessa visão, os elétrons se moverão entre os átomos de regiões com

pequena eletronegatividade (alto potencial químico) para regiões com alta eletronegatividade (baixo potencial químico).

Em um átomo  $\alpha$  da molécula  $i$ , a energia necessária para criar uma carga parcial,  $q_{i\alpha}$ , pode ser expandida até a segunda ordem da seguinte forma:

$$E(q_{i\alpha}) = E_{i\alpha}(0) + \chi_{\alpha}^0 q_{i\alpha} + \frac{1}{2} J_{\alpha\alpha}^0 q_{i\alpha}^2, \quad 2.7$$

onde  $\chi_{\alpha}^0$  e  $J_{\alpha\alpha}^0$  são, respectivamente, os parâmetros do EEM conhecidos como eletronegatividade de Mülliken e dureza. Esses parâmetros são dependentes do tipo de átomo e do seu ambiente químico (número de ligações químicas, estado de oxidação).

A energia eletrostática de um sistema com  $N_{molec}$  moléculas, cada uma com  $N_{atom}$  átomos, é dada como uma expansão em série de cargas:

$$U(\{\mathbf{r}^N, \mathbf{q}^N\}) = \sum_{i=1}^{N_{molec}} \sum_{\alpha=1}^{N_{atom}} \left[ E_{\alpha}(0) + \chi_{\alpha}^0 q_{\alpha} + \frac{1}{2} J_{\alpha\alpha}^0 q_{\alpha}^2 \right] + \sum_{i\alpha < j\beta} J_{\alpha\beta}(r_{i\alpha j\beta}) q_{i\alpha} q_{j\beta} \quad 2.8$$

onde  $E_{\alpha}(0)$  é a energia de estado fundamental do átomo  $\alpha$ ,  $r_{i\alpha j\beta}$  é a distância e  $J_{\alpha\beta}(r_{i\alpha j\beta})$  é a interação de Coulomb.

Impor à dinâmica das cargas o princípio da equalização das eletronegatividades equivale a minimizar a energia eletrostática, tendo como condição de contorno a carga global da espécie. Uma vez que o potencial é quadrático com as cargas, a minimização da energia vai levar a um conjunto de equações lineares acopladas para a carga. Portanto, derivando a equação 2.8 em relação à carga do átomo  $\alpha$  da molécula  $i$ , temos a eletronegatividade instantânea:

$$\chi_{i\alpha} = \chi_{\alpha}^0 + J_{\alpha\alpha}^0 q_{i\alpha} + \sum_{\alpha \neq \beta} J_{\alpha\beta}(r_{i\alpha j\beta}) q_{i\beta} + \sum_{j \neq i} \sum_{\beta} J_{\alpha\beta}(r_{i\alpha j\beta}) q_{j\beta} \quad 2.9$$

A soma das cargas atômicas parciais é sempre vinculada à neutralidade ou a sua carga total da espécie,  $q$ . Assim, nesta versão do modelo, não ocorre transferência de carga intermolecular.

$$\sum_{\alpha=1}^{N_{atom}} q_{i\alpha} = q \quad 2.10$$

O conjunto de equações lineares acopladas para a carga é usualmente expresso como uma equação matricial:

$$\mathbf{JQ} = \chi \quad 2.11$$

onde  $\mathbf{Q}$  é uma matriz coluna contendo as cargas de uma espécie,  $q_{i\alpha}$ , e os elementos das matrizes  $\chi$  e  $\mathbf{J}$  são:

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha} &= 0 \text{ e } \mathbf{J}_{\alpha\beta} = 1, \text{ se } \alpha = 1 \\ \chi_{\alpha} &= (\chi_1^0 - \chi_{\alpha}^0) \text{ e } \mathbf{J}_{\alpha\beta} = (J_{\alpha\beta}^0 - J_{1\beta}^0), \text{ se } \alpha \neq 1 \end{aligned} \quad 2.12$$

## 2.2.2 MAQUINÁRIO EEM EM PROGRAMAS DE DINÂMICA MOLECULAR

No trabalho de Berne e colaboradores<sup>53</sup>, o EEM foi combinado com o método da Lagrangeana estendida para o cálculo das cargas atômicas parciais ao longo da simulação de dinâmica molecular. As cargas atômicas parciais são tratadas como variáveis independentes vinculadas à carga global da espécie utilizando, para isso, o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. O Lagrangeano é escrito da seguinte forma.

$$L_1 = \sum_{i=1}^{N_{molec}} \sum_{\alpha=1}^{N_{atom}} \frac{1}{2} m_{\alpha} \dot{r}_{i\alpha}^2 + \sum_{i=1}^{N_{molec}} \sum_{\alpha=1}^{N_{atom}} \frac{1}{2} m_q \dot{q}_{i\alpha}^2 - U[\{\mathbf{r}^N, \mathbf{q}^N\}] - \lambda \sum_{i=1}^{N_{molec}} \sum_{\alpha=1}^{N_{atom}} q_{i\alpha} \quad 2.13$$

onde  $m_{\alpha}$  é a massa do átomo  $\alpha$ ,  $m_q$  é a massa fictícia da carga e  $\lambda$  é o multiplicador de Lagrange. Os graus de liberdade nucleares evoluem de acordo com a equação de Newton

$$m_{\alpha} \ddot{r}_{i\alpha} = - \frac{\partial U[\{\mathbf{r}^N, \mathbf{q}^N\}]}{\partial r_{i\alpha}} \quad 2.14$$

o conjunto de cargas evolui no tempo de acordo com

$$m_q \ddot{q}_{i\alpha} = -\frac{\partial U[\{\mathbf{r}^N, \mathbf{q}^N\}]}{\partial q_{i\alpha}} - \lambda_i = -\chi_{i\alpha} - \lambda_i \quad 2.15$$

onde  $\lambda$  é o multiplicador de Lagrange para o vínculo da carga global do sistema.

Substituindo a equação de movimento para as cargas na equação acima, encontra-se

$$\lambda = -\frac{1}{N_{atom}} \sum_{\alpha=1}^{N_{atom}} \chi_{i\alpha} \quad 2.16$$

onde  $\lambda$  é igual ao negativo da eletronegatividade média de uma espécie  $i$ . Substituindo a expressão acima na equação de movimento para as cargas,

$$m_q \ddot{q}_{i\alpha} = -\frac{1}{N_{atom}} \sum_{\beta=1}^{N_{atom}} (\chi_{i\alpha} - \chi_{i\beta}) \quad 2.17$$

Dessa forma, a força em uma carga é a diferença entre as eletronegatividades média e a instantânea. Se a eletronegatividade instantânea é menor que a média, a força atua para aumentar a carga até que as eletronegatividades sejam iguais. As massas fictícias associadas às cargas são pequenas o suficiente para que elas respondam instantaneamente aos movimentos nucleares, concordando com os fundamentos da aproximação Born-Oppenheimer.

### 2.2.3 CÁLCULO DA POLARIZABILIDADE PELO EEM

O momento de dipolo ( $\boldsymbol{\mu}$ ) é dado por  $\boldsymbol{\mu} = \sum_{\alpha=1}^{N_{átomos}} q_{i\alpha} \mathbf{r}_{i\alpha}$ . A componente  $\gamma$  do dipolo

é relacionada à matriz dureza,  $\mathbf{J}$ , e à eletronegatividade pela equação  $\mu_\gamma = \mathbf{r}_\gamma^t \mathbf{J}^{-1} \Delta\chi$

onde  $\mathbf{r}_\gamma = (r_{\gamma 1}, r_{\gamma 2}, \dots, r_{\gamma M})$ , sendo  $r_{\gamma i}$  a  $\gamma$ -ésima coordenada cartesiana para o átomo  $i$  e

$\Delta\chi = (0, \chi_1^0 - \chi_2^0, \dots, \chi_1^0 - \chi_M^0)$ . Para o cálculo dos elementos do tensor polarizabilidade

em função dos elementos da matriz  $\mathbf{J}$ , aplica-se um campo externo  $\varepsilon$  na direção  $\gamma$ ,

$-\varepsilon \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{átomos}}} q_{i\alpha} r_{\gamma i}$  e são calculados os novos valores para a energia total do sistema.

Equalizando as eletronegatividades e impondo as condições de contorno para a carga total da espécie, as novas cargas seguem a equação:

$$\mathbf{J}(\mathbf{Q} + \delta\mathbf{Q}) = \Delta\chi + \varepsilon\Delta\mathbf{r}_{\gamma} \quad 2.18$$

$\mathbf{Q}$  é matriz que contém as cargas do sistema no vácuo,  $\delta\mathbf{Q}$  são as cargas atômicas induzidas pelo campo e  $\Delta\mathbf{r}_{\gamma} = (0, r_{\gamma 2} - r_{\gamma 1}, \dots, r_{\gamma M} - r_{\gamma 1})$ . Resolvendo a equação para os valores de  $\delta\mathbf{Q}$  pode-se calcular o dipolo induzido na direção  $\beta$  devido ao campo aplicado na direção  $\gamma$ .

$$\mu_{\beta} = \sum_{i=1}^M \delta Q_i r_{\beta i} = \varepsilon \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M [\mathbf{J}^{-1}]_{ij} r_{\beta i} \Delta r_{\gamma j} \quad 2.19$$

Dessa forma, o elemento do tensor polarizabilidade é dado pela seguinte equação matricial:

$$\alpha_{\gamma\beta} = \mathbf{r}_{\beta} \mathbf{J}^{-1} \Delta\mathbf{r}_{\gamma} \quad 2.20$$

Segundo a equação 2.20, quando maior a dureza associada às cargas do sistema, menor a sua polarizabilidade.

### 2.3 O MODELO DIPOLO INDUZIDO POR DIPOLO

O espectro Raman está entre as técnicas experimentais mais eficientes e de baixo custo (comparados aos espalhamentos de nêutrons<sup>54</sup> e espectroscopias no infravermelho longínquo<sup>55</sup>) para investigar a dinâmica reorientacional e translacional de líquidos. A escala de tempo envolvida nos experimentos de espalhamento Raman a torna uma técnica cujos resultados são comparáveis com resultados obtidos por estudos de relaxação dielétrica e ressonância magnética nuclear, RMN<sup>56</sup>. Atualmente, as técnicas

experimentais fazem medidas não só no domínio das frequências, mas também no domínio do tempo como, por exemplo, o chamado espectro Raman induzido por efeito Kerr<sup>57, 58, 59</sup> que está relacionado à espectroscopia de espalhamento Raman, pois também é modulado pela flutuação da polarizabilidade.

Uma explicação para o espectro Raman de líquidos na região de frequências baixas foi publicada em 1928 por Raman e Krishan<sup>60</sup>, que atribuíram o espalhamento a rotações impedidas de moléculas anisotrópicas. Esse mecanismo de espalhamento produz um pico central Lorentziano cuja largura é o inverso do tempo de relaxação  $\tau_r$ . Em fluidos típicos,  $\tau_r \sim 10^{-11} - 10^{-12}$  seg, a largura da cauda Rayleigh é  $\sim 0.5 - 5 \text{ cm}^{-1}$ . Em 1968, Levine e Birnbaum<sup>61</sup> mostraram que as colisões binárias são importantes para a modulação da polarizabilidade. Esse mecanismo explica espectros de amostras gasosas, porém não é tão bem sucedido para líquidos.

Considerando um gás de moléculas cujo tensor polarizabilidade seja isotrópico, o espectro Raman dessa amostra será totalmente polarizado. Em uma amostra deste mesmo material no estado líquido, as interações entre as partículas produzem um espectro despolarizado que estava ausente em fase gasosa. Esse fenômeno denota que em fase condensada, as interações intermoleculares são responsáveis pelo espectro Raman depolarizado induzido por colisão, ou seja, as colisões experimentadas pela espécie no líquido são responsáveis pela variação da polarizabilidade em relação ao respectivo valor em fase gasosa. O interesse em elucidar a origem do espalhamento de luz induzido por interação aumentou com a observação inusitada de uma componente larga no espectro Raman despolarizado no espectro de espalhamento de gases monoatômicos, sistemas isotrópicos, por McTague e Birnbaum<sup>62</sup> em 1968. Thibeau, Oskengorn e Vodar<sup>63</sup>, no mesmo ano, discutiram um tipo de espalhamento induzido por colisão em gases devido a um mecanismo chamado dipolo induzido por dipolo (*dipole-*

*induced-dipole*, DID). Neste mecanismo, o campo incidente induz um dipolo oscilante em uma molécula, e o campo deste dipolo polariza uma segunda molécula que irradia a luz espalhada.

A polarizabilidade responsável pelo espectro Raman despolarizado,  $\Pi_{\alpha\beta}^{Total}(r, t)$ , pode ser escrita como a soma de duas componentes:

$$\Pi_{\alpha\beta}^{Total}(r, t) = \Pi_{\alpha\beta}^{Perm}(\Omega, t) + \Pi_{\alpha\beta}^{DID}(r, t) \quad 2.21$$

onde  $\Pi_{\alpha\beta}^{Perm}(\Omega, t)$  é o termo reorientacional ou permanente (Perm) que depende da orientação da espécie e é dado pela seguinte expressão

$$\Pi_{\alpha\beta}^{Perm}(\Omega, t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i(\Omega, t) \quad 2.22$$

e  $\Pi_{\alpha\beta}^{DID}(r, t)$  é o termo induzido por interação, onde o mais importante é o dipolo induzido por dipolo (*dipole-induced dipole*), DID.

O espectro Raman é causado pelas flutuações na polarizabilidade coletiva do sistema,  $\Pi^{Total}(\mathbf{r}, t)$ . Os principais mecanismos que atuam na flutuação da  $\Pi^{Total}(\mathbf{r}, t)$  em líquidos são: a componente reorientacional,  $\Pi_{\alpha\beta}^{Perm}(\Omega, t)$ , também chamada polarizabilidade permanente, ou molecular, e a componente induzida por interação (*dipole induced dipole*, DID),  $\Pi^{DID}(\mathbf{r}, t)$ . A polarizabilidade coletiva permanente ou reorientacional,  $\Pi_{\alpha\beta}^{Perm}(\Omega, t)$ , é dada pela soma das polarizabilidades das espécies no sistema  $\sum_{i=1}^N \alpha_i$ , onde os elementos da somatória,  $\alpha_i$ , apresentam uma dependência com a orientação e com as variações dos comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedrais da espécie  $i$ .

A aproximação usual em considerar o potencial de interação entre as moléculas uma soma de interações entre pares de partículas, também é feita para o cálculo da

polarizabilidade induzida por interação. Desta forma, para cada par de partículas interagentes, há um termo relativo à polarizabilidade. A soma de todas as polarizabilidades originadas pelas interações entre pares de partículas resulta na contribuição do mecanismo DID à polarizabilidade total. O tensor polarizabilidade efetivo para cada molécula em um sistema é calculado pelo modelo DID da seguinte forma:

$$\alpha_p = \alpha_p^{(0)} + \alpha_p^{(0)} \sum_{\substack{q=1 \\ (q \neq p)}}^N T_{pq} \alpha_q \quad 2.23$$

onde  $N$  é o número total de moléculas no sistema,  $\alpha_p^{(0)}$  é a polarizabilidade molecular no sistema não perturbado e  $T_{pq}$  é o tensor de interação entre as moléculas  $p$  e  $q$  expresso como:

$$\mathbf{T}_{pq}(r) = \nabla_p \nabla_q \frac{1}{r} = \frac{1}{r^3} \left( \frac{3r_p r_q}{r^2} - \delta_{pq} \right) \quad 2.24$$

Uma das principais vantagens da espectroscopia Raman em relação às demais espectroscopias vibracionais (particularmente em relação à absorção no infravermelho) é a separabilidade das componentes isotrópica e anisotrópica do tensor polarizabilidade as quais são registradas independentemente em função do arranjo na polarização da radiação colhida pelo detector. Muitas vezes a anisotropia do tensor polarizabilidade de uma espécie pode ser decorrente da planaridade da molécula; dessa forma algumas componentes dos espectros Raman depolarizados são devidas aos movimentos de rotação impedida (também chamados movimento de libração)<sup>64</sup>. Dessa forma, a separabilidade do tensor polarizabilidade é explorada experimentalmente através de medidas de polarização e as componentes isotrópica e anisotrópica do espectro Raman são definidas por:

$$I^{iso}(\omega) = I^{VV}(\omega) \quad 2.25$$

$$I^{aniso}(\omega) = I^{VV}(\omega) - \frac{4}{3}I^{VH}(\omega) \quad 2.26$$

A intensidade Raman é relacionada à transformada de Fourier da função de correlação temporal da polarizabilidade  $\langle \mathbf{\Pi}_{\alpha\beta}^{Total}(r,t) \cdot \mathbf{\Pi}_{\alpha\beta}^{Total}(r,0) \rangle$ . Subseqüentemente, o modelo DID foi utilizado de forma conjugada à simulação computacional de dinâmica molecular<sup>65</sup> e, em versões mais elaboradas do modelo, a polarizabilidade flutuante responsável pelo espalhamento induzido por colisão é resultado de quatro mecanismos diferentes. O termo DID e o segundo termo de curto alcance produzem o espalhamento totalmente despolarizado ( $\rho = 0.75$ ), enquanto os outros dois termos, os quais são importantes para materiais iônicos, podem produzir o espalhamento polarizado. Conseqüentemente, em fluidos de van der Waals, o espalhamento de luz é dominado pelo termo DID e é totalmente despolarizado ( $\rho = 0.75$ ). Em sais fundidos, contudo, os termos Coulômbicos são também importantes e podem levar a razões de despolarização menores que 0.75, por exemplo, NaCl cujo  $\rho = 0.15$ .

### 3 ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LÍQUIDOS IÔNICOS

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os espectros Raman experimentais dos líquidos iônicos tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio, [emIm]BF<sub>4</sub>, e tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio, [bmIm]BF<sub>4</sub>, com ênfase no comportamento da região de frequências baixas em função da temperatura. Com esse propósito, fazemos inicialmente uma consideração geral sobre o processo de formação de vidros e a classificação fenomenológica de seus líquidos precursores. Do ponto de vista espectroscópico, são discutidas as correlações empíricas entre as componentes na região das frequências baixas nos espectros Raman e a estrutura e dinâmica do material (na seção 3.2). São discutidos também os fundamentos do modelo teórico proposto por Martin e Brenig<sup>66</sup> (na seção 3.3) para o pico Boson. Logo depois, são apresentados os detalhes dos experimentos (na seção 3.4), os resultados e as discussões (na seção 3.5) e as conclusões finais (seção 3.6).

#### 3.2 VITRIFICAÇÃO E ESPECTROSCOPIA RAMAN

Uma boa parte dos líquidos iônicos dificilmente cristaliza<sup>67</sup>, ou seja, ao resfriarmos gradualmente o líquido, observa-se a formação de um sólido amorfo na temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . O crescente número de trabalhos experimentais e teóricos sobre os líquidos iônicos consensualmente atribuem a estes sistemas uma dinâmica lenta e altamente correlacionada, o que lhes confirma um caráter de sistema predominantemente formador de vidros, mesmo em condições de resfriamento usuais.

A dificuldade na obtenção de cristais dos líquidos iônicos constitui uma dificuldade na purificação desses compostos ao nível espectroscópico, uma vez que, em muitas vezes, para a purificação de um material, recorre-se à cristalização.

Existem vidros das mais variadas composições desde fluidos de Lennard-Jones, líquidos moleculares simples como água<sup>68</sup> e etanol, líquidos iônicos, ligas metálicas e soluções de compostos orgânicos como açúcares e proteínas<sup>69</sup>. Na prática, qualquer líquido se resfriado de maneira rápida o suficiente para evitar a cristalização pode formar vidros, o que torna a construção “líquidos precursores de vidros” pleonástica. Atualmente, os líquidos formadores de vidro são classificados de acordo com o comportamento da viscosidade,  $\eta$ , em função da temperatura. Se a  $\eta$  mostra uma dependência do tipo Arrhenius, obedecendo a equação:

$$\eta = A \cdot \exp(E/RT), \quad 3.1$$

onde  $E$ ,  $A$  são parâmetros ajustáveis e  $T$  corresponde à temperatura absoluta, dizemos que o líquido é um formador de vidros forte<sup>70</sup>. Este é o caso das redes poliméricas vítreas de  $\text{SiO}_2$ , caracterizada pelo arranjo de tetraedros de  $\text{SiO}_4^{-2}$  conectados formando redes amorfas. A fragilidade de um líquido precursor de vidros é proporcional ao desvio do comportamento do tipo Arrhenius da viscosidade. Tais desvios são encontrados em sistemas com ligações interatômicas ou intermoleculares não direcionais (é o caso dos líquidos moleculares simples). Esta classificação, contudo, é essencialmente fenomenológica e os detalhes do verdadeiro mecanismo que leva ao aumento pronunciado da  $\eta$  no regime super-resfriado assim como os fatores que determinam o grau de fragilidade de um líquido formador de vidros, ainda não são plenamente conhecidos.

Nos espectros Raman em frequências baixas de líquidos,  $I(\omega)$ , observa-se o predomínio cauda Rayleigh, que é uma componente de espalhamento quase elástico centrada em zero, muito intensa em relação a todo o espectro Raman e apresenta largura a meia altura compreendida entre 10 e 15  $\text{cm}^{-1}$ . Em temperaturas altas, a cauda Rayleigh chega a encobrir as bandas devidas às interações moleculares. Essa componente do espectro Raman está relacionada à relaxação estrutural do sistema. Assim, nos líquidos onde a relaxação estrutural é relativamente rápida, a cauda Rayleigh é larga e predominante sobre o espectro Raman, nos sólidos cristalinos, onde a relaxação estrutural é consideravelmente mais lenta, a cauda Rayleigh é muito fina e, como as regras de seleção também são válidas para as vibrações coletivas, observa-se na região de frequências baixas, os chamados modos vibracionais de rede.

Dessa forma, cauda Rayleigh é uma fonte de informações sobre a relaxação estrutural do sistema. Porém, muitas vezes o interesse está nas componentes resultantes das interações moleculares encobertas pela cauda Rayleigh. Com a finalidade de estudar as componentes de interação, existe um procedimento de remoção da cauda Rayleigh, obtendo-se o chamado espectro Raman reduzido,  $R(\omega)$ . O procedimento para se obter o  $R(\omega)$  a partir do  $I(\omega)$  está fundamentado na teoria do balanço detalhado<sup>71</sup>. O  $R(\omega)$  é dado por:

$$R(\omega) = \omega \left[ 1 - \exp\left(\frac{h\omega c}{kT}\right) \right] I(\omega) \quad 3.2$$

Onde  $\omega$  é o número de onda em  $\text{cm}^{-1}$ ,  $c$  é a velocidade da luz,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $h$  é a constante de Planck e  $T$  é a temperatura absoluta. Dessa forma, as componentes espectrais devidas à interação no  $R(\omega)$  pode ser comparadas aos espectros de absorção no infravermelho longínquo ou à densidade vibracional de estados,  $DoS(\omega)$ .

Do ponto de vista espectroscópico, as componentes em frequências baixas apresentam tendências de comportamento em função da temperatura moduladas pela

dinâmica do sistema, que tornam a espectroscopia Raman uma técnica adequada para o estudo da transição vítrea e de outros tipos de fenômenos em fases condensadas. As componentes observadas nessa região, abaixo de  $250 \text{ cm}^{-1}$ , são largas, fortemente sobrepostas e apresentam uma componente chamada pico Boson, normalmente entre 10 e  $100 \text{ cm}^{-1}$ , também designada como componente induzida por desordem e é típica de vidros e líquidos super-resfriados, de origem e comportamento controverso e de amplo debate na literatura. Dessa forma, o espectro Raman em frequências baixas de materiais sólidos amorfos ou líquidos super-resfriados consiste em pelo menos duas contribuições que são ausentes no material cristalino: uma contribuição vibracional, chamada pico Boson e uma contribuição relaxacional, a qual domina a região em frequências baixas, obscurecendo o pico Boson em temperaturas altas.

Conforme mencionado, os mecanismos que originam o pico Boson em vidros e líquidos super-resfriados ainda constituem uma questão em aberto na literatura. Contudo, foi demonstrado em estudos criteriosos comparando os espectros Raman e os dados espalhamento de nêutrons para vidros de  $\text{SiO}_2$  que o pico Boson reflete o excesso da densidade de estados vibracionais,  $DoS(\omega)$ , observado em sólidos amorfos. De fato, é reconhecido que os vidros apresentam calor específico acima da previsão dos modelos Debye-Hückel. Além disso, tem-se algumas indicações que essas componentes em frequência baixa podem ser atribuídas a vibrações atômicas coletivas que compreendem cerca de 30 a 100 átomos. Em outras palavras, o pico Boson reflete uma ordem de alcance intermediário que é bastante distinta entre líquidos formadores de vidros fortes e fracos, essa afirmação concorda com o conjunto de observações empíricas nos espectros Raman em frequências baixas de diferentes tipos de vidros. Normalmente, nos espectros Raman dos vidros fortes o pico Boson é consideravelmente mais pronunciado em relação aos picos Boson observados nos espectros Raman dos vidros frágeis<sup>72</sup>.

### 3.3 O MODELO MARTIN-BRENIG

Em 1970, Shuker e Gammon<sup>73</sup> analisaram os efeitos da desordem mecânica dos vidros, que distorce os modos vibracionais harmônicos observados nos sólidos cristalinos. Enquanto a organização reticular dos cristais garante a validade de regras de seleção para os modos de rede, a correlação espacial pequena nos sólidos amorfos resulta na quebra das regras de seleção, de forma que se observa uma densidade de estados vibracionais,  $DoS(\omega)$ , relacionada ao espectro Raman,  $I(\omega)$ . Dessa forma, Shuker e Gammon propuseram que, em comprimentos de coordenadas normais de coerência suficientemente pequenos, o espectro  $I(\omega)$  se relaciona à  $DoS(\omega)$ , um dado obtido por espalhamento de nêutrons, da seguinte forma:

$$I(\omega) = [\langle n(\omega) \rangle + a] C(\omega) \frac{DoS(\omega)}{\omega}, \quad 3.3$$

$n(\omega)$  é o fator Bose-Einstein,  $C(\omega)$  é o fator de acoplamento radiação-vibração (fóton-fônon), encontra-se na literatura trabalhos experimentais que calculam o  $C(\omega)$  pela razão entre os espectros de espalhamento Raman e inelástico de nêutrons para a  $SiO_2$ <sup>74</sup>, o  $B_2O_3$ <sup>75</sup>. Shuker e Gammon também postularam que o fator de acoplamento,  $C(\omega)$ , seja independente da frequência, na situação limite na qual as flutuações dos deslocamentos atômicos e as flutuações na polarizabilidade não estejam acopladas coerentemente. Comparações entre espectros Raman em frequências baixas e dados de espalhamento de nêutrons mostram que  $C(\omega)$  tem uma dependência linear com frequência. Contudo, a possibilidade real de escrever a densidade de estados,  $DoS(\omega)$ , partindo do espectro Raman, depende da análise detalhada da função  $C(\omega)$  e, dadas as dificuldades teóricas, as diferentes propostas ainda estão em debate na literatura. Em uma das propostas,  $C(\omega)$  é a transformada de Fourier da função de correlação espacial

para o modo vibracional  $j$ ,  $F(\mathbf{r}, j)$ , e, dessa forma, apresenta uma dependência com a coerência da propagação do vetor de onda do modo vibracional ao longo da estrutura do material.

$$C(\mathbf{Q}) \approx \int d^3r F(\vec{R}, j) \exp(i\mathbf{Q}_j \cdot \mathbf{r}), \quad 3.4$$

onde  $\mathbf{Q}$  é o vetor de onda do modo vibracional ao longo da estrutura do material. Dessa forma, para um sólido cristalino, onde há grande correlação espacial ao longo da rede,  $F(\mathbf{r}, j)$  é normalmente expressa como o produto de uma onda plana e uma função com a periodicidade da rede cristalina, cuja transformada de Fourier gera uma componente localizada no espaço recíproco. Por outro lado, para o sólido amorfo, tem-se pouca correlação espacial e, conseqüentemente, um coeficiente de acoplamento que se estende ao longo do espaço recíproco.

A função de correlação da desordem espacial,  $\hat{G}_{dis}(r)$ , na formulação Martin-Brenig, é uma gaussiana  $\hat{G}_{dis}(r) = \exp(-r^2 / R_c^2)$ , onde  $r$  é a distância e  $R_c$  é o raio de correlação de estrutura. Efetuando uma transformada de Fourier espacial:

$$g_i(\omega) = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^\infty \hat{G}_{dis}(r) \exp(i\mathbf{Q}_j \cdot \mathbf{r}) d^3r \quad 3.5$$

onde  $\omega = \mathbf{Q}c_i$ ,  $\mathbf{Q}$  é o vetor de onda e  $c_i$  é a velocidade do som transversal (TA) ou longitudinal (LA):

$$g_{TA}(\omega) = \exp\left(-\frac{\omega^2}{\Omega_{TA}^2}\right) \quad 3.6$$

$$g_{LA}(\omega) = \left(\frac{\Omega_{TA}}{\Omega_{LA}}\right)^5 \exp\left(-\frac{\omega^2}{\Omega_{TA}^2}\right) \quad 3.7$$

onde  $\Omega_i = (c_i/R_c)$  é a coordenada do máximo do pico Boson determinada pelo  $c_i$ .

Neste trabalho, o espectro Raman experimental foi ajustado de acordo com o modelo da superposição com uma Lorentziana centrada na linha Laser e o modelo

Martin-Brenig(MB) para o pico Boson. No modelo MB, o pico Boson é devido a flutuações espaciais dos vetores de onda dos fônons acústicos longitudinais (LA) e transversos (TA) e é dado por:

$$I_{boson}(\omega) = \omega^2 [E_{TA} g_{TA}(\omega) + E_{LA} g_{LA}(\omega)], \quad 3.8$$

onde  $E_{TA}$  e  $E_{LA}$  são os acoplamentos luz-vibração, para os quais foi adotada uma flutuação espacial Gaussiana.

### 3.4 DETALHES EXPERIMENTAIS

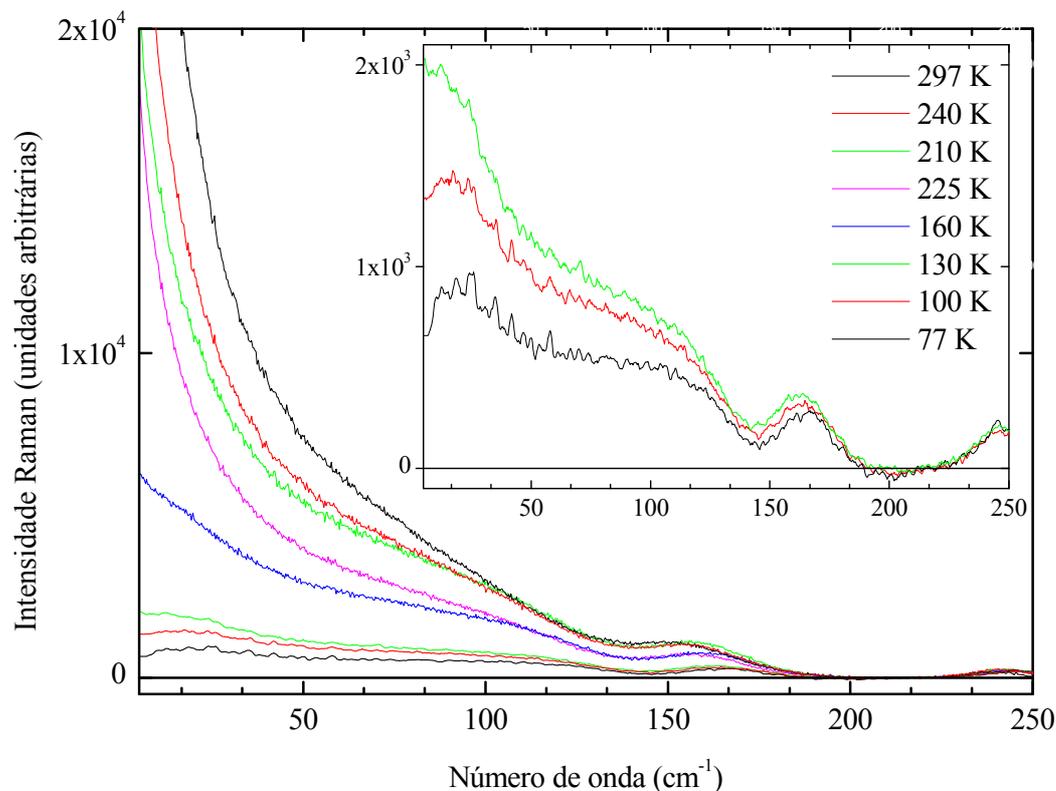
Os líquidos iônicos [emIm]BF<sub>4</sub> e [bmIm]BF<sub>4</sub> (Aldrich, sem purificação posterior) foram submetidos a um tratamento preliminar de secagem por um período de dois dias em um Abderhalden, vidraria que submete a amostra a vários mecanismos de secagem simultaneamente: vácuo, secante químico (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e aquecimento à temperatura de 100°C. Posteriormente, os tubos capilares de vidro contendo as amostras foram selados, com o cuidado de mantê-los em uma atmosfera com pressão positiva de N<sub>2</sub> seco.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando a radiação excitante de 514.5 nm de um Laser de íons Ar<sup>+</sup> com 300 mW de potência de saída para a amostra [emIm]BF<sub>4</sub> e, como a amostra [bmIm]BF<sub>4</sub> apresentou fluorescência, utilizamos a radiação excitante de comprimento de onda 647.1 nm de um Laser de íons Kr<sup>+</sup> com 180 mW de potência de saída. Os espectros Raman foram registrados utilizando um espectrômetro duplo monocromador Jobin-Ivon acoplado a uma fotomultiplicadora. Em cada temperatura, para o sistema [emIm]BF<sub>4</sub>, foram obtidos os espectros Raman nas polarizações vertical (VV) e horizontal (VH) em relação à radiação incidente utilizando o arranjo tradicional de polarizador e *scrambler*, devido a baixa relação sinal/ruído, para o [bmIm]BF<sub>4</sub>, foi

registrado somente o espectro Raman total sem o uso de qualquer lente para medidas polarizadas. As medidas foram feitas no intervalo de 5 a 250  $\text{cm}^{-1}$ , com espaçamentos de 0.3  $\text{cm}^{-1}$ . A resolução espectral foi mantida em 1  $\text{cm}^{-1}$ . A razão de despolarização,  $\rho$ , foi obtida pela divisão das intensidades espectrais nas duas polarizações ( $\rho = I_{VV}(\omega)/I_{VH}(\omega)$ ). O controle de temperaturas foi obtido com um criostato OptistatDN da Oxford Instruments. Em cada uma das temperaturas, a amostra permaneceu na temperatura alvo para equilíbrio térmico por cerca de 30 minutos. Para a amostra [emIm]BF<sub>4</sub>, foram comparadas duas rotinas de resfriamento: (i) a temperatura da amostra é gradualmente resfriada até 77 K e (ii) a temperatura é resfriada subitamente até 100 K e aquecida gradualmente até a temperatura ambiente.

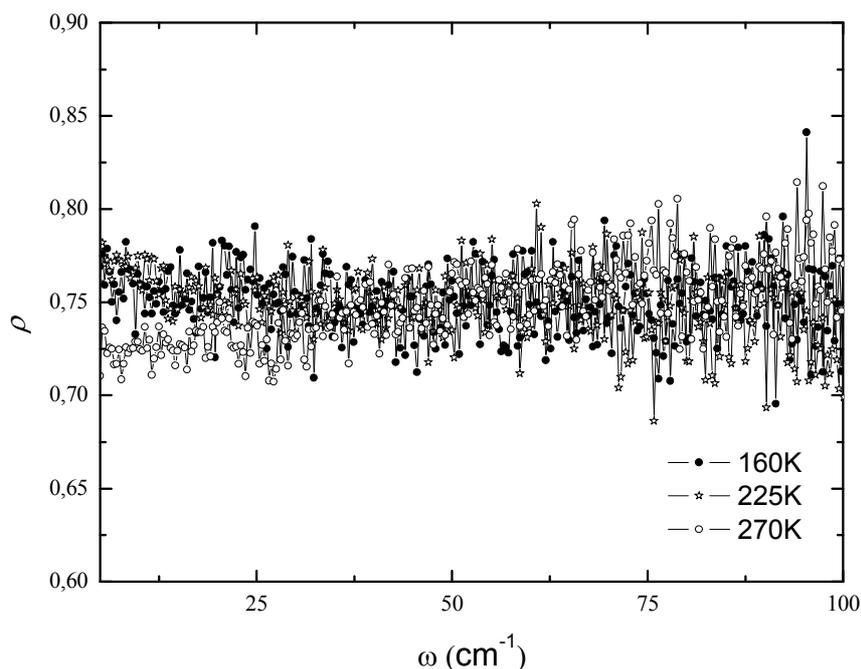
### 3.5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3.1 mostra o comportamento do espectro Raman depolarizado do [emIm]BF<sub>4</sub> em função da temperatura. Em temperaturas altas, a linha Rayleigh é muito intensa, ao ponto de encobrir as componentes em frequências baixas causadas pelas interações moleculares. Com o resfriamento do material, ocorre a diminuição da intensidade da linha central, atribuída à contribuição relaxacional e as componentes devidas às interações moleculares ficam evidentes.



**Figura 3.1** – Espectros Raman depolarizado do tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio,  $[\text{emIm}]\text{BF}_4$ , em várias temperaturas. O gráfico inserido mostra os espectros em temperatura mais baixa em escala apropriada.

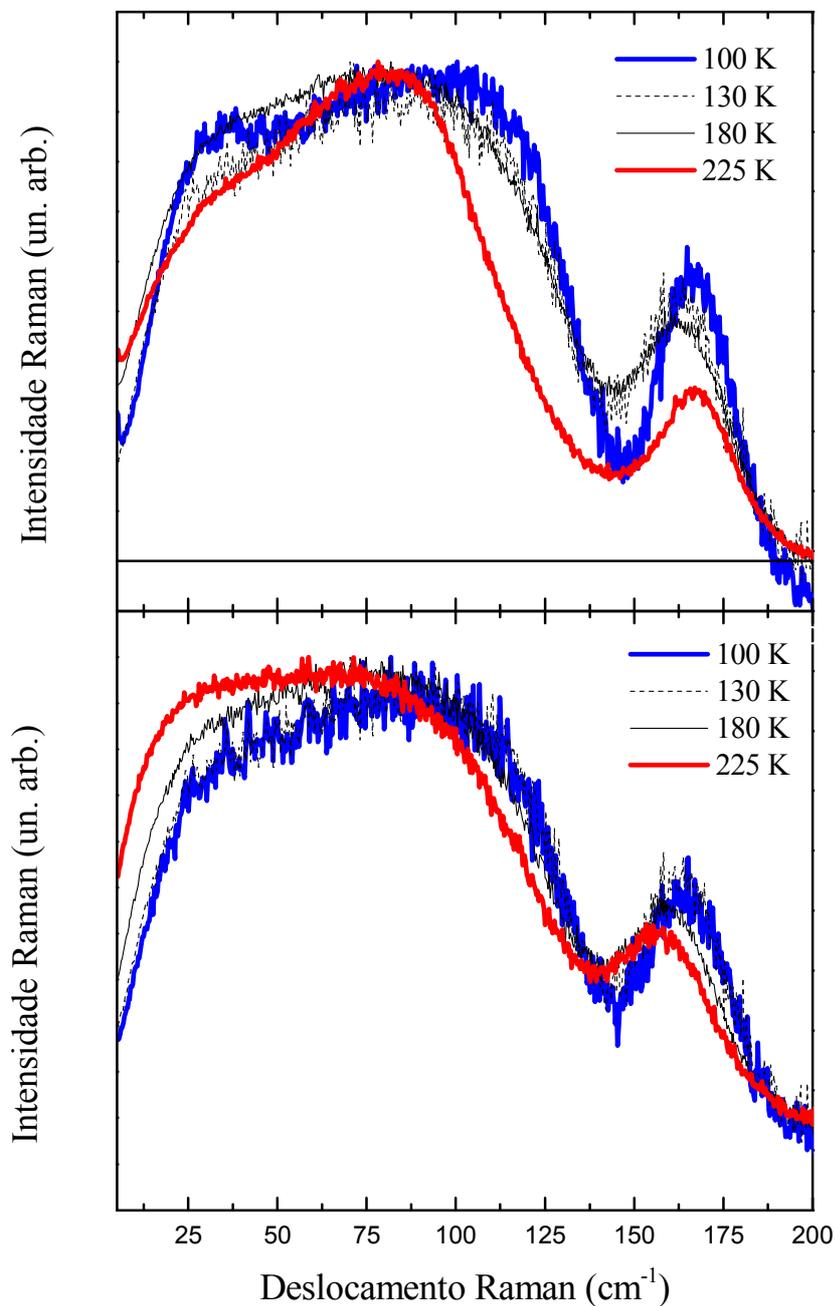
Observa-se na Figura 3.2 a razão de depolarização,  $\rho = I^{VH}(\omega)/I^{VV}(\omega)$ , para o  $[\text{emIm}]\text{BF}_4$  em várias temperaturas. A  $\rho$  é aproximadamente constante  $\approx 0.75$ , mesmo em temperaturas abaixo da  $T_g$ . Esse valor é comum para um grande número de sistemas líquidos precursores de vidros e observa-se também que não ocorre mudança específica em  $\rho$  em temperaturas abaixo da  $T_g$ . Esse valor para  $\rho$  é um indício de que para descrever a relaxação da polarizabilidade pelo modelo DID é suficiente utilizarmos os termos tradicionais, assunto que retomaremos com mais detalhes no capítulo 6, onde o trabalho experimental desse capítulo será complementado com estudos de simulação computacional dos espectros Raman.



**Figura 3.2** – Razão de depolarização,  $\rho = I^{VH}(\omega)/I^{VV}(\omega)$ , para o [emIm]BF<sub>4</sub> em 160K, 225K e 270K. Observa-se que ao longo da região de frequências baixas,  $\rho$  é constante igual a  $\approx 0.75$ .

Pelos espectros mostrados na Figura 3.3, comparamos os espectros Raman do sistema [emIm]BF<sub>4</sub> tirados submetendo-se a amostra a duas histórias térmicas diferentes (i) a temperatura da amostra é gradualmente resfriada até 77K e (ii) a temperatura é resfriada bruscamente até 100 K e aquecida gradualmente até a temperatura ambiente. O fenômeno da transição vítrea envolve a saída da ergodicidade do sistema, fenômenos de heterogeneidade estrutural e dinâmica de natureza complexa. Enquanto a fusão é uma transição na qual o comportamento térmico de propriedades como a densidade e a viscosidade do sólido e do líquido são descontínuas na temperatura de fusão ( $T_f$ ) a qual é característica do material, a transição vítrea é um processo na o comportamento térmico de muitas propriedades do sistema formador de

vidros varia gradualmente e a temperatura de vitrificação ( $T_g$ ) tem uma dependência forte com a forma como é conduzido o experimento.



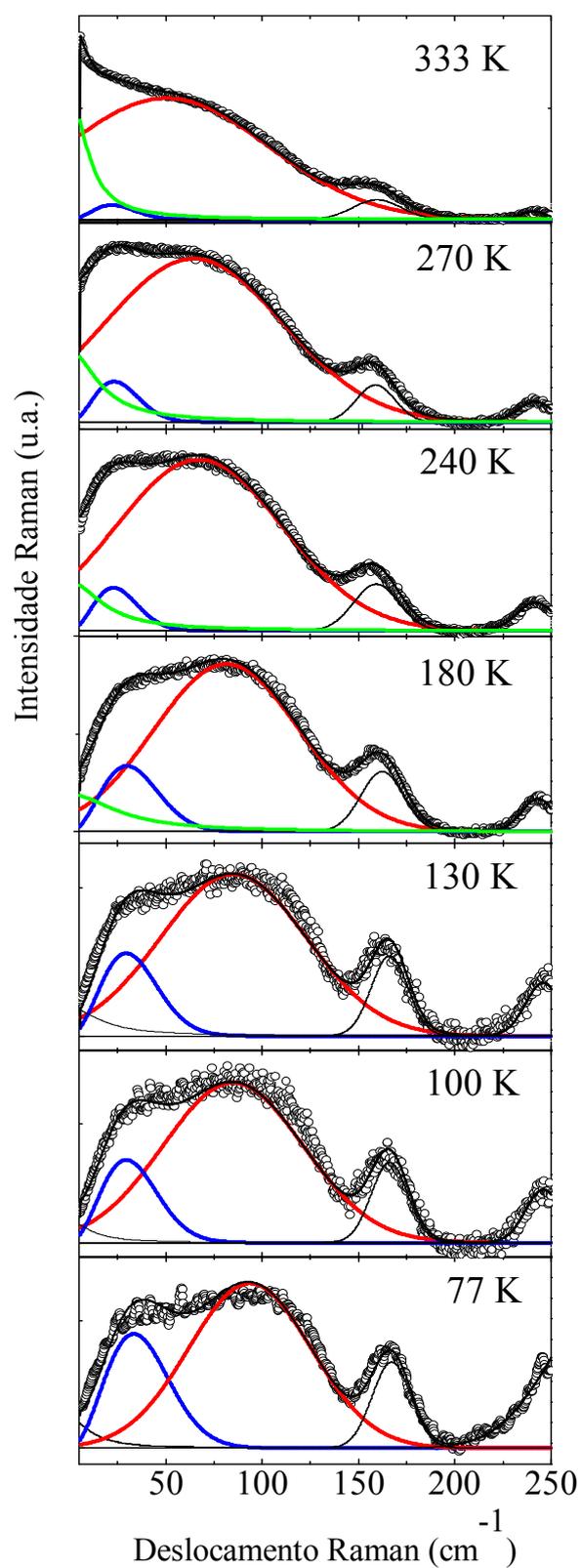
**Figura 3.3** - Espectros Raman do sistema  $[\text{emIm}]\text{BF}_4$  tirados submetendo-se a amostra a duas histórias térmicas diferentes (i, painel inferior) a temperatura da amostra é gradualmente resfriada até 77K e (ii, painel superior) a temperatura é resfriada bruscamente até 100 K e aquecida gradualmente até a temperatura ambiente

É bem conhecida a influência da história térmica, ou seja, a taxa de resfriamento ou aquecimento do material ao longo da formação do vidro, nas propriedades físico-químicas, mecânicas e ópticas dos vidros. Algumas inovações como vidros de alta resistência vieram de uma descoberta casual de que o controle metucioso das condições de resfriamento. A própria  $T_g$  apresenta um comportamento em função da taxa de resfriamento do líquido alimenta argumentos para as teorias que consideram a transição vítrea um fenômeno puramente dinâmico, por outro lado, em uma situação limite com uma taxa de resfriamento infinitamente lenta, ocorreria uma transição termodinâmica entre dois estados de equilíbrio. A história térmica pode influenciar o comportamento térmico das componentes espectroscópicas na região de frequências baixas. Na Figura 3.3, compara-se os espectros Raman obtidos submetendo-se a amostra a duas rotinas distintas de resfriamento. Em uma delas, a amostra é gradualmente resfriada, da temperatura ambiente até o vidro em 77 K, em outra a amostra é subitamente resfriada a 77K e gradualmente aquecida até a temperatura ambiente. Pelos dois conjuntos de espectros, fica evidenciada a complexa relação entre a história térmica e a razão de intensidades observadas nesta região espectroscópica. Nota-se, por exemplo, que entre os dois conjuntos de espectros, na temperatura de 77K, o pico Boson é mais pronunciado na amostra submetida ao resfriamento súbito, este comportamento concorda com dados reportados na literatura para outros sistemas formadores de vidros.

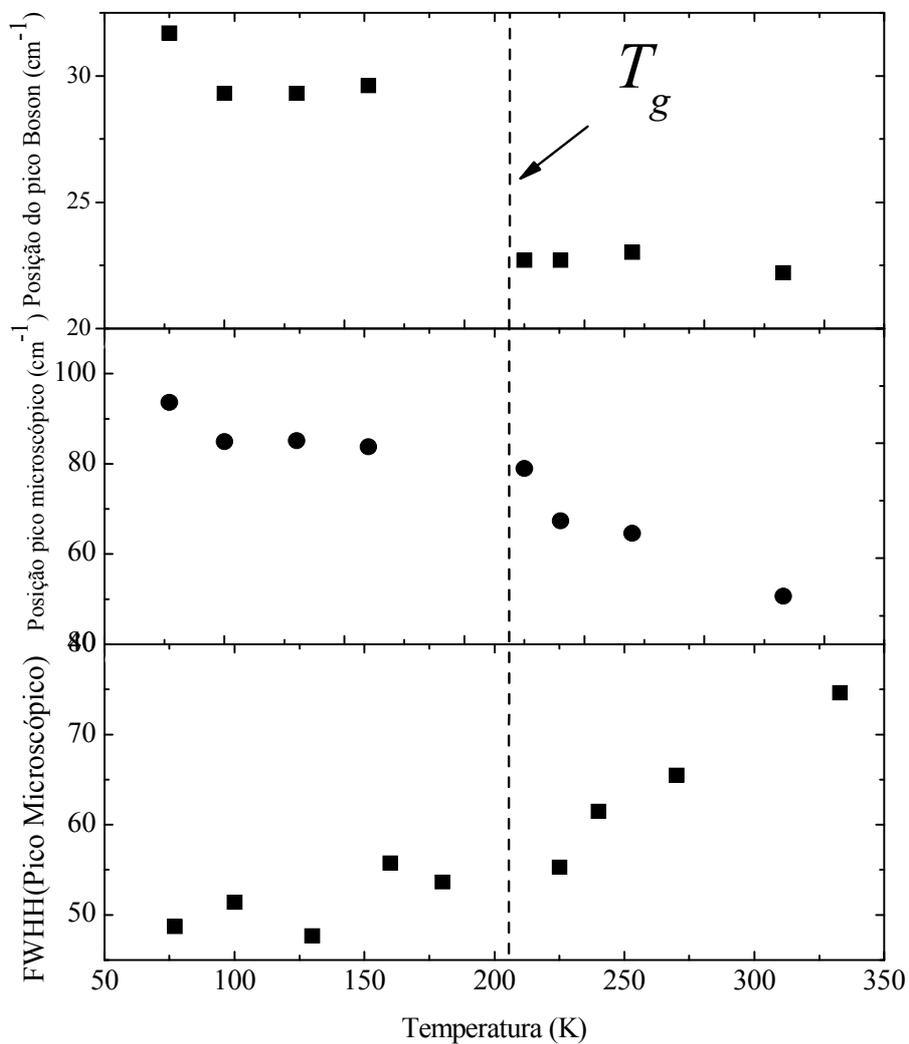
A Figura 3.4 mostra os melhores ajustes dos modelos teóricos para a região de frequências baixas no espectro Raman [emIm]BF<sub>4</sub>. Observa-se a tendência natural de qualquer material líquido resfriado de intensificação gradual da componente associada ao pico Boson, o qual é pouco intenso nos espectros à temperaturas mais altas e mais pronunciado no estado vítreo em 77K em relação às demais componentes na região de frequências baixas. Comparando com o sal tetra-hidratado croconato de tetra-*n*-

butilamônio investigado previamente por Ribeiro e colaboradores<sup>76</sup>, o pico Boson no sal [emIm]BF<sub>4</sub> encontra-se em cerca de 10 cm<sup>-1</sup> frequências mais altas em toda a faixa de temperaturas estudada. Conforme mostrado na Figura 3.5, a largura da Gaussiana utilizada para ajustar ao pico microscópico diminui com a temperatura. Paralelamente à intensificação relativa do pico Boson, observa-se a intensificação de um modo torcional em cerca de 170 cm<sup>-1</sup>.

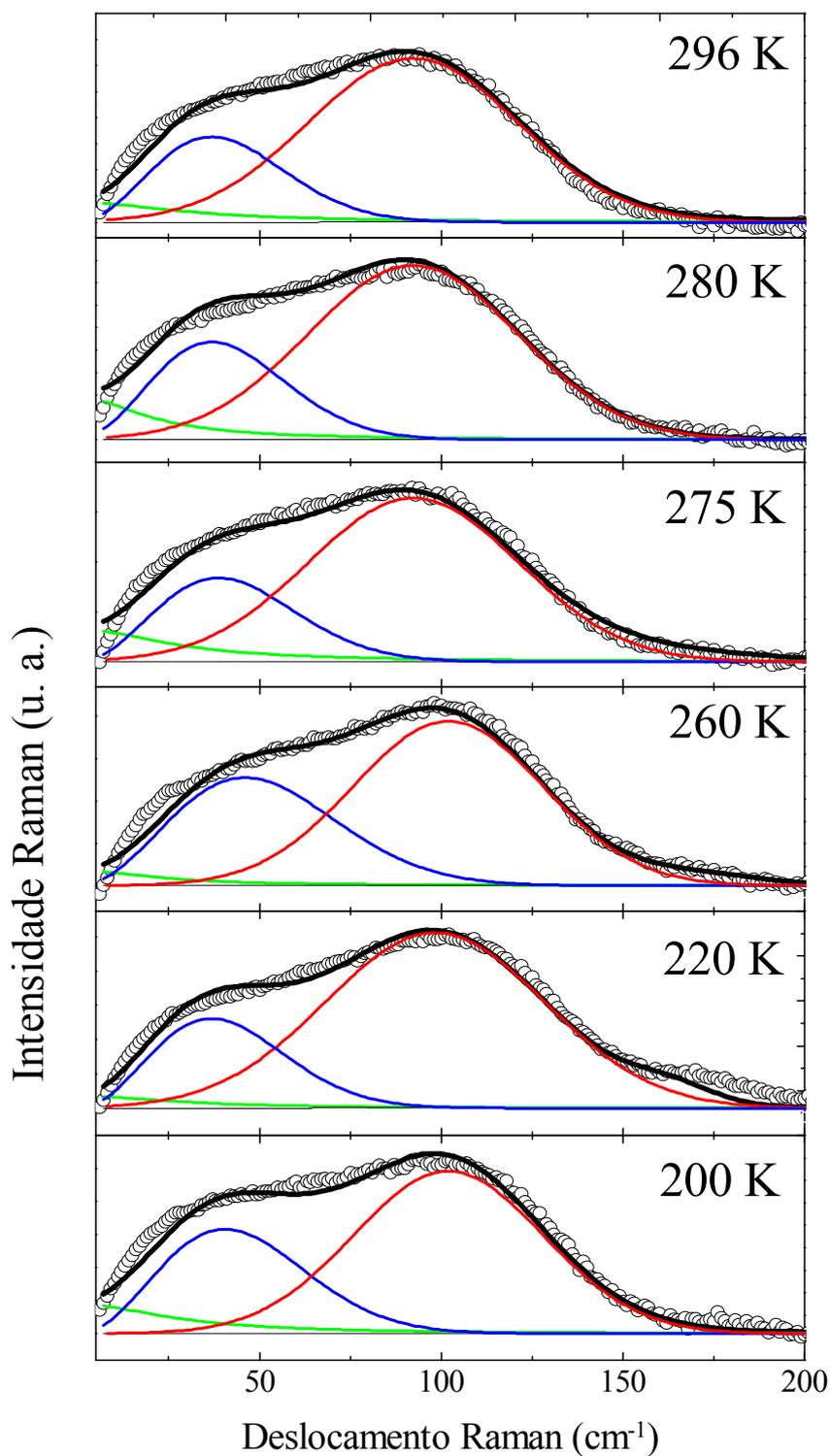
O comportamento usual é o deslocamento do pico Boson para menor número de onda com o aumento da temperatura, conforme mostrado na Figura 3.5. Algumas exceções são encontradas como, por exemplo, o caso do v-SiO<sub>2</sub><sup>77</sup>. Curiosamente, o comportamento do máximo de intensidade do pico Boson apresenta uma descontinuidade na  $T_g$ , enquanto o pico microscópico, usualmente associado a movimentos de libração do anel, apresenta uma mudança na declividade. Esse é um indício da natureza diferente das duas componentes do espectro Raman em frequências baixas e como estas refletem a transição vítrea do sistema. Enquanto o pico microscópico resulta de um conjunto de interações locais entre o oscilador e suas vizinhanças, o pico Boson advém da coletividade de movimentos, ou seja, traduz uma dinâmica de alcance maior que a dinâmica que define o pico microscópico.



**Figura 3.4** – Os melhores ajustes usando as equações 5 e uma Lorentziana centrada em zero aos espectros Raman reduzidos do  $[\text{emIm}]\text{BF}_4$ . Os círculos correspondem ao dado experimental, a contribuição da componente de relaxação (linha verde), o pico microscópico (linha vermelha) e o pico Boson (linha azul).



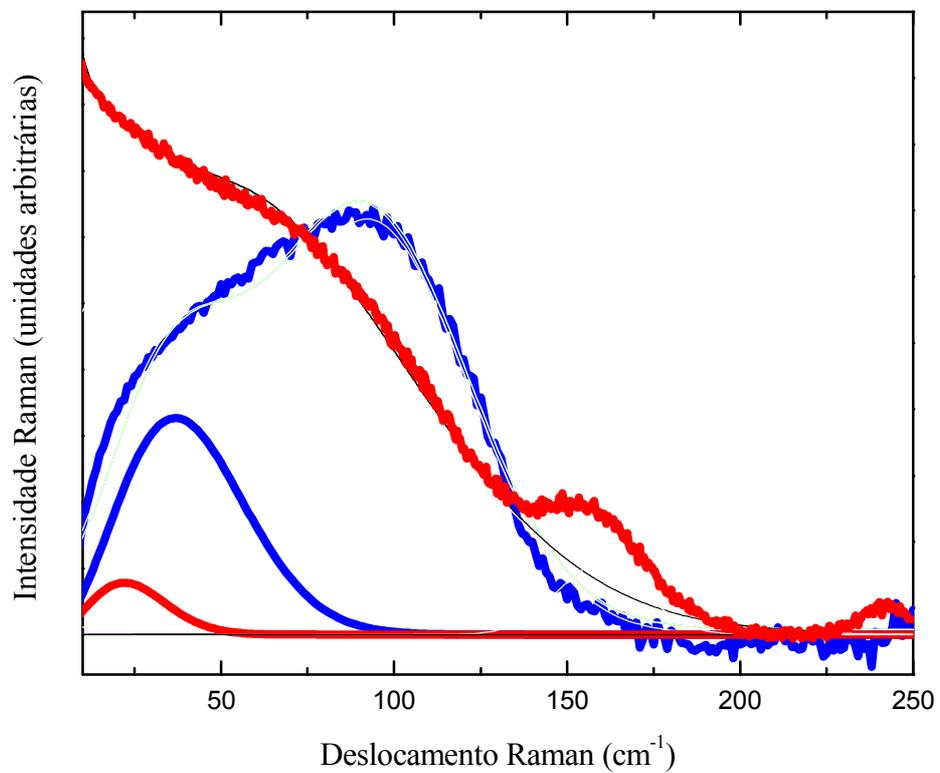
**Figura 3.5** – Dependência dos picos de Boson e microscópico e da largura à meia altura (FWHH) do pico microscópico em função da temperatura no sistema [emIm]BF<sub>4</sub>. Observa-se uma descontinuidade na  $T_g$  para a posição do pico Boson enquanto para o pico microscópico observa-se uma mudança na inclinação.



**Figura 3.6** – Os melhores ajustes usando as equações 5 uma Lorentziana centrada em zero aos espectros Raman reduzidos do [bmIm]BF<sub>4</sub>. Os círculos correspondem ao dado experimental, a contribuição da componente de relaxação (linha verde), o pico microscópico (linha vermelha) e o pico Boson (linha azul).

A maior intensidade relativa do pico Boson no [bmIm]BF<sub>4</sub> em comparação ao [emIm]BF<sub>4</sub> nos chama à atenção. Conforme observa-se na Figura 3.7, temos os espectros reduzidos dos dois sistemas à temperatura ambiente acompanhados das respectivas componentes relativas aos picos Boson. A influência do tamanho da cadeia conectada aos átomos de nitrogênio do anel imidazólio foi investigada utilizando simulação da dinâmica molecular<sup>39</sup>. O fator de estrutura estático,  $S(k)$ , de uma série de líquidos iônicos cuja diferença está nos tamanhos de cadeia lateral aponta um grau de estrutura de longo alcance nos líquidos iônicos com cadeias com quatro átomos de carbono. Enquanto isso, nos líquidos iônicos de cadeias laterais pequenas, observa-se uma estrutura semelhante aos sais fundidos tradicionais. A intensidade do pico Boson é maior nos líquidos formadores de vidros fortes, nos quais se observa um alto grau de ordenamento e interações preferenciais entre as partículas que compõem o sistema. Observa-se também que o pico Boson é mais intenso no [bmIm]BF<sub>4</sub> sugerindo uma concordância com os dados de simulação.

A libração é uma rotação impedida pelos pulsos experimentados pelo oscilador a partir de suas vizinhanças e é responsável pelo surgimento do pico microscópico. No [bmIm]BF<sub>4</sub> à temperatura ambiente, o pico microscópico está centrado em cerca de 70 cm<sup>-1</sup> enquanto no [emIm]BF<sub>4</sub> esta componente está centrada em cerca de 59 cm<sup>-1</sup>. A diferença é remarcável considerando a influência da diferença da cadeia lateral do anel imidazólio que deve diminuir ou impedir a dinâmica libracional no [bmIm]BF<sub>4</sub>. Essa diferença sugere uma estrutura mais organizada em torno do anel imidazólico no [bmIm]BF<sub>4</sub> em relação ao [emIm]BF<sub>4</sub>. A frequência libracional indica um grau de ordenamento local maior em espécies confinadas em cavidades, ou espécies inseridas em gaiolas de solventes nas quais existem interações intermoleculares fortes, etc.



**Figura 3.7** - Espectros reduzidos do [bmIm]BF<sub>4</sub> (azul) e [emIm]BF<sub>4</sub> (vermelho) à temperatura ambiente acompanhados das respectivas componentes relativas aos picos Boson

### 3.6 – CONCLUSÕES

Foram apresentados os espectros Raman na região de frequências baixas para líquidos iônicos. Aos espectros reduzidos foram ajustadas componentes teóricas como o modelo Martin-Brenig para o pico Boson, onde observa-se similaridades com os demais líquidos formadores de vidros, por exemplo, a gradual intensificação do pico Boson com a diminuição da temperatura e a diminuição da componente de relaxação. Foram possíveis correlações entre a transição vítrea do [emIm]BF<sub>4</sub> e o comportamento em função da temperatura dos máximos de intensidade dos picos de Boson e pico microscópico. Observa-se também uma diminuição abrupta em temperaturas imediatamente abaixo da  $T_g$  da componente de intensidade da curva de relaxação, o que também é observado em outros sistemas formadores de vidros.

O grau de ordenamento ou a presença de ordem de alcance intermediário que distingue o [bmIm]BF<sub>4</sub> do [emIm]BF<sub>4</sub> foi associado à diferença de intensidade da componente relativa ao pico Boson em relação às demais componentes na mesma região e à posição do pico microscópico. Como o grau de ordenamento do sistema líquido formador de vidros é inversamente proporcional ao grau de fragilidade do mesmo, o fato do sistema [emIm]BF<sub>4</sub> ser menos estruturado está associado ao grau de fragilidade do sistema, o qual segundo comparações entre as componentes dos espectros Raman sugere-se que seja maior para o [emIm]BF<sub>4</sub> em relação ao [bmIm]BF<sub>4</sub>. Observa-se também que o pico microscópico no [bmIm]BF<sub>4</sub> está deslocado para região de maior frequência, ou seja, a frequência libracional do anel imidazólico é maior no [bmIm]BF<sub>4</sub> do que no [emIm]BF<sub>4</sub>. Esse fato também sugere um grau de ordenamento maior no [bmIm]BF<sub>4</sub> em relação ao [emIm]BF<sub>4</sub>, indicando que as vizinhanças em torno do anel estejam formando uma gaiola mais ordenada.

## 4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DOS ESPECTROS RAMAN DOS SAIS FUNDIDOS NaClO<sub>3</sub> e KClO<sub>3</sub>

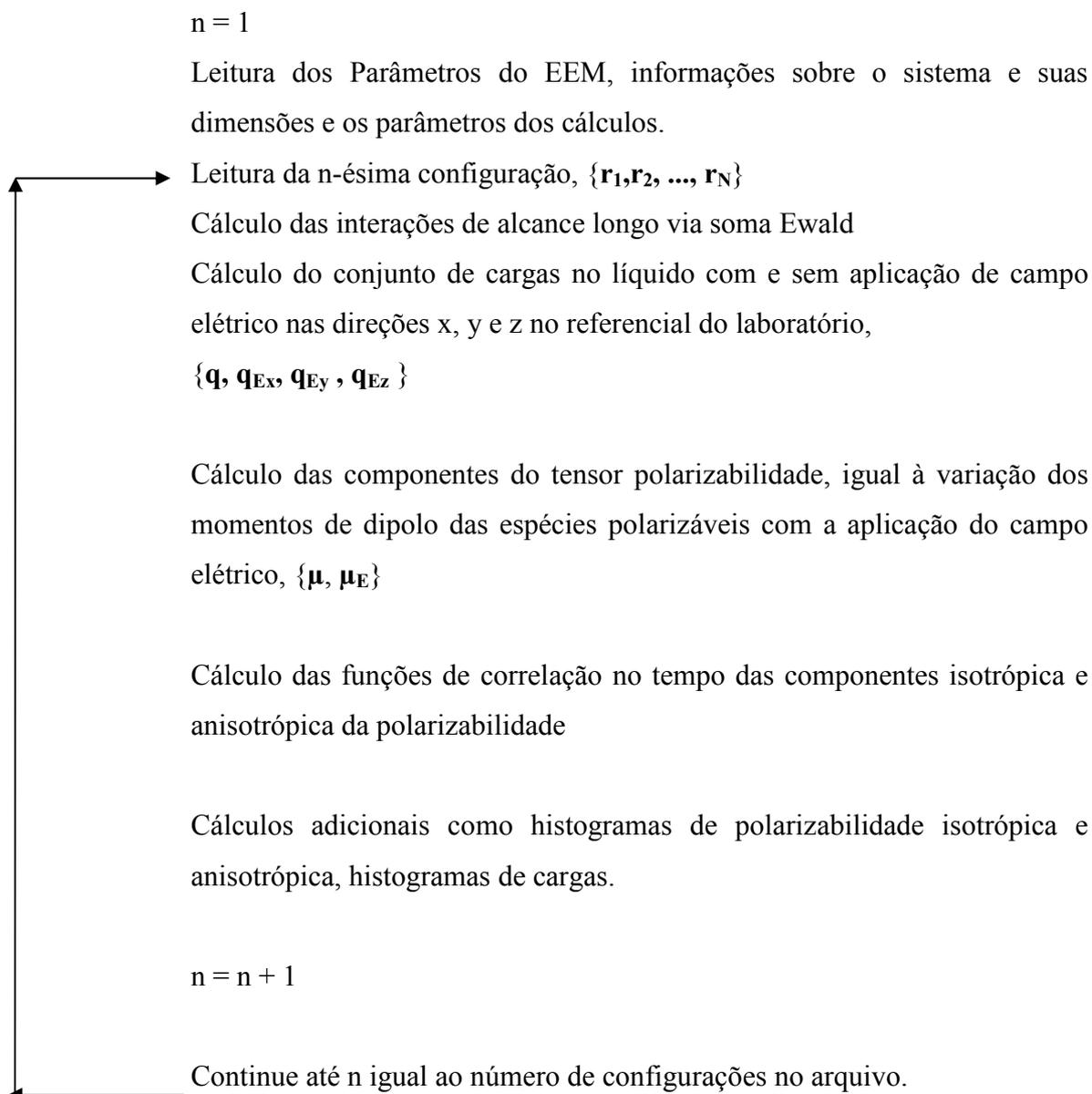
### 4.1 INTRODUÇÃO

O método da equalização das eletronegatividades, EEM, tem sido empregado para a inclusão de efeitos de polarização em simulações de Dinâmica Molecular de líquidos, com uma melhora na descrição da estrutura e dinâmica de muitos sistemas<sup>78</sup>. Desde a utilização do cálculo da polarizabilidade em líquidos pelo EEM por Chelli e colaboradores, em estudos de sistemas moleculares como metanol<sup>79</sup> e benzeno<sup>80</sup>, com o objetivo de elucidar detalhes dos espectros vibracionais simulados através do EEM a literatura não tem comparações entre os resultados obtidos por esta proposta e modelos como o dipolo induzido por dipolo, DID, mais utilizado para o cálculo do espectro Raman. O objetivo do estudo desses sistemas foi implementar computacionalmente o modelo de cálculo da polarizabilidade e verificar a consistência do modelo da equalização das eletronegatividades, EEM, para a descrição da polarizabilidade e a comparação com o modelo dipolo induzido por dipolo.

Na seção 4.2, é discutida a estrutura do programa PolEEM, escrito em FORTRAN, para o cálculo da função de correlação de flutuação da polarizabilidade,  $\langle \Pi^{EEM}(t) \cdot \Pi^{EEM}(0) \rangle$ , pelo EEM. Em seguida, são apresentados os detalhes das simulações de dinâmica molecular dos sais fundidos NaClO<sub>3</sub> e KClO<sub>3</sub> (seção 4.3) e algumas das diferenças estruturais e dinâmicas entre esses sistemas (seções 4.4 e 4.5). Finalmente, são apresentados os espectros Raman calculados pelos modelos EEM e DID e as discussões na seção 4.5.1 e as conclusões finais na seção 4.6.

## 4.2 O PROGRAMA PARA O CÁLCULO DOS ESPECTROS RAMAN

A estratégia adotada para a construção do programa polEEM consistiu em definir etapas com objetivos específicos. O objetivo foi implementar em uma versão inicial do programa a capacidade de utilizar as equações matriciais do EEM para o cálculo das cargas atômicas parciais nas espécies polarizáveis do sistema, lidas nas configurações geradas pelos programas de dinâmica molecular. A estrutura geral do programa polEEM está esquematizada no fluxograma da Figura 4.1. Uma vez lidos os arquivos de entrada com as informações sobre o sistema, os parâmetros do potencial de interação e os parâmetros do EEM, o programa lê cada uma das configurações instantâneas do sistema,  $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ , armazenadas em um arquivo gerado durante a simulação de dinâmica molecular. Para cada uma das configurações, são calculadas as interações entre os pares de partículas e os valores das cargas dos átomos e das componentes dos momentos de dipolo dos ânions  $\text{ClO}_3^-$  pelas equações do EEM. As cargas e os momentos de dipolo são calculadas também mediante a aplicação de um campo elétrico de  $10^{-10}$  V/m em cada um dos ânions nas direções x, y e z. A diferença entre a componentes  $i$  dos momentos de dipolo de uma espécie e a componente na presença e ausência de um campo elétrico da direção  $j$  é o elemento  $ij$  do tensor polarizabilidade. Desta forma, o que é feito na verdade é um cálculo de momentos de dipolo que, pela definição, nos levam à polarizabilidade.

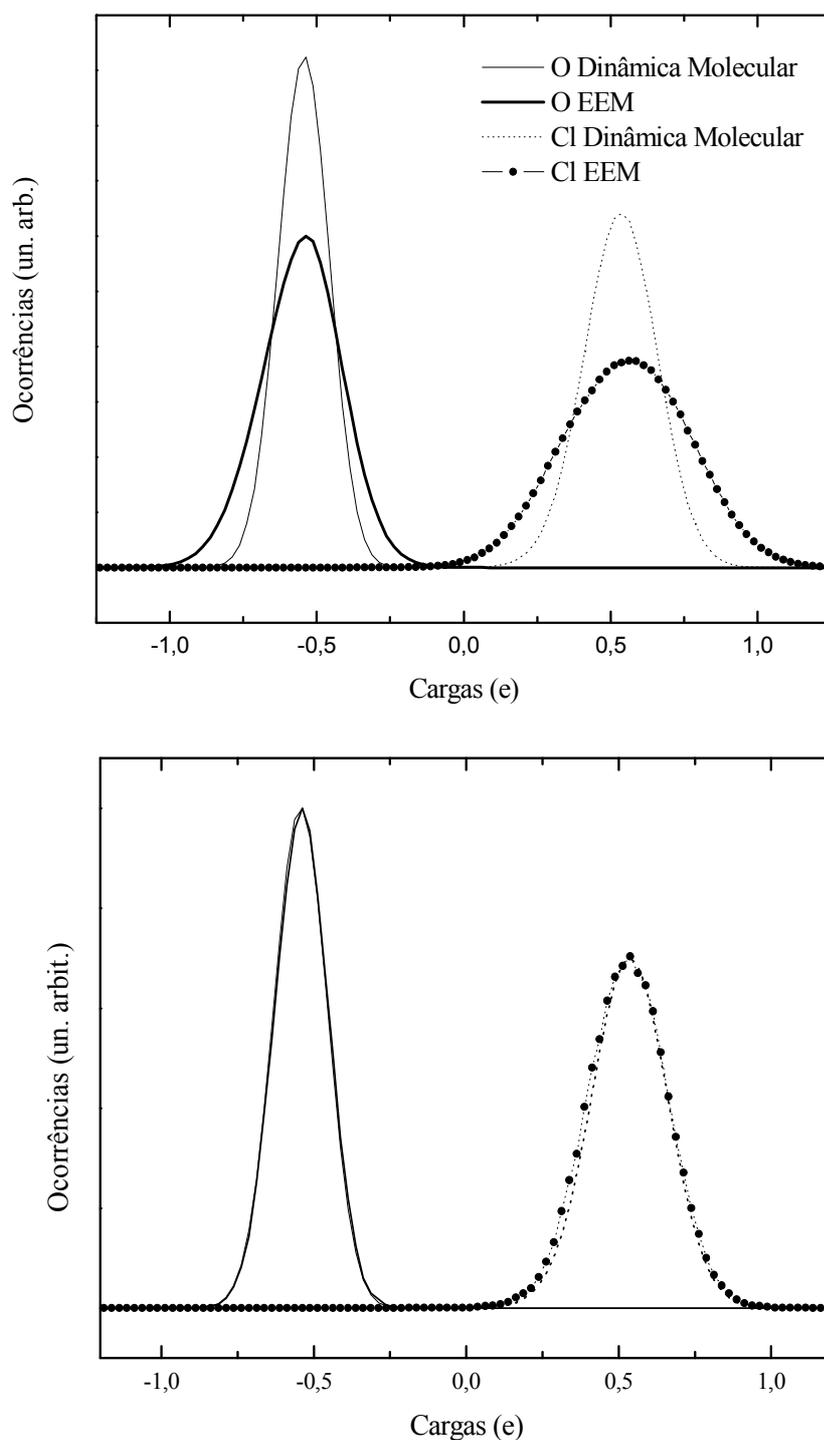


**Figura 4.1** - Esquema simplificado do programa polEEM para cálculo das funções de correlação de flutuação de polarizabilidade.

No painel superior e inferior da Figura 4.2 observa-se, respectivamente, as distribuições de cargas atômicas parciais do  $\text{ClO}_3^-$  calculadas pelas equações de movimento aplicadas à dinâmica das cargas (veja a seção 2.2.2) e pelas equações matriciais do EEM (veja a seção 2.2.1). Nota-se, no painel inferior, o efeito sobre a distribuição de cargas da inclusão de todas as interações de alcance longo via a aproximação conhecida como soma Ewald<sup>81,82</sup> comparando-se o painel superior e inferior. Com esse resultado, portanto, foi demonstrada a equivalência entre as duas maneiras de cálculo das cargas atômicas parciais que aplicadas ao cálculo pelas equações matriciais do EEM produz uma distribuição de cargas muito semelhante.

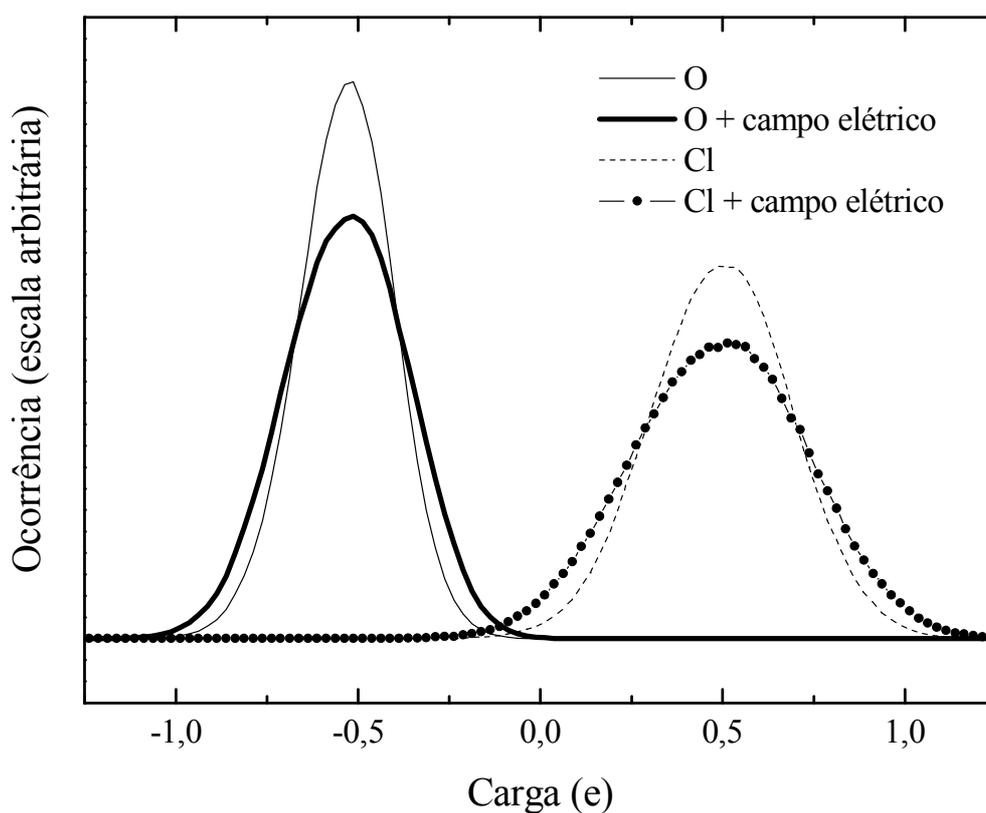
A soma de Ewald é uma técnica para calcular interações eletrostáticas em um sistema periódico. A idéia básica para um sistema periódico é um conjunto de cargas pontuais interagindo mutuamente de acordo com o potencial de Coulomb. O método de Ewald faz duas considerações a esse modelo. Cada partícula carregada é efetivamente neutralizada em distâncias grandes pela superposição de uma nuvem de cargas opostas em volta de si. Considera-se que esta distribuição de cargas opostas seja uma gaussiana. O conjunto combinado de cargas pontuais e distribuições gaussianas de cargas é a parte no espaço real da soma de Ewald. A segunda consideração é impor uma segunda distribuição gaussiana de cargas de *mesmo* sinal centradas em cada partícula carregada (anulando o efeito da primeira distribuição gaussiana de cargas de sinal *contrário*). O potencial devido a essa distribuição gaussiana de cargas de mesmo sinal é obtida pelas equações de Poisson e resolvidas como séries de Fourier no espaço recíproco. Dessa forma, a energia potencial final vai conter uma soma no espaço real mais uma soma no espaço recíproco menos um *auto-termo*, o qual remove do total de interações as interações da distribuição de cargas com ela própria. Dessa forma o método de soma

Ewald substitui um soma infinita no espaço real por duas somas: uma no espaço real e outra no espaço recíproco.



**Figura 4.2** – Distribuição de ocorrências normalizadas pela área de valores de cargas para os átomos Cl e O do clorato de sódio fundido,  $\text{NaClO}_3$ , obtidas utilizando o EEM (linha grossa e linha pontilhada) e as equações de movimento para as cargas parciais ao longo da simulação de dinâmica molecular (linhas finas). Na parte superior, as distribuições obtidas pelo EEM sem a correção das interações de alcance longo pelo método da soma de Ewald, na parte inferior as interações foram consideradas.

A distribuição de cargas para os átomos do  $\text{ClO}_3^-$  no sal de  $\text{Na}^+$  obtida com a aplicação de um campo elétrico nas direções x, y ou z pode ser observada no histograma da Figura 4.3. A diferença entre os momentos de dipolo nas direções x, y ou z com a aplicação do campo elétrico (o qual pode ser aplicado nas direções x, y ou z) nos dá o momento de dipolo induzido por este campo. A direção do campo elétrico aplicado e da componente do momento de dipolo considerada nos dá o elemento do tensor polarizabilidade instantânea.



**Figura 4.3** – Distribuição de ocorrências de cargas atômicas parciais, normalizadas pela área de valores de cargas com e sem campo elétrico. Ficam evidenciadas as diferenças nas distribuições de cargas devidas à aplicação de campo elétrico.

### 4.3 DETALHES DAS SIMULAÇÕES DO NaClO<sub>3</sub> E DO KClO<sub>3</sub>

O anion clorato, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, foi modelado como uma espécie trigonal piramidal de simetria C<sub>3v</sub>. O valor do comprimento de ligação utilizado para a ligação Cl – O foi de 1.47 Å. É utilizada a mesma energia potencial da referência<sup>83</sup>, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 4.1. O método da soma Ewald foi utilizado para considerar as interações de alcance longo. As simulações de dinâmica molecular foram feitas no *ensemble* NPT, utilizando para as etapas de equilibração o termostato de Berendsen. Foram colocados 108 ânions ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> e 108 cátions Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> em caixas cúbicas de arestas em média iguais a 22 e 22.7 Å, respectivamente. As equações de movimento foram integradas com o algoritmo *leapfrog-quaternion*, onde o passo de simulação é de 3 fs. Os sais de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> foram equilibrados às temperaturas de 560 K e 690 K, respectivamente, e, para cada sistema, uma simulação de 1 ns foi realizada para a produção das configurações.

**Tabela 4.1.** Parâmetros de alcance curto do potencial Born-Mayer utilizado neste trabalho.

	$\alpha_{aa}(\text{Å}^{-1})$	$B_{aa}(10^{-20}\text{J})$	$C_{aa}(10^{-20}\text{J})$	$q_a (e)$
K	2.967	25083.0	243.1	+1.000
Na	2.591	1813.8	16.8	+1.000
Cl	3.310	54291.9	1088.1	+0.452
O	4.070	55097.1	191.9	-0.484

Os termos cruzados são dados pelas regras de combinação

$$\alpha_{ab} = 0.5(\alpha_{aa} + \alpha_{bb}), B_{ab} = (B_{aa} \cdot B_{bb})^{1/2} \text{ e } Cab = (Caa \cdot Cbb)^{1/2}.$$

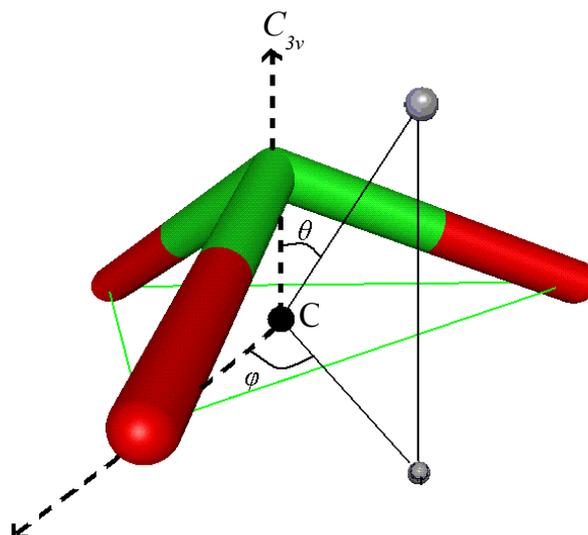
#### 4.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

As propriedades estruturais e dinâmicas do sal  $\text{NaClO}_3$  fundido foram exploradas em um trabalho anterior do grupo<sup>84</sup>. Esta seção retoma esse debate, mostrando as principais modificações na estrutura decorrentes da substituição do  $\text{Na}^+$  pelo  $\text{K}^+$ . Para a obtenção de informações sobre a estrutura, é comum utilizar as funções de distribuição radial de pares, definidas por

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^3 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) \right\rangle, \quad 4.1$$

onde  $V$  é o volume,  $N$  é o número de partículas,  $\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}$  é a distância entre o átomo  $\alpha$  da molécula  $i$  e o átomo  $\beta$  da molécula  $j$  e  $\delta$  é a função delta de Dirac. Na prática, a função delta de Dirac é substituída por uma função não nula no intervalo em que  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{i\alpha j\beta}$ , assim, um histograma é construído. O símbolo  $\langle \dots \rangle$  denota uma média considerando várias configurações geradas ao longo da simulação da dinâmica molecular. A normalização pelo volume e o número de partículas é conveniente pois, em distâncias longas, a função  $g_{\alpha\beta}(r)$  tende à unidade.

A Figura 4.4 mostra como o eixo de simetria  $C_{3v}$  do ânion  $\text{ClO}_3^-$  foi aproveitado para definir o ângulo  $\theta$ , cujos valores delimitam o tamanho dos três setores cônicos utilizados: o primeiro deles em  $\theta < 60^\circ$ , o segundo em  $60^\circ < \theta < 120^\circ$  e (iii)  $120^\circ < \theta < 180^\circ$ . As funções de distribuição,  $g(r)$ , foram calculadas nos dois sistemas considerando as distâncias entre o centro do triângulo definido pelos átomos de oxigênio do ânion e os cátions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ . Para auxiliar a atribuição das componentes nas funções de distribuição de pares, foi feita uma divisão do espaço em torno do ânion  $\text{ClO}_3^-$  em três setores cônicos, dentro dos quais as  $g_{\alpha\beta}(r)$  foram calculadas.

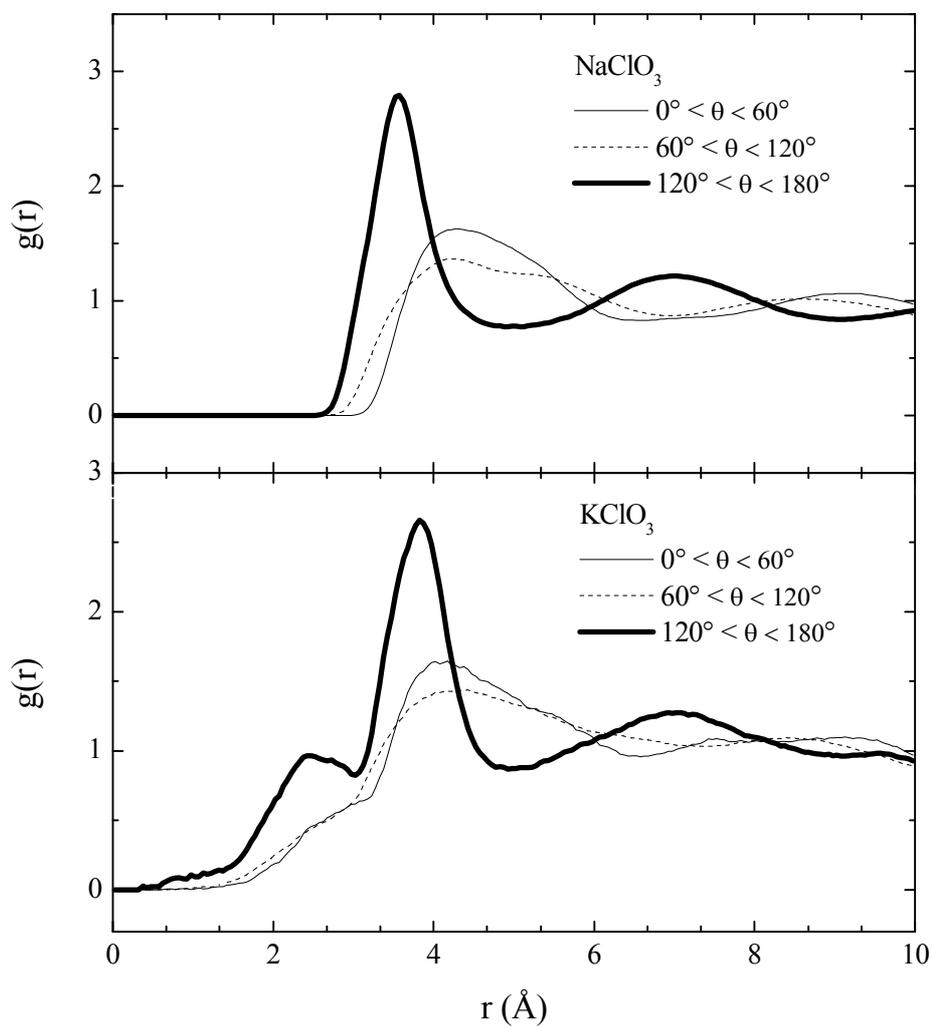


**Figura 4.4** - Os ângulos utilizados para a construção dos mapas de densidade são representados utilizando o esquema acima. Os ângulos  $\theta$  e  $\varphi$  e do ponto C, centro do triângulo definido pelos átomos de oxigênio.

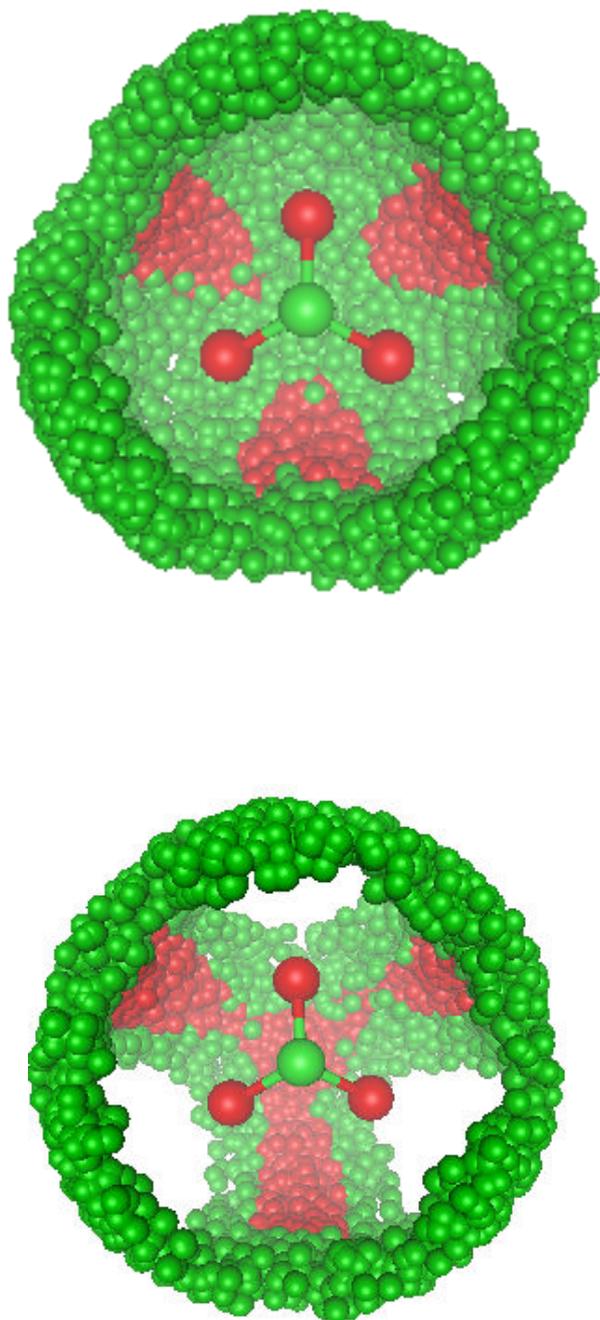
A principal diferença entre os dois conjuntos de funções de distribuição de pares mostradas na Figura 4.5 é a ocorrência de uma componente larga, exclusiva do sal de  $K^+$ , com máximo em 2.4 Å, na região cônica em que os ângulos  $\theta$  são maiores que  $120^\circ$ , ou seja, na região próxima aos átomos de oxigênio do  $ClO_3^-$ . Além dessa componente adicional observada no sal de K, observa-se uma concordância entre o número, a largura e a posição das demais componentes nas funções de distribuição de ambos os sais, nos três setores cônicos.

A diferença entre a estrutura da primeira camada de solvatação em torno do ânion também é visualizada nos mapas de densidade de probabilidade mostrados na Figura 4.6. Para a montagem destes mapas, foram selecionadas várias configurações geradas ao longo das simulações de dinâmica molecular, todos os cátions em uma distância inferior a 5 Å do ânion  $ClO_3^-$ . Para realçar o padrão estrutural de distribuição dos cátions em torno do  $ClO_3^-$ , a cor vermelha indica uma probabilidade maior de encontrarmos um cátion em determinado local torno do ânion. As localizações

preferenciais dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  em torno dos ânions é basicamente a mesma nos setores cônicos em que  $\theta$  é menor que  $120^\circ$ , ou seja, a região mais provável para localização dos cátions fica entre os átomos de oxigênio. A diferença principal entre os mapas se refere ao setor cônico abaixo do plano definido pelos átomos de oxigênio do  $\text{ClO}_3^-$ . Provavelmente, devido ao tamanho do  $\text{K}^+$ , observa-se a possibilidade de encontrarmos o cátion entre os três átomos de oxigênio, imediatamente abaixo do centro do triângulo formado pelos oxigênios do  $\text{ClO}_3^-$ .



**Figura 4.5** – Funções de distribuição radial de pares de átomos calculadas por simulações de dinâmica molecular dos sais fundidos  $\text{NaClO}_3$  (painel superior) e  $\text{KClO}_3$  (painel inferior).



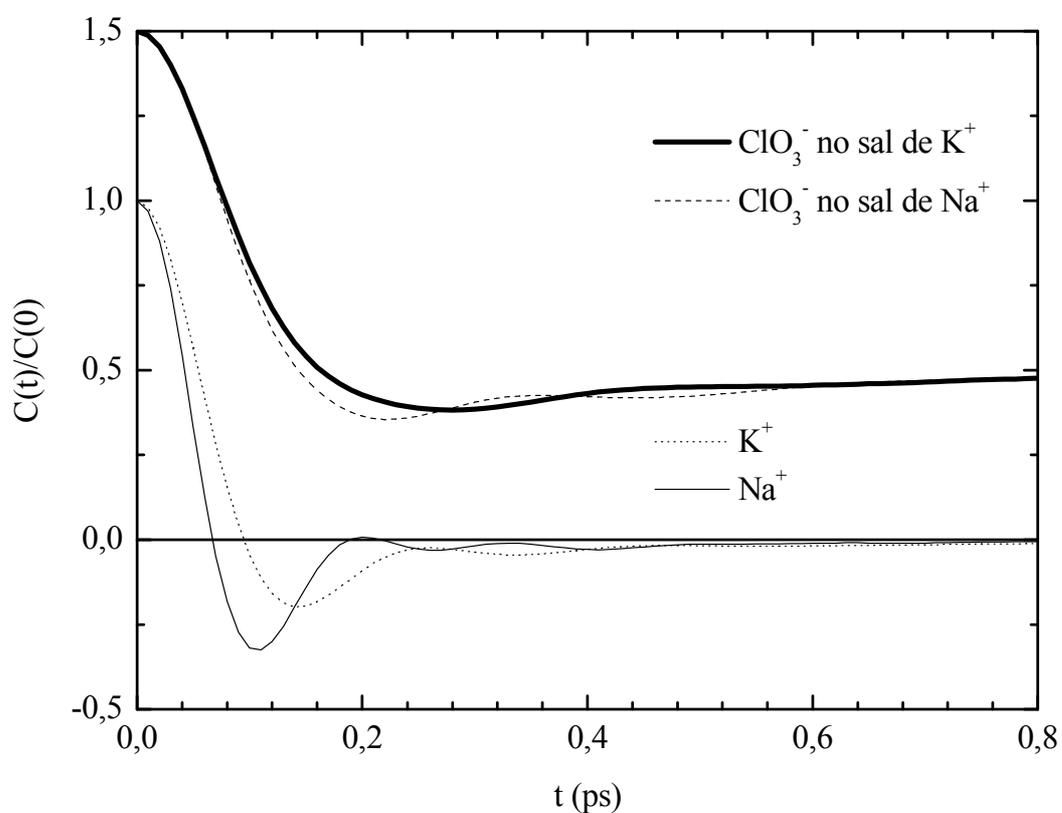
**Figura 4.6** - Mapas de densidade de probabilidade dos cátions  $\text{Na}^+$  (parte superior) e  $\text{K}^+$  (parte inferior) primeiros vizinhos em volta do ânion  $\text{ClO}_3^-$ . Foram considerados os cátions cuja distância ao centro da base do ânion é menor que 5.0 Å. A ocorrência dos cátions é indicada de tal forma que a cor vermelha indica maior probabilidade em relação à cor verde.

#### 4.5 PROPRIEDADES DINÂMICAS

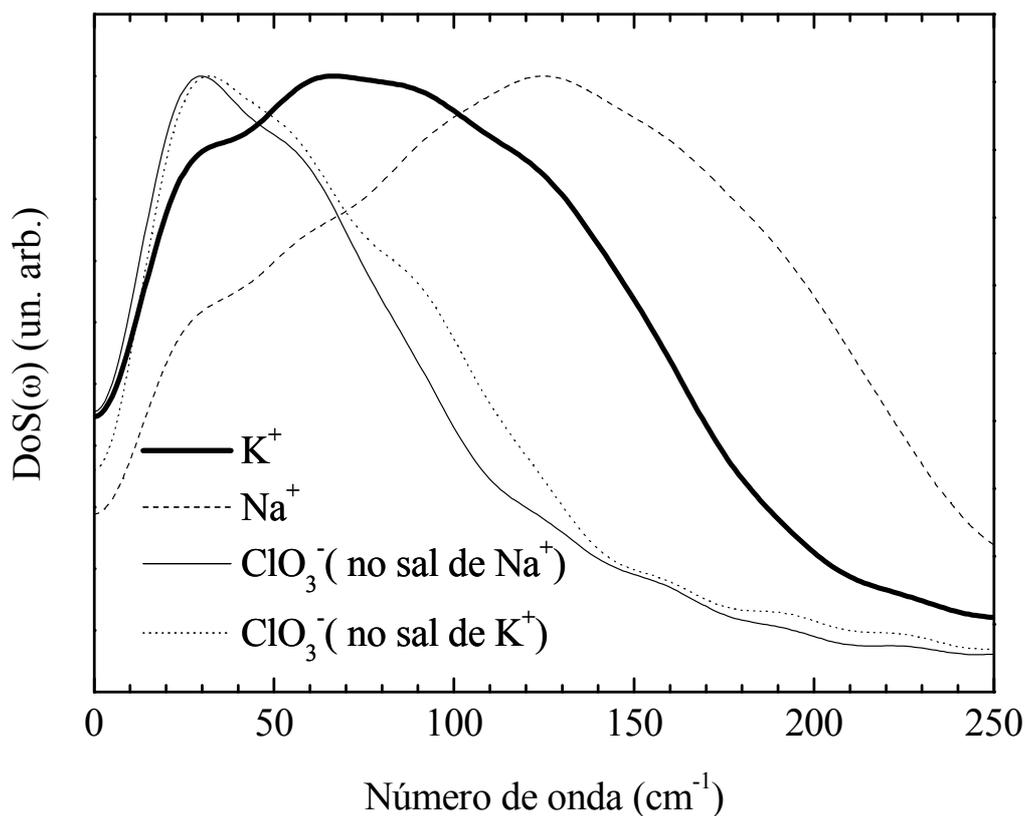
As funções de correlação no tempo,  $C(t)$ , são uma ferramenta básica para a compreensão da evolução dos sistemas pelo método de dinâmica molecular. As funções de correlação de velocidades de centro de massa,  $C_v(t)$ , dos íons nos sais estudados são mostradas na Figura 4.7. A taxa de relaxação da  $C_v(t)$  indica a amplitude média dos movimentos dos íons no líquido e estas oscilações são dependentes da massa do íon, da sua forma geométrica e do grau de organização da gaiola formada pelos seus primeiros vizinhos, além das variáveis termodinâmicas do sistema. Dependendo do balanço entre esses fatores, podem ocorrer mudanças no sentido dos movimentos, que podem levar ao rápido decaimento de  $C_v(t)$  chegando a valores negativos, conforme observa-se nas  $C_v(t)$  dos cátions, na parte inferior da Figura 4.7. O ânion  $\text{ClO}_3^-$  tem massa maior que os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e, dessa forma, observa-se que a  $C_v(t)$  do ânion nos sais estudados, mostradas na parte superior da Figura 4.7, têm uma taxa de relaxação menor e um contorno mais suave com oscilações menos pronunciadas que as observadas nas  $C_v(t)$  dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . De maneira análoga, as diferenças entre as massas dos cátions também é evidenciada pelas  $C_v(t)$ , pois o  $\text{Na}^+$ , íon de massa menor, apresenta uma relaxação mais rápida e com oscilações mais pronunciadas que a respectiva  $C_v(t)$  do  $\text{K}^+$ .

Uma alternativa para a investigação das informações oscilatórias embutidas nas  $C_v(t)$  é a tradução destas funções do domínio temporal para o domínio das frequências. Isso é feito mediante a transformada de Fourier das  $C_v(t)$ , dessa forma, obtemos as chamadas densidades de estado vibracionais,  $DoS(\omega)$ . A Figura 4.8 mostra as densidades de estado vibracionais,  $DoS(\omega)$ , na região de frequências baixas, obtidas pela transformadas de Fourier das ACFs de velocidades de centro de massa mostradas nas Figura 4.7.

. O efeito das massas observado nas oscilações típicas ao longo das  $C_v(t)$  também é apreciado no domínio das frequências, em particular, os íons de maior massa têm os máximos de intensidade em frequências menores. As  $DoS(\omega)$  dos íons  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  têm seus máximos de intensidade respectivamente em 30, 65 e 125  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4.7** – Funções de correlação de velocidade de centro de massa,  $C_v(t)$ , calculadas por simulações de dinâmica molecular. Para o ânion  $\text{ClO}_3^-$  (parte superior) e para os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  (parte inferior) nos sais  $\text{NaClO}_3$  e  $\text{KClO}_3$  fundidos a 560K e 690K, respectivamente. Para facilitar a visualização, as funções para os ânions foram deslocadas verticalmente.



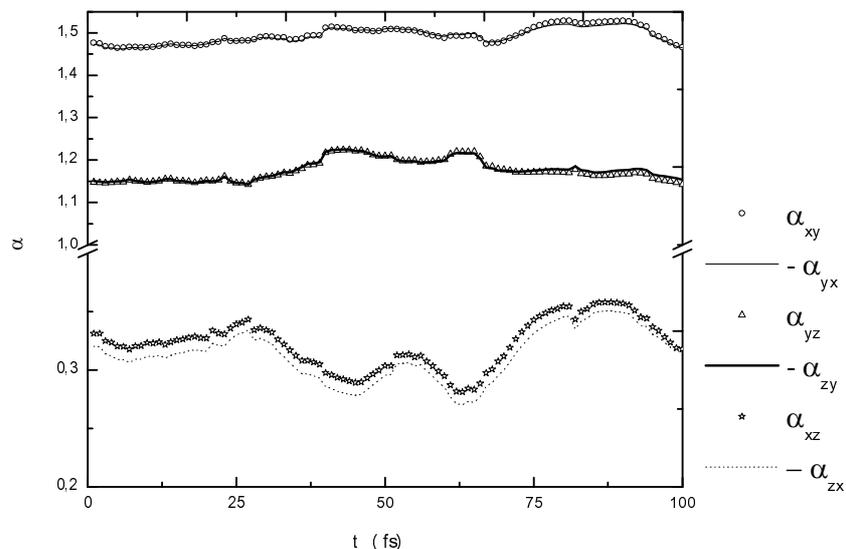
**Figura 4.8** – Densidade de estados vibracionais,  $DoS(\omega)$ , obtidas pela transformada de Fourier das  $C_v(t)$  da Figura 4.7.

Ao contrário dos líquidos moleculares, os sais fundidos são formados por partículas carregadas que experimentam interações muito fortes. Assim, no formato das bandas que compõem as  $DoS(\omega)$ , nota-se um acoplamento entre as dinâmicas dos cátions e dos ânions que dificilmente poderia ser notado nas funções de correlação originais, no domínio temporal. Observa-se que, sob influência da dinâmica dos ânions, as  $DoS(\omega)$  dos cátions  $Na^+$  e  $K^+$  apresentam um ombro na região abaixo de  $50\text{ cm}^{-1}$  e, analogamente, a  $DoS(\omega)$  do  $ClO_3^-$  (no sal  $KClO_3$ ) mostra um ombro bem evidente, em c.a.  $90\text{ cm}^{-1}$ , devido ao acoplamento com a dinâmica do  $K^+$ .

#### 4.5.1 – ESPECTROS RAMAN DOS SAIS FUNDIDOS

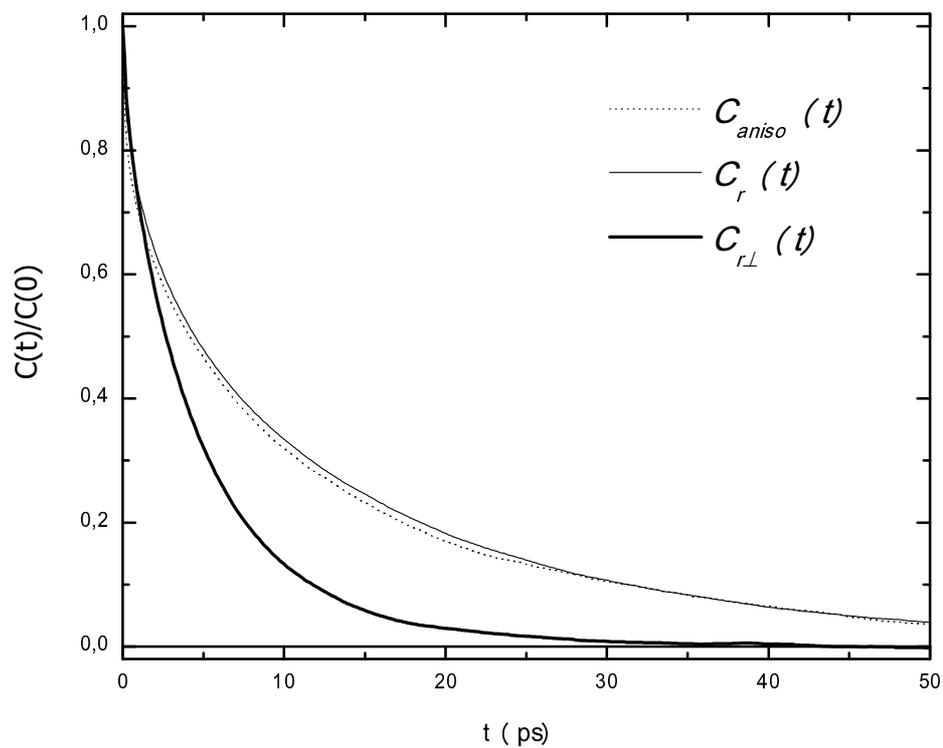
Os modelos utilizados neste trabalho consideram que o ânion  $\text{ClO}_3^-$  é a espécie que contribui efetivamente para as flutuações de polarizabilidade que modulam o espectro Raman. As discussões apresentadas nessa seção são baseados nesse pressuposto, que se fundamenta no fato de que a nuvem eletrônica do  $\text{ClO}_3^-$  é mais suscetível aos efeitos de polarização que a nuvem eletrônica do cátion monoatômico. Em função do acoplamento entre as dinâmicas dos íons evidenciado pela forma das bandas que compõem as  $DoS(\omega)$  dos cátions e dos ânions, acredita-se que a flutuação da polarizabilidade do ânion reflita toda a dinâmica do sistema, importante para o estudo da forma das bandas nos espectros Raman.

. Na Figura 4.9, observa-se a evolução no tempo das seis componentes fora da diagonal do tensor polarizabilidade do  $\text{ClO}_3^-$ . A identidade entre os termos cruzados do tensor polarizabilidade ( $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{xz} = \alpha_{zx}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ ) é uma evidência positiva da consistência do programa POLEEM.

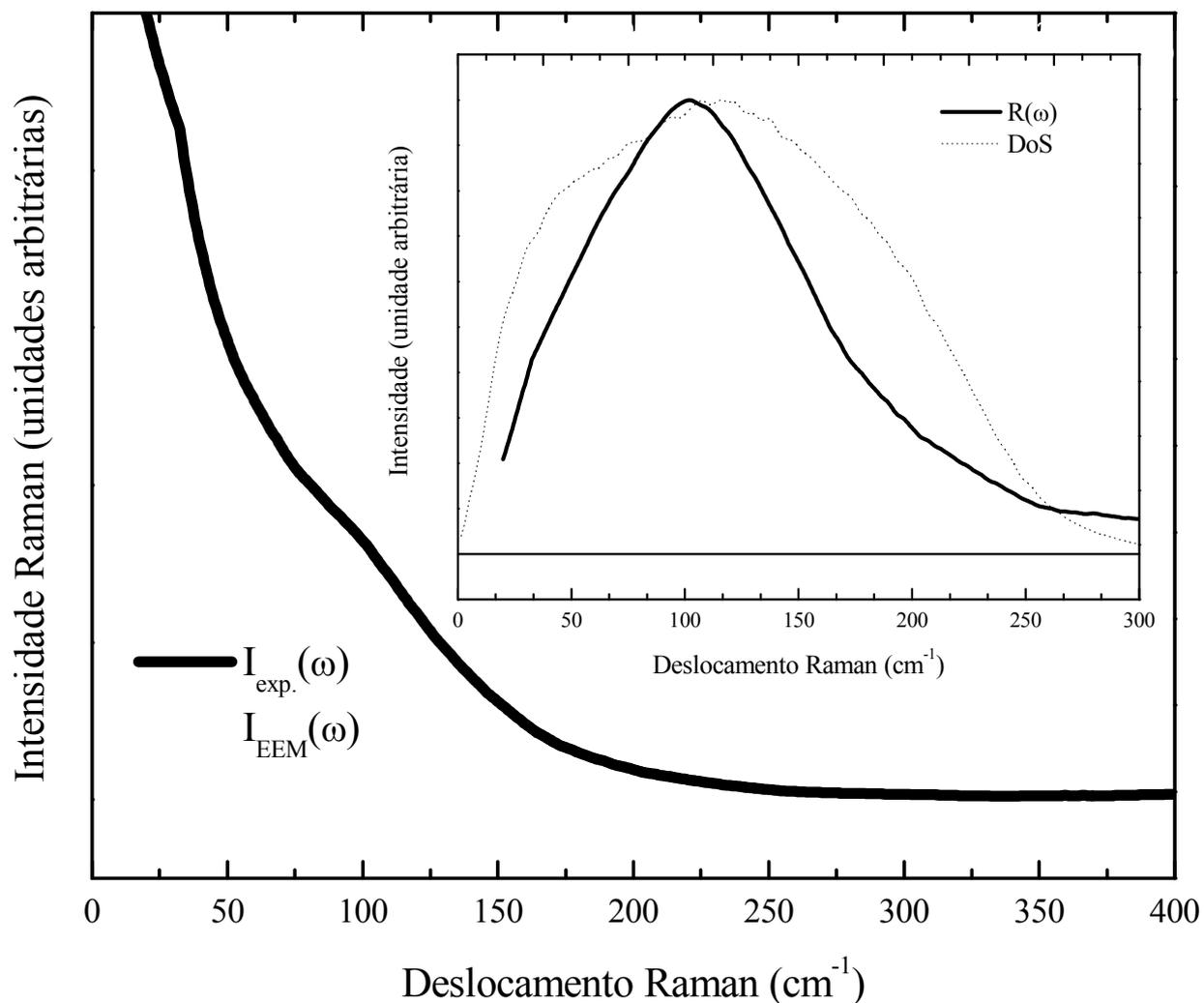


**Figura 4.9** Evolução no tempo de cada uma das componentes ( $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{xz} = \alpha_{zx}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ ) que estão fora da diagonal principal do tensor polarizabilidade.

Na Figura 4.10, observa-se as funções de correlação no tempo da componente anisotrópica *single particle*,  $C_{aniso}(t)$ , do tensor polarizabilidade para o  $\text{ClO}_3^{-1}$  no sistema do  $\text{NaClO}_3$  à temperatura de 560K. Como a componente anisotrópica do tensor polarizabilidade contém informação reorientacional, observa-se que a razão de decaimento de  $C_{aniso}(t)$  é próxima à razão de decaimento de  $C_r(t)$  que, por sua vez, é a componente reorientacional mais lenta. Esse resultado é um indicio positivo de que a  $C_{aniso}(t)$  está sendo devidamente calculada até sua relaxação total.



**Figura 4.10** Função de correlação da polarizabilidade anisotrópicas single particle,  $C_{aniso}(t)$ , dos ânions  $\text{ClO}_3^-$  do  $\text{NaClO}_3$  à temperatura de 560K, e as funções de correlação reorientacionais dos eixos paralelo (linha contínua fina) e perpendicular (linha contínua grossa) ao eixo C3 do ânion  $\text{ClO}_3^-$ .



**Figura 4.11** Na Figura principal, a linha contínua grossa é o espectro Raman experimental,  $I_{\text{exp}}(\omega)$ <sup>85</sup>. No gráfico inserido, a linha pontilhada é a densidade de estados (DoS) obtida pela transformada de Fourier das funções de correlação de velocidades do centro de massa dos cátions e dos ânions do  $\text{NaClO}_3$  à temperatura de 560K,  $C_v(t)$ , a linha contínua grossa é o espectro Raman reduzido experimental,  $R(\omega)$ .

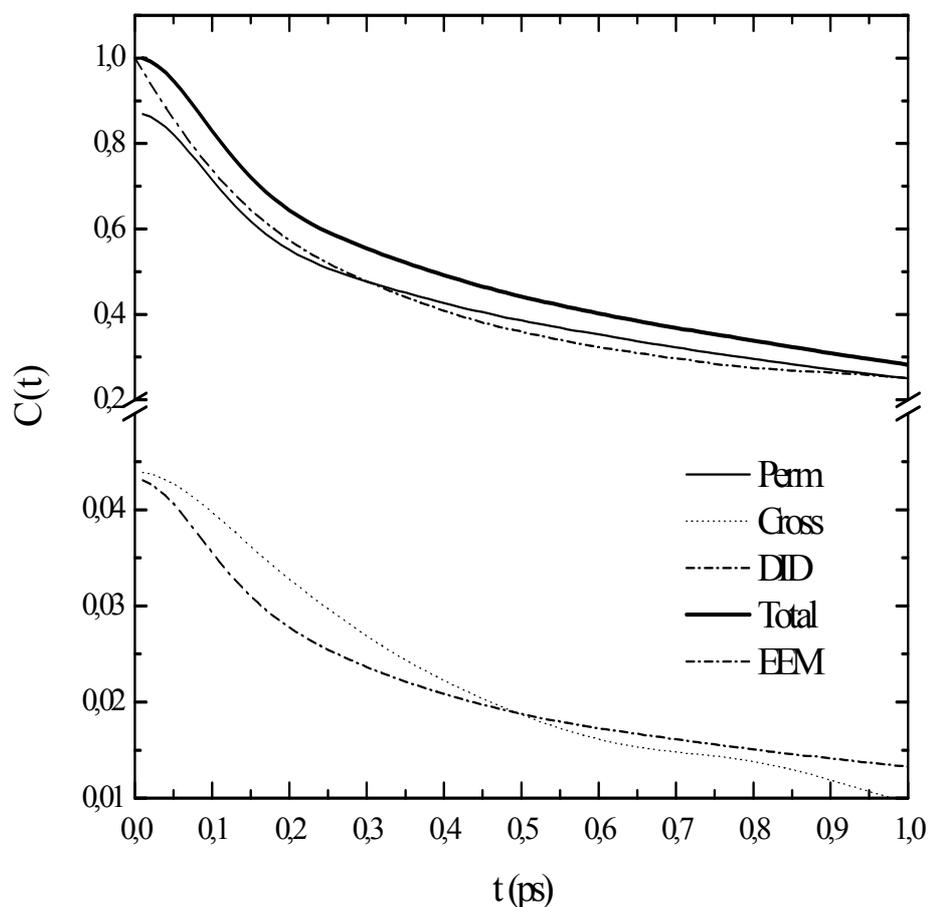
A Figura 4.11 mostra o espectro Raman experimental,  $I(\omega)$ , a  $DoS(\omega)$  obtida pela transformada de Fourier da função de correlação de velocidade do centro de massa dos cátions e dos ânions do  $\text{NaClO}_3$  e a intensidade Raman reduzida obtida do espectro experimental,  $R(\omega)$ . O  $I(\omega)$  apresenta uma nítida inflexão em c.a. de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . No dado reduzido, observa-se uma concordância entre os máximos de intensidade de  $R(\omega)$  e a  $DoS(\omega)$  que também tem o máximo de intensidade na mesma região que  $R(\omega)$ . A  $DoS(\omega)$  é mais larga que o espectro Raman experimental, o que é coerente, uma vez que toda a dinâmica vibracional contribui para a densidade de estados enquanto para os espectros Raman, somente contribui a dinâmica que produz variação na polarizabilidade.

As diferenças entre as larguras do espectro Raman calculado e o experimental podem ser devidas aos parâmetros de interação os quais não foram propostos com a finalidade de reproduzir os detalhes dos espectros vibracionais. Em essência, a largura à meia altura e o conjunto de detalhes das formas das bandas observadas dos espectros vibracionais são resultantes das interações intermoleculares<sup>86</sup>, neste sentido, as formas das bandas dos espectros calculados podem auxiliar no refinamento dos parâmetros de potenciais de interação utilizados nas simulações de dinâmica molecular.

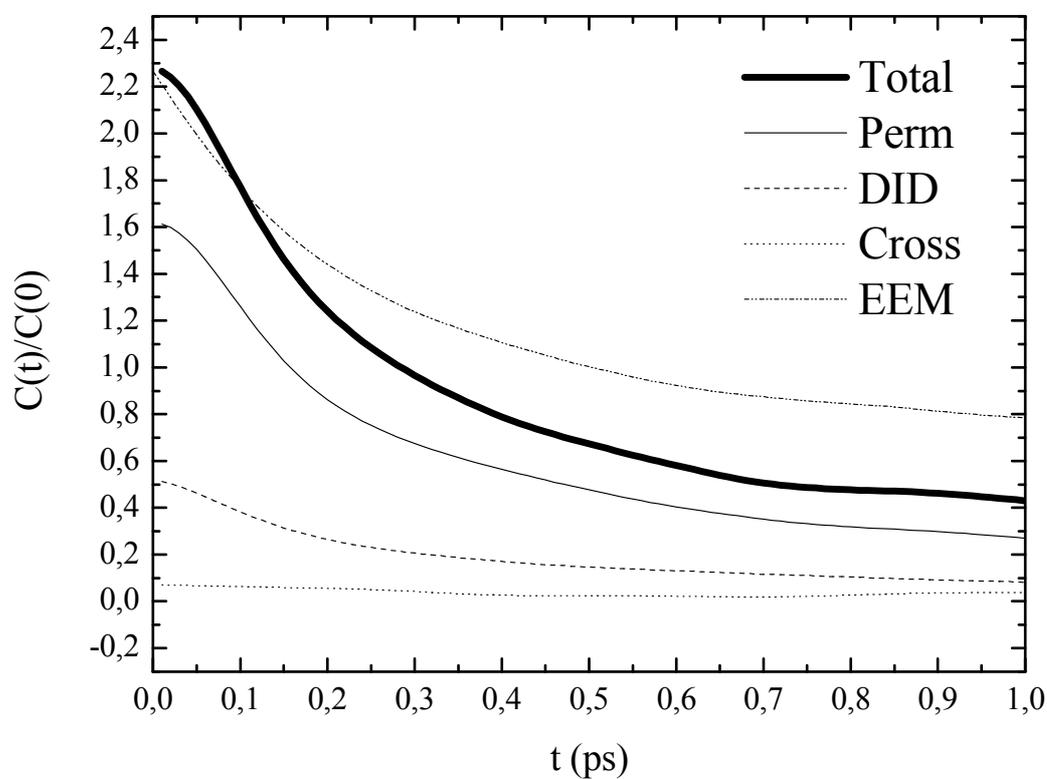
As Figuras 4.12 e 4.13 mostram as ACFs de polarizabilidade coletivas calculadas utilizando dois modelos diferentes para o  $\text{NaClO}_3$  e  $\text{KClO}_3$ , respectivamente. Em uma abordagem geral, a função de correlação de polarizabilidade calculada pelo EEM capta toda a dinâmica que modula a polarizabilidade, equivalente, em princípio, à função de correlação total, dada pela soma dos mecanismos reorientacional (Perm), induzido por interação (DID). No caso do  $\text{NaClO}_3$ , observa-se que a componente DID é muito pouco pronunciada em relação a componente reorientacional, ou seja, temos uma composição de mecanismos para a relaxação da polarizabilidade total onde o

mecanismo reorientacional é conceitualmente o mais simples. Observa-se, pela semelhança nas taxas de decaimento apresentadas pelas funções de correlação Total e, dessa forma, o cálculo da polarizabilidade via EEM, é eficiente em captar a relaxação reorientacional. Por outro lado, para o sistema  $\text{KClO}_3$ , o mecanismo DID é mais pronunciado em relação ao mecanismo reorientacional e a função de correlação EEM não tem uma taxa de relaxação com a ACF Total, indicando uma discordância em relação à ACF total.

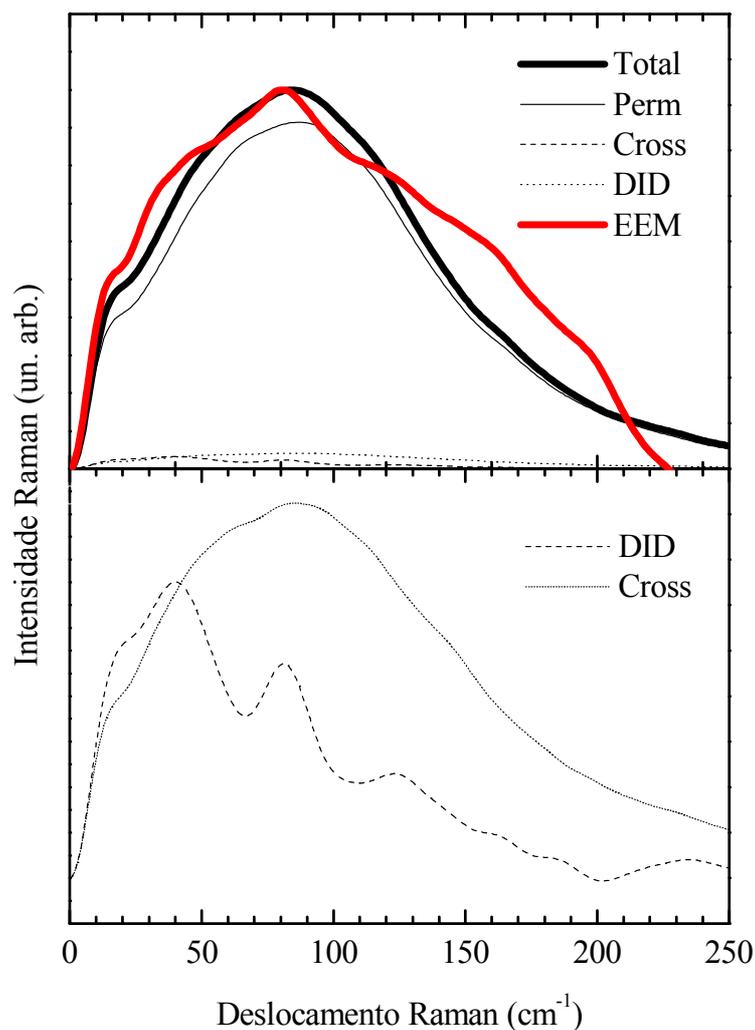
Uma parcela maior de contribuição do mecanismo induzido por interação no sal de  $\text{K}^+$  é consistente com as diferenças estruturais observadas nesses sistemas. Conforme discutido na seção 4.4, a distribuição dos cátions em torno do ânion  $\text{ClO}_3^-$  no sal de  $\text{K}^+$  conta com mais sítios de concentração alta de cátions em relação ao sal de  $\text{Na}^+$ . Portanto, o maior número de sítios com concentração alta de cátions em torno do ânion no sal de  $\text{K}^+$ : (i) favorece a ocorrência de mecanismos de relaxação da polarizabilidade associados à translação ou à interação com partículas vizinhas (DID) e (ii) desfavorece os mecanismos ligados a relaxação reorientacional.



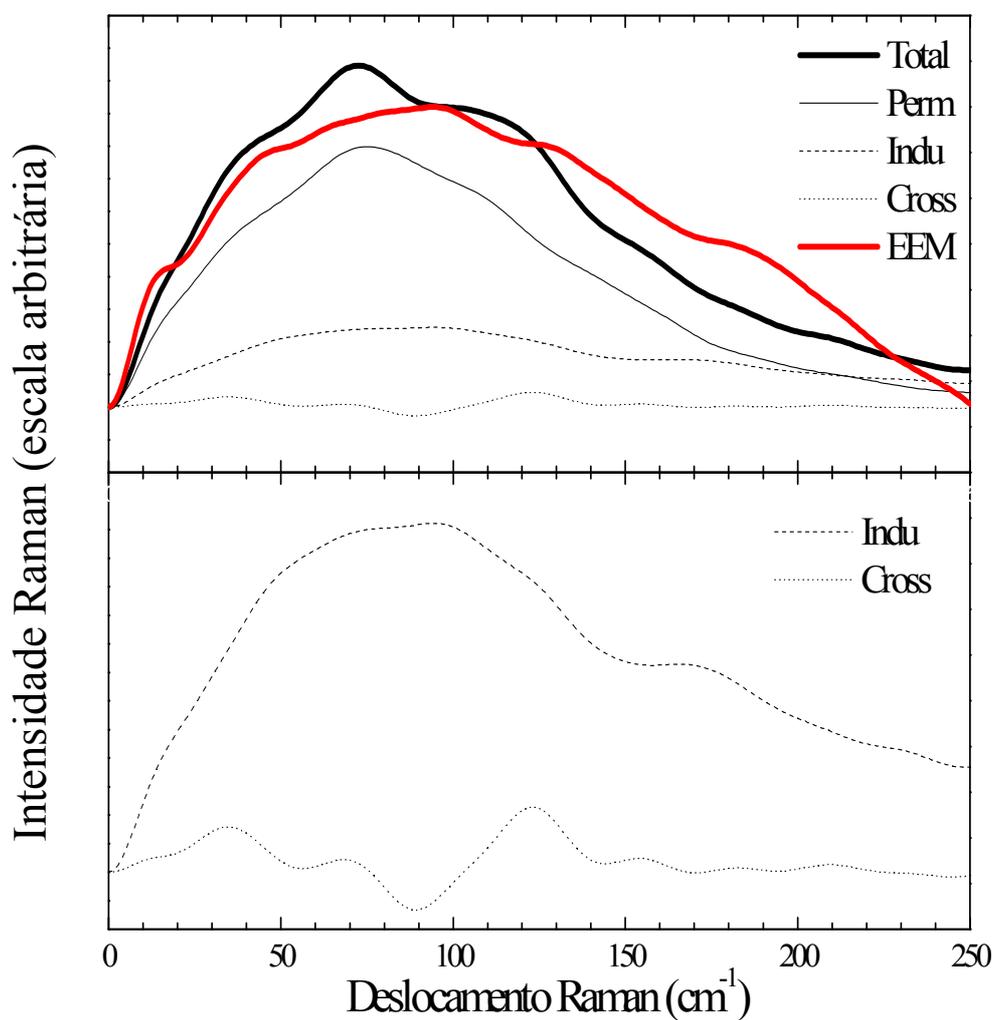
**Figura 4.12** Funções de correlação de flutuação de polarizabilidade calculadas por dinâmica molecular do sistema  $\text{NaClO}_3$  a 560K. A linha contínua grossa é a ACF total que corresponde à soma das contribuições da componente permanente (Perm, cuja ACF é representada pela linha contínua fina), a componente induzida por interação (DID, sua ACF é representada pela permanente ou reorientacional a linha contínua fina é a contribuição e a correlação cruzada (linha pontilhada). A linha tracejada e pontilhada corresponde a ACF calculada pelo EEM.



**Figura 4.13** Funções de correlação de flutuação de polarizabilidade calculadas por dinâmica molecular do sistema  $\text{KClO}_3$  a 690K. A linha contínua grossa é a ACF total que corresponde à soma das contribuições da componente permanente (Perm, linha contínua fina), a componente induzida por interação (DID, linha tracejada) pela permanente ou reorientacional a linha contínua fina é a contribuição e a correlação cruzada (linha pontilhada). A linha tracejada e pontilhada corresponde a ACF calculada pelo EEM.



**Figura 4.14** Espectros Raman depolarizados reduzidos do  $\text{NaClO}_3$  fundido a 560K calculados pela transformada de Fourier das funções de correlação no tempo das componentes reorientacional ou permanente (Perm, linha continua fina), contribuição induzida por interação (DID, linha pontilhada), contribuição cruzada (Cross, linha tracejada) e a soma das contribuições (Total, linha contínua grossa). A linha vermelha corresponde ao espectro Raman calculado pelo EEM.



**Figura 4.15** Espectros Raman depolarizados reduzidos do  $\text{KClO}_3$  fundido a 690K calculados pela transformada de Fourier das funções de correlação no tempo das componentes reorientacional ou permanente (Perm, linha contínua fina), contribuição induzida por interação (DID, linha pontilhada), contribuição cruzada (Cross, linha tracejada) e a soma das contribuições (Total, linha contínua grossa). A linha vermelha corresponde ao espectro Raman calculado pelo EEM.

## 4.6 CONCLUSÕES

Foram feitas simulações de dinâmica molecular dos sais fundidos  $\text{NaClO}_3$  e  $\text{KClO}_3$  e evidenciadas as principais diferenças estruturais e dinâmicas entre esses sistemas pelas funções de distribuição de pares, mapas de densidade e funções de correlação no tempo apropriadas. Esses sistemas foram utilizados como modelos para o teste de um novo programa para o cálculo das funções de correlação de polarizabilidade pelo método da equalização das eletronegatividades, EEM.

A consistência da função de correlação de polarizabilidade calculada pelo EEM foi verificada por comparações com as funções de correlação equivalentes calculadas pelos modelos que consideram a polarizabilidade como a soma das contribuições do mecanismo reorientacional e o mecanismo induzido por interação (dipolo induzido por dipolo, DID). Foi verificado que no  $\text{NaClO}_3$  fundido, a relaxação da polarizabilidade se dá essencialmente pelo mecanismo reorientacional e a função de correlação de polarizabilidade calculada pelo EEM é capaz de captar as flutuações decorrentes deste mecanismo. Por outro lado, no sal de  $\text{K}^+$ , o mecanismo induzido por interação assume um papel consideravelmente maior e, para esse sistema, encontramos uma diferença entre as taxas de relaxação das funções de correlação de polarizabilidade calculadas pelo EEM e o modelo que descreve a polarizabilidade como uma soma da componente reorientacional e induzida por interação. Essa diferença entre os modelos motiva futuras investigações.

## 5 CALIBRAÇÃO DOS PARÂMETROS DO EEM PARA OS CÁTIOS DERIVADOS DO IMIDAZOL

### 5.1 INTRODUÇÃO

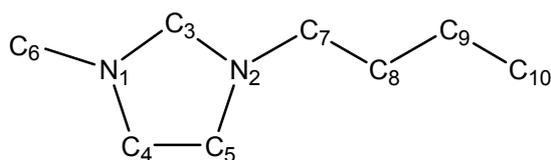
Conforme explicado no Capítulo 2 desta tese, o EEM<sup>87</sup> é uma maneira de baixo custo computacional, fundamentado na teoria do funcional da densidade e comumente utilizado para introduzir os efeitos de polarização nas simulações de dinâmica molecular. O EEM é aplicado em sistemas poliatômicos e requer um par de parâmetros por sítio atômico da espécie polarizável para descrever a dinâmica das cargas. Dessa forma, a etapa de calibração dos parâmetros eletronegatividade,  $\chi$ , e dureza,  $J$ , é fundamental para a qualidade dos resultados. A literatura oferece alguns exemplos de trabalhos destinados ao desenvolvimento de metodologias para a calibração dos parâmetros<sup>88,89</sup>. No método empregado neste trabalho, os parâmetros  $\chi$  e  $J$  foram ajustados de forma que as cargas EEM possam reproduzir as cargas obtidas pelos cálculos de química quântica ao nível MP2, com a função base 6-311G\*. As cargas atômicas parciais foram calculadas pelos métodos de Mulliken e CHELPG (acrônimo de *Charges from ELetrostatic Potentials using Grid based method*)<sup>90</sup>. Para o procedimento de calibração dos parâmetros EEM, é conveniente considerar um número representativo de configurações de carga da espécie de interesse, para alimentar um banco de dados a ser utilizado como alvo para os ajustes.

Uma diferença entre os líquidos iônicos e os cloratos fundidos estudados no capítulo 4 é que a espécie polarizável nos líquidos iônicos é o cátion. Apesar de os ânions serem os elementos polarizáveis típicos responsáveis pelos espectros Raman, os cátions do tipo 1-*n*-alquil-3-metil imidazólio são volumosos, apresentam em sua

estrutura um anel com nuvem eletrônica  $\pi$  deslocalizada. Este Capítulo 5, portanto, é dedicado à calibração dos parâmetros EEM para estes cátions.

A otimização das conformações para os estados fundamentais dos cátions estudados foi feita utilizando o método MP2, com a função base 6-311G\* implementado no Gaussian 98<sup>91</sup>. Nesse sentido, o banco de dados foi montado com as cargas atômicas parciais para os cátions 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio no vácuo, as cargas parciais resultantes dos efeitos de polarização de uma carga de prova unitária e positiva, que foi posicionada arbitrariamente em 40 locais diferentes em torno dos cátions. Para fazer os ajustes dos parâmetros  $\chi$  e  $J$ , foi utilizado o algoritmo SIMPLEX<sup>92</sup>, o qual ajusta parâmetros de uma forma baseada na exploração topológica do problema, tendo como alvo para as cargas atômicas parciais EEM, os respectivos valores obtidos por cálculos de química quântica. No SIMPLEX define-se o número de interações possíveis e o critério de convergência é a minimização do erro ao longo das interações. Foram obtidos dois conjuntos de parâmetros, onde foram utilizadas como alvo as cargas de Mulliken ou as cargas CHELPG e os momentos de dipolo.

A Figura 5.1 mostra a estrutura geral do cátion 1-metil-3-*n*-alquilimidazólio e o esquema de numeração atômica utilizado. Foram investigados os três cátions com as diferentes cadeias alquílicas estudadas: 1,3 dimetilimidazólio, [mmIm]<sup>+</sup>, 1-etil-3-metilimidazólio, [emIm]<sup>+</sup>, e o 1-butil-3-metilimidazólio, [bmIm]<sup>+</sup>.



**Figura 5.1** – Numeração utilizada para os átomos dos cátions  $[\text{mmIm}]^+$ ,  $[\text{emIm}]^+$ ,  $[\text{bmIm}]^+$ . Os átomos de hidrogênio não são explicitamente representados no modelo de átomos unidos utilizado neste trabalho.

Os valores dos parâmetros para o modelo EEM se referem aos sítios na aproximação de átomos unidos. Dessa forma, as cargas parciais dos átomos de hidrogênio foram somadas às cargas dos átomos de carbono aos quais estão ligados. Para o sistema mais simples, a simetria foi aproveitada e o número de parâmetros é, portanto, menor para o  $[\text{mmIm}]^+$ .

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 5.1 e 5.2 contêm os parâmetros EEM calibrados para as cargas de Mulliken e CHELPG, respectivamente. Para visualizar a qualidade da reprodução das cargas atômicas parciais obtidas por cálculos de química quântica, as Figuras 5.2a até 5.4b mostram os gráficos com as cargas obtidas por química quântica versus as cargas correspondentes obtidas pelo EEM. Quanto mais próxima a distribuição dos pontos está ao longo da chamada linha identidade, melhor a reprodução das cargas calculadas por química quântica pelo EEM.

Observa-se na Figura 5.5 que ocorre aumento dos momentos de dipolo calculados por química quântica,  $\mu$ , com o aumento da cadeia alquílica ligada ao anel imidazólico. Esse fato é bem reproduzido pelos momentos de dipolo calculados pelo EEM,  $\mu_{\text{EEM}}$ , com os parâmetros calibrados tendo as cargas atômicas parciais CHELPG

como alvo. Isso ocorre porque as cargas CHELPG são geradas em um procedimento de ajuste, que objetiva reproduzir o potencial eletrostático em uma malha de pontos em torno da espécie e, nesse procedimento de ajuste, pode-se incluir como condição de contorno ao próprio  $\mu$ . Por outro lado, observa-se nas Figuras 5.2a até 5.4b que o conjunto de cargas de Mulliken é melhor reproduzido pelo EEM em comparação ao conjunto de cargas CHELPG.

Há um comprometimento entre o cálculo dos espectros Raman via EEM e a fidelidade na reprodução das cargas e dos  $\mu$ , uma vez que as cargas atômicas parciais são responsáveis por uma parte importante no potencial de interação entre espécies.

A otimização dos parâmetros EEM para uma família de cátions que têm uma estrutura parecida, diferindo pelo tamanho da cadeia carbônica permite racionalizar os valores encontrados e sugerir algum significado químico em função da estrutura eletrônica dos cátions. Geralmente, atribui-se aos cátions derivados do imidazol uma considerável estabilidade química graças à deslocalização da carga positiva em torno do anel<sup>93</sup>. Por outro lado, as cadeias alquílicas saturadas ligadas a um dos átomos de nitrogênio do anel: (i) não apresentam a deslocalização ressonante apresentada pelos átomos do anel imidazólico e (ii) atuam como espécies polarizadoras do anel, quebrando a simetria observada no cátion mais simples  $[\text{mmIm}]^+$  e atuando como polarizadores potenciais sobretudo na metade do anel à qual estão ligados. Toda essa interpretação intuitiva do comportamento da nuvem eletrônica dos cátions estudados é corroborada pelos valores dos parâmetros EEM otimizados, pois observa-se que os valores encontrados para a dureza dos sítios referentes aos átomos das cadeias alquílicas são, em geral, maiores em relação às durezas dos átomos do anel.

A Figura 5.6 mostra os valores dos elementos do tensor polarizabilidade calculados pelo EEM e os respectivos valores calculados por química quântica. Os

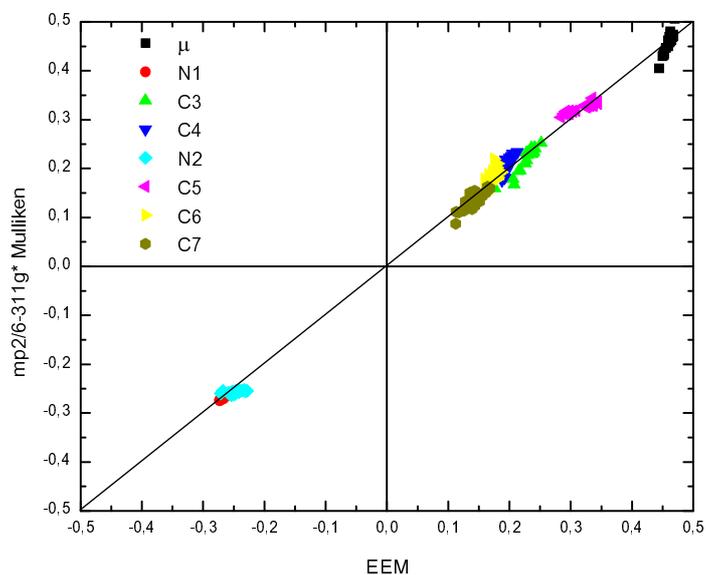
vários pontos para o mesmo sistema, correspondem aos vários ângulos diedrais possíveis definidos pela cadeia alquílica e o plano do anel imidazólio no [emIm]<sup>+</sup> isolado. Dessa forma, observa-se a habilidade dos parâmetros calibrados para as cargas e dipolos em reproduzir os valores dos elementos do tensor polarizabilidade do [emIm]<sup>+</sup>. Curiosamente, apesar das diferenças encontradas entre os parâmetros otimizados para reproduzir as cargas CHELPG e Mulliken, os dois conjuntos de parâmetros tiveram um desempenho similar na reprodução dos valores das polarizabilidades calculadas por química quântica. Nota-se, contudo, falhas no cálculo de alguns elementos do tensor polarizabilidade: ambos os conjuntos de parâmetros subestimam os elementos  $\alpha_{zz}$  e  $\alpha_{yy}$  e o conjunto de parâmetros otimizados para reproduzir as cargas de Mulliken superestima o elemento  $\alpha_{xy}$ .

**Tabela 5.1** Parâmetros empíricos do EEM para os cátions 1-alkil-3-metil-imidazólio que melhor reproduzem os valores obtidos utilizando cálculos de química quântica de cargas pelos modelos Mulliken.

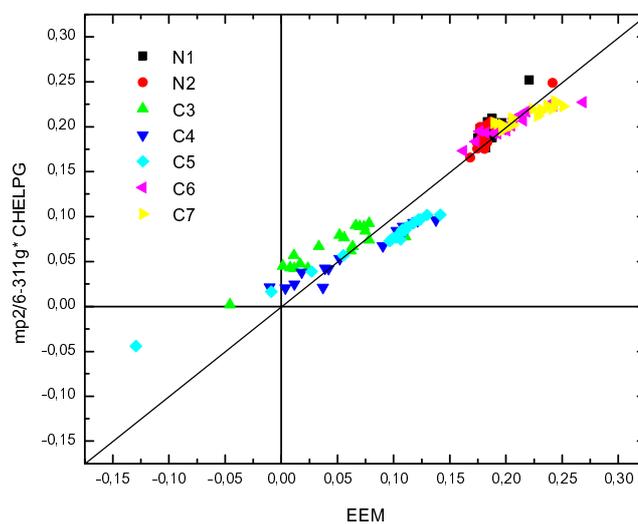
	[mmIm] <sup>+</sup>		[emIm] <sup>+</sup>		[bmIm] <sup>+</sup>	
	$\chi$ (J/C)	J(J/C <sup>2</sup> )	$\chi$ (J/C)	J(J/C <sup>2</sup> )	$\chi$ (J/C)	J(J/C <sup>2</sup> )
N1	4,61	16,85	4,28	16,68	7,33	20,00
N2	4,61	16,85	5,74	13,09	6,59	20,00
C3	0,31	18,37	5,34	14,3	3,31	18,65
C4	3,42	12,59	6,44	10,06	3,00	20,00
C5	3,42	12,59	6,47	11,36	3,00	19,74
C6	0,18	23,69	4,54	20,21	4,74	23,17
C7	0,18	23,69	3,74	22,04	3,93	21,56
C8			5,73	22,97	4,73	19,61
C9					5,81	23,08
C10					7,18	23,16

**Tabela 5.2** Parâmetros empíricos do EEM para os cátions 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio que melhor reproduzem os valores obtidos utilizando cálculos de química quântica *ab initio* de cargas pelos modelos CHELPG.

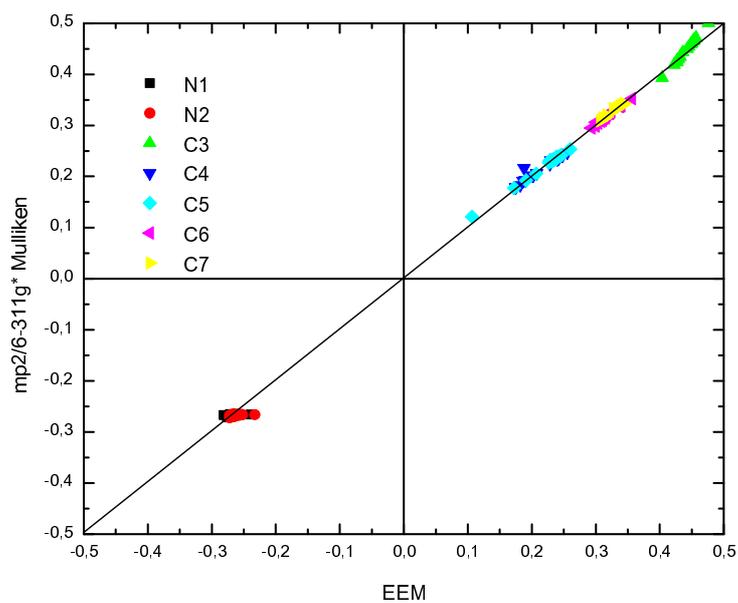
	[mmIm] <sup>+</sup>		[emIm] <sup>+</sup>		[bmIm] <sup>+</sup>	
	$\chi$ (J/C)	J(J/C <sup>2</sup> )	$\chi$ (J/C)	J(J/C <sup>2</sup> )	$\chi$ (J/C)	J(J/C <sup>2</sup> )
N1	0,64	11,34	3,72	22,60	8,12	30
N2	0,64	11,34	5,72	19,78	6,35	7,66
C3	1,17	10,97	5,36	19,05	6,04	8,11
C4	1,81	9,28	7,17	9,19	5,64	5,94
C5	1,81	9,28	7,29	10,35	9,55	30
C6	0,78	15,0	4,51	23,39	4,53	6,08
C7	0,78	15,0	3,02	25,98	4,95	4,95
C8			6,34	20,46	5,15	7,82
C9					8,19	19,12
C10					8,22	28,71



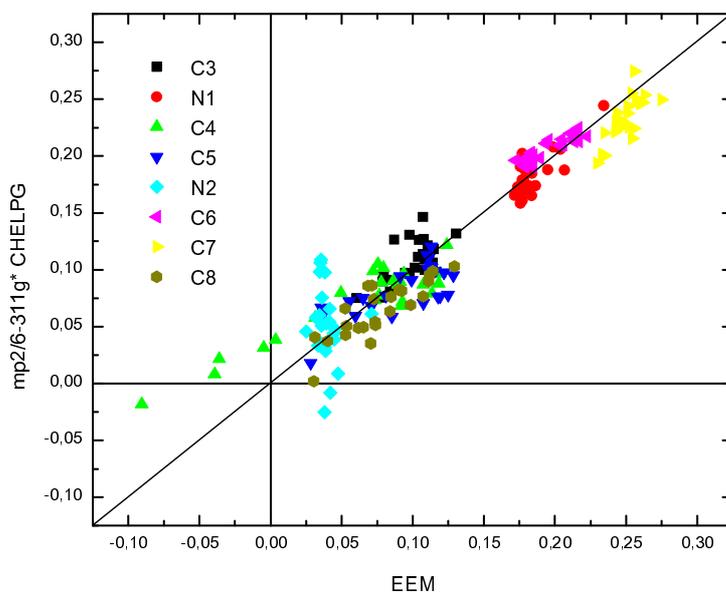
**Figura 5.2a** – Cargas do  $[\text{mmIm}]^+$  obtidas por cálculos de química quântica *ab initio* Mulliken versus cargas obtidas pelo EEM utilizando os parâmetros da Tabela 5.1.



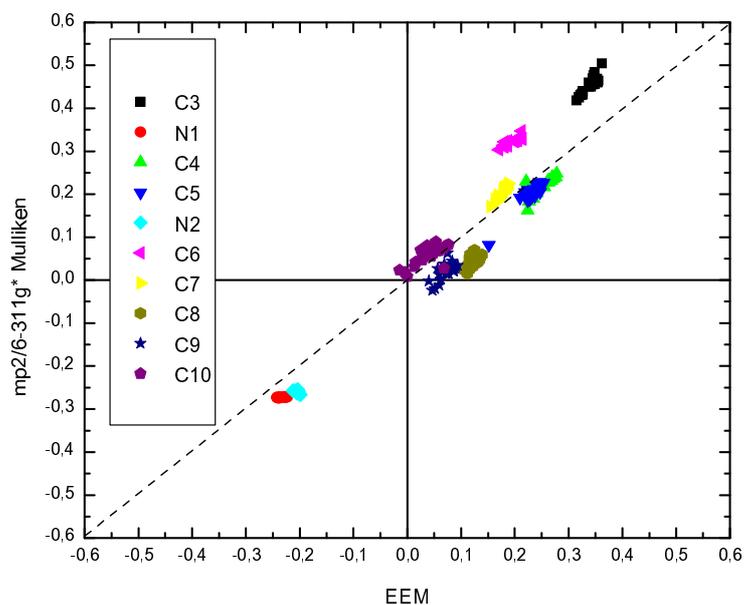
**Figura 5.2b** – Cargas do  $[\text{mmIm}]^+$  obtidas por cálculos de química quântica *ab initio* CHELPG versus cargas obtidas pelo EEM utilizando os parâmetros da Tabela 5.2.



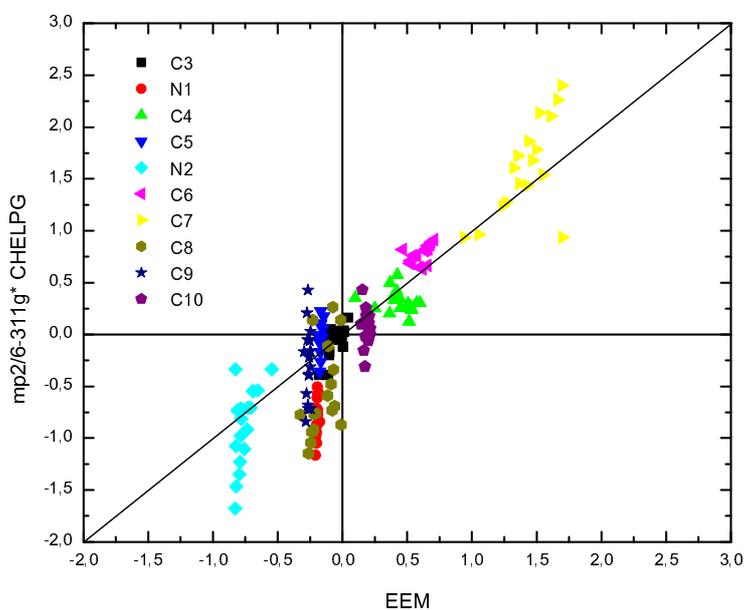
**Figura 5.3a** – Cargas do  $[\text{emIm}]^+$  obtidas por cálculos de química quântica *ab initio* de Mulliken versus cargas obtidas pelo EEM utilizando os parâmetros da Tabela 5.1.



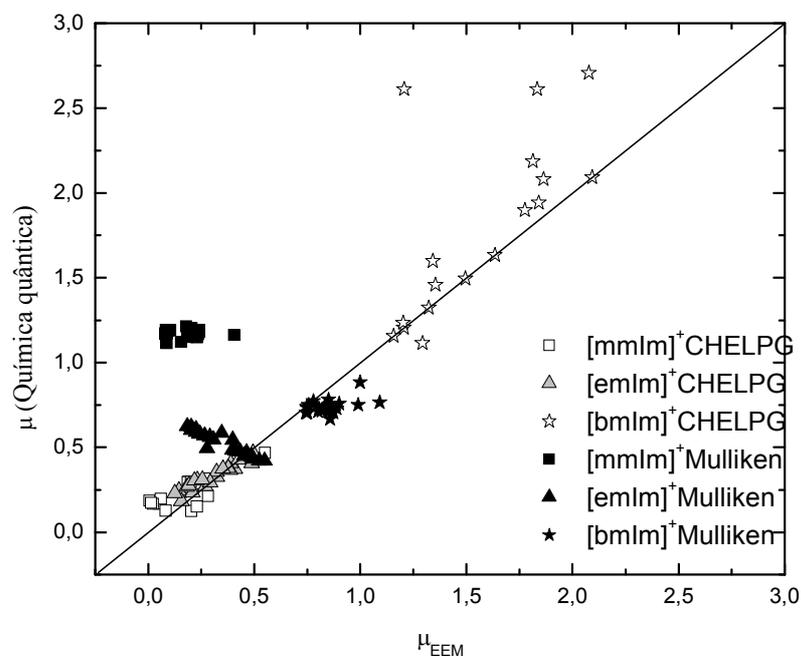
**Figura 5.3b** - Cargas do  $[\text{emIm}]^+$  obtidas por cálculos de química quântica *ab initio* CHELPG versus cargas obtidas pelo EEM utilizando os parâmetros da Tabela 5.2.



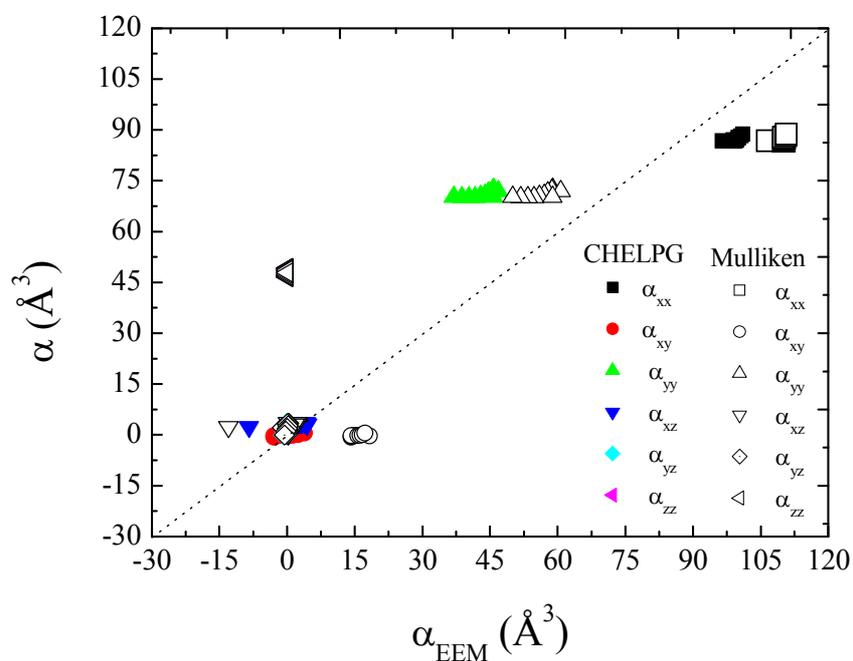
**Figura 5.4a** – Cargas do  $[\text{bmIm}]^+$  obtidas por cálculos de química quântica *ab initio* Mulliken versus cargas obtidas pelo EEM utilizando os parâmetros da Tabela 5.1.



**Figura 5.4b** – Cargas do  $[\text{bmIm}]^+$  obtidas por cálculos de química quântica *ab initio* CHELPG versus cargas obtidas pelo EEM utilizando os parâmetros da Tabela 5.2.



**Figura 5.5** – Momentos de dipolo ( $\mu$ ) dos cátions  $[\text{mmIm}]^+$ ,  $[\text{emIm}]^+$  e  $[\text{bmIm}]^+$  obtidos utilizando as cargas parciais obtidas pelo EEM que melhor se ajustam às cargas de Mulliken (símbolos pretos) e CHELPG em comparação com os  $\mu$  calculados por química quântica *ab initio*.



**Figura 5.6** – Componentes do tensor polarizabilidade  $[\text{emIm}]^+$  calculadas utilizando os parâmetros otimizados como alvo às cargas de Mulliken e CHELPG (símbolos coloridos) em comparação com as componentes do tensor polarizabilidade calculados por química quântica.

### 5.3 CONCLUSÕES

Dois novos conjuntos de parâmetros para o EEM foram calibrados e propostos para três cátions do tipo 1-*n*-alquil-3-metil-imidazólio, utilizando a aproximação de átomos unidos. O procedimento de calibração dos parâmetros  $\chi$  e  $J$  foi baseado em cálculos de química quântica e teve como objetivo a introdução do cálculo da polarizabilidade nos líquidos iônicos e a potencialidade de futuras simulações polarizáveis. As cargas atômicas parciais alvo para os ajustes com o EEM foram do tipo Mulliken e CHELPG e um conjunto de parâmetros foi calibrado para cada um desses modelos de carga. Os dois conjuntos de parâmetros tiveram um desempenho razoável na reprodução das cargas. Contudo, os parâmetros de Mulliken falham na reprodução dos momentos de dipolo dos cátions com maior cadeia lateral. Os conjuntos de parâmetros também apresentam algumas discrepâncias no cálculo de alguns elementos do tensor polarizabilidade, em particular, os dois conjuntos de parâmetros subestimam dois elementos do traço do tensor,  $\alpha_{zz}$  e  $\alpha_{yy}$ , e o conjunto de parâmetros otimizados para reproduzir as cargas de Mulliken superestima o elemento  $\alpha_{xy}$  para o cátion [emIm]<sup>+</sup>.

## 6 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DOS ESPECTROS RAMAN DE LÍQUIDOS IÔNICOS

### 6.1 INTRODUÇÃO

Os LI definidos no capítulo introdutório desta tese e os sais inorgânicos fundidos em temperatura elevada, como os cloratos estudados no capítulo 4, são sistemas formados por partículas carregadas envolvidas em interações eletrostáticas fortes. Contudo, apesar desta similaridade, as propriedades dinâmicas desses materiais são bem distintas. Essa dinâmica lenta também se reflete nas taxas de relaxação observadas nas funções de correlação temporais de polarizabilidade e nos espectros Raman calculados.

Neste capítulo, são mostrados os resultados da simulação computacional dos espectros Raman dos LI pelo EEM e pelo modelo dipolo induzido por dipolo, DID. Os programas escritos e testados para o ânion clorato foram adaptados para sistemas poliatômicos flexíveis. Os sistemas estudados foram os líquidos iônicos com cátions do tipo 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio. A comparação sistemática entre os resultados obtidos pelos cálculos dos espectros Raman pelos modelos DID e EEM nesses sistemas pode: (i) reforçar a consistência dos métodos de cálculo da polarizabilidade coletiva e (ii) as duas descrições distintas para a polarizabilidade podem oferecer parâmetros para avaliar a capacidade dos modelos em reproduzir as formas das bandas observadas na região de frequências baixas dos espectros Raman.

## 6.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

As simulações de Dinâmica Molecular foram feitas com modelos de átomos unidos onde os átomos de hidrogênio não são considerados explicitamente. Os ânions investigados são o cloreto e o hexafluorofosfato, são representados por um sítio de interação Lennard-Jones com carga formal -1. Os cátions estudados foram os seguintes derivados alquílicos do *n*-metil-imidazol: 1-etil-3-metilimidazólio e 1-butil-3-metilimidazólio, de agora em diante chamados [emIm]<sup>+</sup> e [bmIm]<sup>+</sup>. Os parâmetros potenciais para os cátions incluem os termos inter e intramoleculares. Os parâmetros intermoleculares contêm termos de alcance curto do tipo Lennard-Jones e termos eletrostáticos de alcance longo devidos à interação Coulômbica entre as cargas parciais. As interações Coulômbicas de alcance longo foram tratadas com o método da soma Ewald. Os termos potenciais intramoleculares contêm termos quadráticos para os estiramentos, dobramentos e torções de diedro<sup>94</sup>.

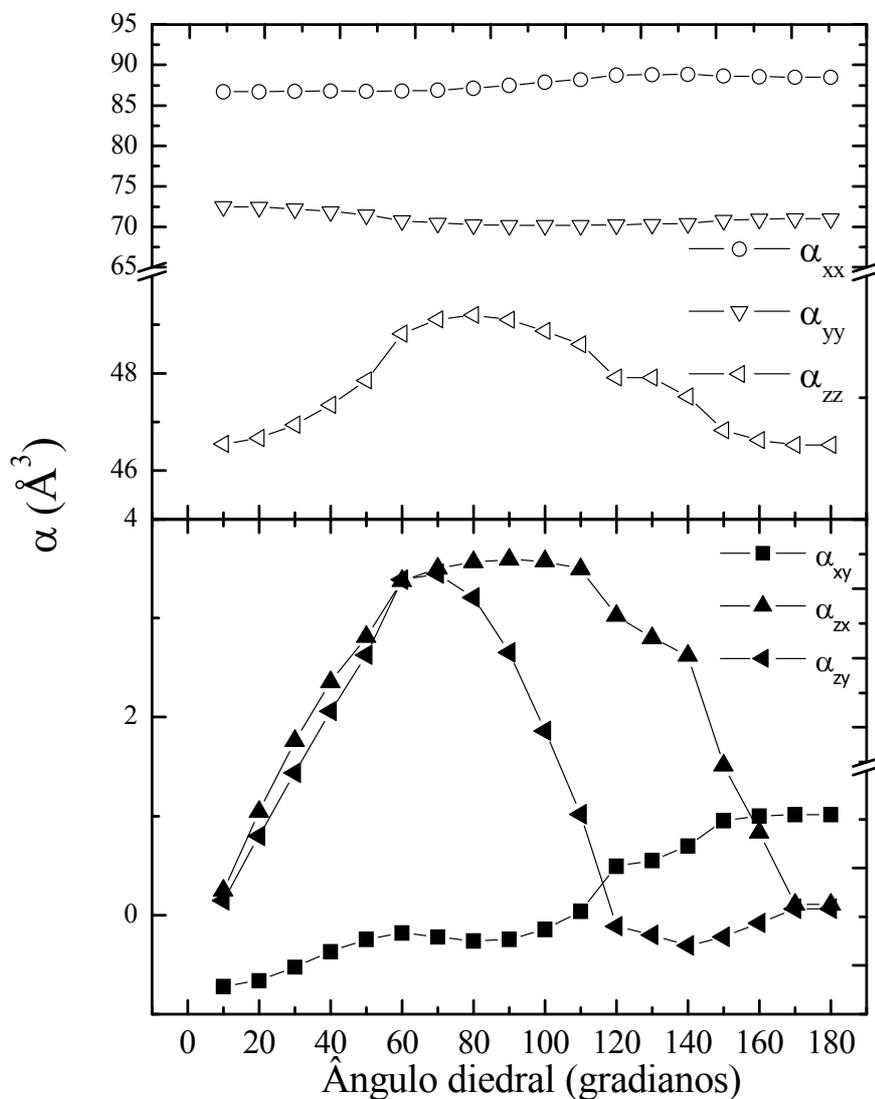
Foi utilizada uma caixa cúbica contendo 200 cátions e 200 ânions à pressão de equilíbrio de 1.0 bar, como sistema para as simulações de dinâmica molecular. A temperatura escolhida para as simulações foi de 400 K, em função da dinâmica lenta característica destes líquidos iônicos em temperaturas inferiores. Dessa forma, a energia cinética permite um deslocamento iônico suficientemente grande para produzir resultados em simulações de dinâmica molecular com tempo total da ordem de 1 *ns* no *ensemble* NVE. O intervalo de tempo entre os passos de simulação foi fixado em 3.0 fs.

As simulações de Dinâmica Molecular dos líquidos iônicos estudados neste capítulo foram feitas com cargas atômicas parciais fixas. Para a inclusão dos efeitos de polarização, foi utilizado o EEM para calcular as cargas atômicas parciais utilizando as configurações geradas ao longo de uma simulação de dinâmica molecular não

polarizável. Dessa forma, foi adotado um procedimento semelhante ao adotado por Chelli e colaboradores<sup>79</sup> e assumiu-se a aproximação de que a estrutura e a dinâmica dos líquidos iônicos em tempos *curtos* dos sistemas estudados não são influenciadas significativamente pelos efeitos de polarização. Sabe-se, contudo, que a introdução de efeitos de polarização em líquidos iônicos é sugerida na literatura<sup>95</sup> como uma forma de melhorar o resultado do cálculo de propriedades dinâmicas de escala temporal larga como condutividade, coeficientes de difusão e relaxação estrutural.

Foram utilizados os valores de polarizabilidade no vácuo calculados por química quântica como parâmetros de entrada para o cálculo dos espectros Raman dos líquidos iônicos pelo modelo DID. Dado o tamanho dos cátions e a flexibilidade da cadeia alquílica, foi utilizado um conjunto de polarizabilidades obtido em vários ângulos diedrais diferentes definidos pelos átomos C3 – N2 – C7 – C8 (veja a Figura 6.1, para observar o comportamento da polarizabilidade com a variação do ângulo diedral).

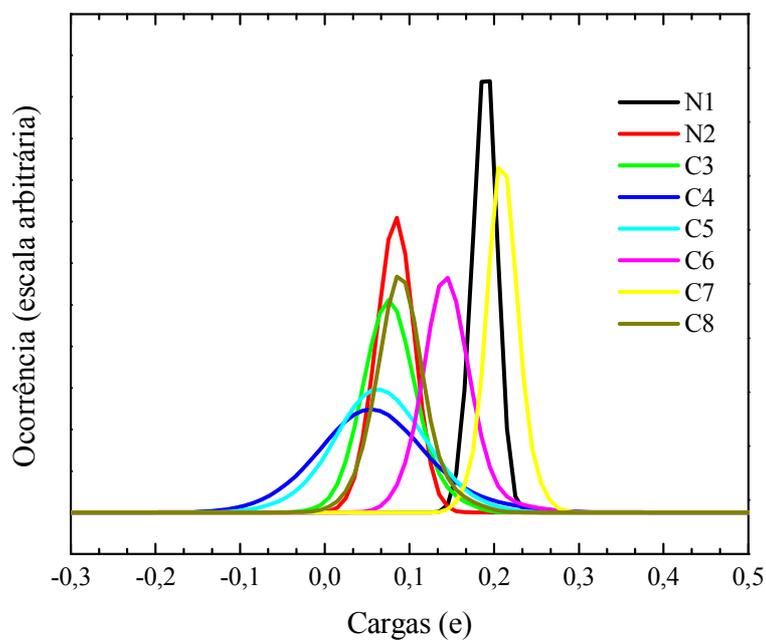
O conjunto de configurações utilizadas,  $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ , foi gerado em uma simulação de dinâmica molecular com cargas fixas. Os efeitos de polarização foram introduzidos posteriormente, ou seja, a evolução das coordenadas atômicas calculadas por dinâmica molecular foi calculada considerando que as cargas atômicas parciais eram fixas e, posteriormente, o maquinário do EEM foi aplicado para calcular as cargas resultantes dos efeitos de interação pelo modelo polarizável. Portanto, é importante enfatizar que foi adotada a aproximação de que a estrutura e a dinâmica dos líquidos iônicos na escala de tempo de interesse não são consideravelmente influenciadas pela polarizabilidade.



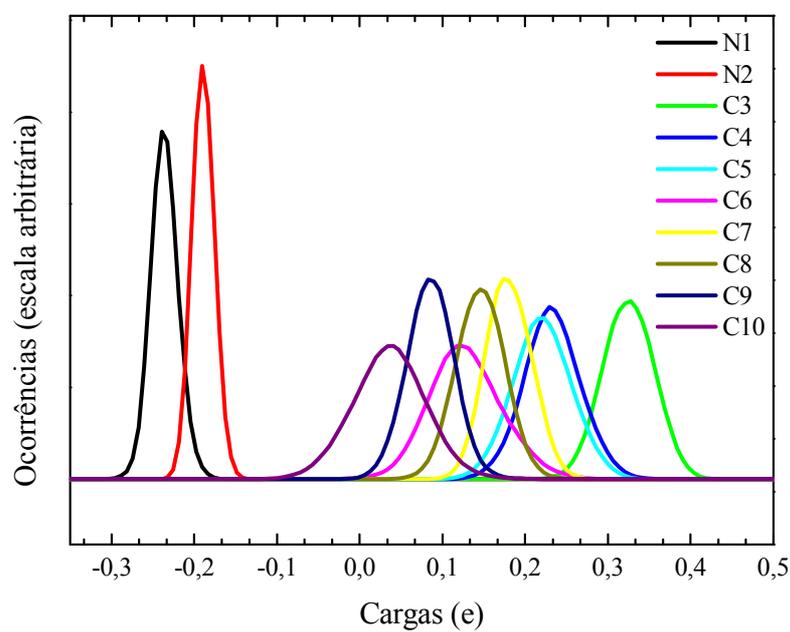
**Figura 6.1** Valores das componentes do tensor polarizabilidade no vácuo calculados por química quântica *ab initio* (MP2 6-311g\*) para o cátion  $[\text{emIm}]^+$  em função do ângulo diedral definido pelos átomos C3 – N2 – C7 – C8 utilizados como dados de entrada para o cálculo da polarizabilidade no líquido.

### 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme explicado nas seções anteriores, as equações do EEM foram aplicadas às configurações geradas durante a simulação de Dinâmica Molecular onde foram utilizadas cargas atômicas parciais fixas. Por esse procedimento, foram obtidas as distribuições de cargas atômicas parciais mostradas nas figuras 6.2 e 6.3, utilizando a equação 2.13 para os cátions  $[\text{emIm}]^+$  e  $[\text{bmIm}]^+$  (o esquema geral de numeração dos sítios nos cátions está na Figura 5.1). As distribuições de carga auxiliam a caracterizar a estabilidade do método polarizável aplicado aos cátions  $[\text{emIm}]^+$  e  $[\text{bmIm}]^+$  uma vez que é conhecida da literatura<sup>39</sup> a tendência do EEM em superestimar a polarizabilidade com o aumento da cadeia molecular. São observados desvios dos valores médios das cargas atômicas parciais apresentadas pelos cátions no líquido iônico em relação às respectivas cargas atômicas parciais dos cátions no vácuo, em função das interações experimentadas pelos cátions com os vizinhos. Esse efeito de fases condensadas sobre as cargas atômicas parciais é mais intenso sobre o  $[\text{emIm}]^+$ , onde os valores das cargas parciais dos nitrogênios é semelhante à carga dos demais átomos. No cátion  $[\text{bmIm}]^+$ , os átomos de nitrogênio do anel mantêm a carga negativa em relação aos átomos de carbono.



**Figura 6.2** Distribuição de ocorrências de cargas atômicas parciais do cátion  $[\text{emIm}]^+$ , normalizadas pela área das distribuições no sal  $[\text{emIm}]\text{Cl}$ .



**Figura 6.3** Distribuição de ocorrências de cargas atômicas parciais do cátion  $[\text{bmIm}]^+$ , normalizadas pela área das distribuições no sal  $[\text{bmIm}]\text{Cl}$ .

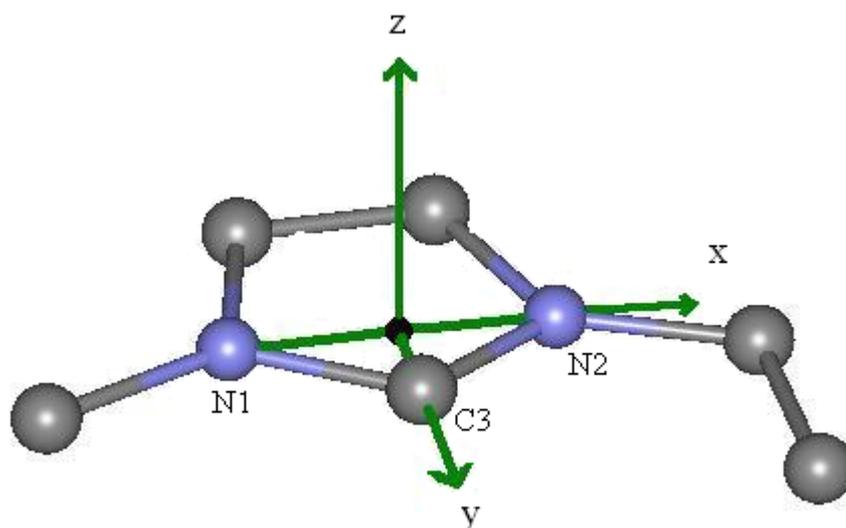
### 6.3.1 DOMÍNIO TEMPORAL

A forma geométrica dos cátions 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio lhes confere uma anisotropia reorientacional que pode ser investigada pelo cálculo de funções de correlação reorientacionais,  $C_{Ru}(t)$ , definidas como

$$C_{Ru}(t) = \langle \hat{\mathbf{u}}(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}(0) \rangle, \quad 6.1$$

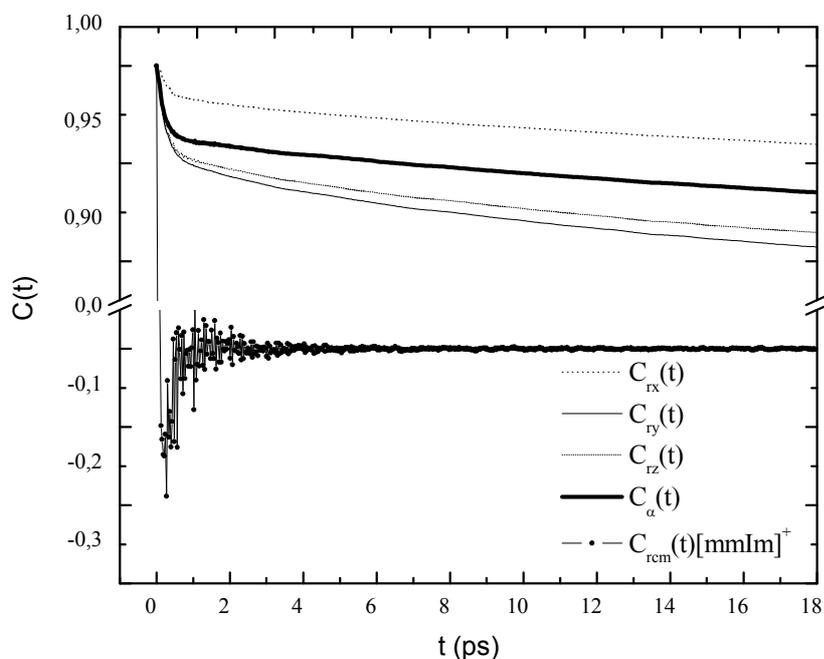
onde  $\hat{\mathbf{u}}$  é o vetor unitário ao longo das direções apropriadas. Foram calculadas as funções de correlação reorientacionais para três direções ortogonais: ao longo da direção x, definida pelos átomos N1 e N2, direção y, definida pelo ponto médio entre os átomos N1 e N2 e pelo átomo C3 e a direção z e ortogonal a x e y, conforme esquematizado na Figura 6.4. Com o propósito de verificar a consistência os resultados obtidos, foram calculadas as funções de correlação reorientacionais e de polarizabilidade anisotrópica *single particle* dos cátions. A Figura 6.4 mostra os eixos definidos pelos próprios átomos do anel imidazólio, utilizados para o cálculo das funções de correlação reorientacionais. As Figuras 6.5, 6.6 e 6.7 mostram as funções de correlação no tempo da polarizabilidade anisotrópica *single particle*,  $C_{aniso}(t)$ , para o [mmIm]Cl, [emIm]Cl e [bmIm]Cl.

As diferenças nas razões de relaxação das funções de correlação no tempo dos vetores **x**, **y** e **z** ( $C_{Rx}(t)$ ,  $C_{Ry}(t)$  e  $C_{Rz}(t)$ ) indicam o grau de anisotropia reorientacional para cada um dos cátions em que a reorientação do vetor **x** é mais lenta em relação aos demais vetores.

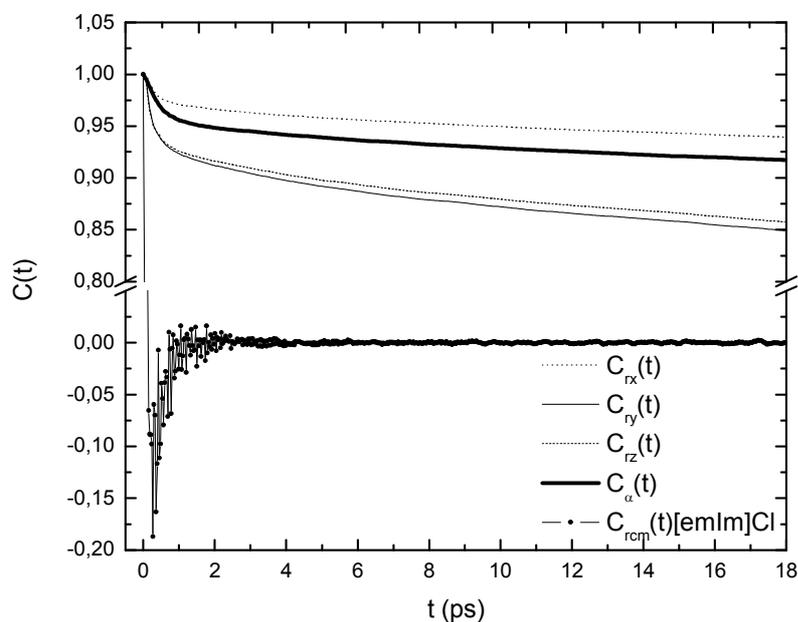


**Figura 6.4** Representação esquemática dos eixos x, y e z ortogonais, definidos pelos próprios átomos do anel imidazólio utilizados para o cálculo das ACFs reorientacionais.

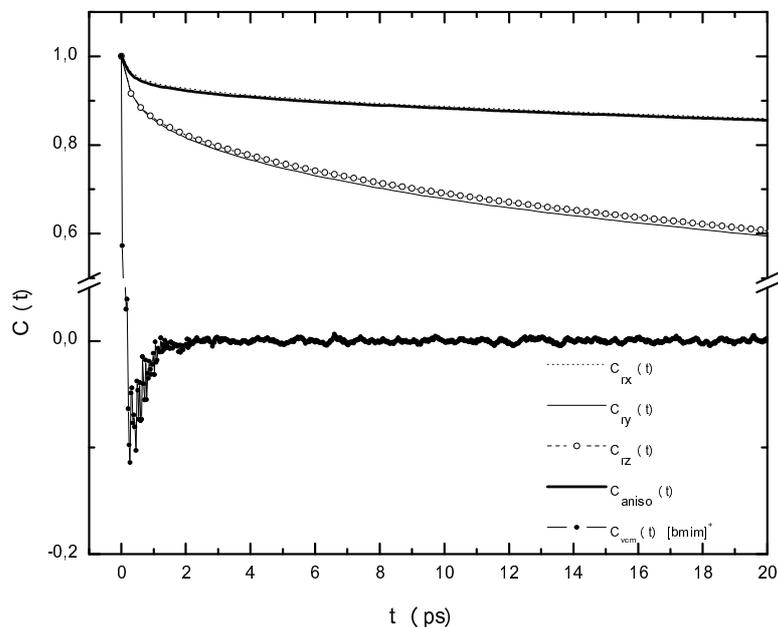
Observa-se também que a dinâmica reorientacional é progressivamente mais lenta e anisotrópica com o aumento da cadeia ligada ao anel em função do impedimento espacial e pelo aumento do momento de inércia na direção x causado pelo aumento do comprimento da cadeia carbônica. A  $C_{aniso}(t)$  reflete a média da reorientação do cátion como um todo. Essa reorientação global média é uma média ponderada onde a componente reorientacional mais lenta tende a determinar a taxa de relaxação global. De fato, observa-se na Figura 6.7 que a  $C_{aniso}(t)$  tem praticamente o mesmo decaimento que  $C_{Rx}(t)$  no  $[bmIm]^+$  que é a componente reorientacional mais lenta em relação às demais componentes. Esse é um comportamento similar ao mostrado na Figura 4.10 para  $C_{aniso}(t)$  do  $ClO_3^-$  em relação às respectivas funções reorientacionais.



**Figura 6.5** Funções de correlação no tempo para o cátion  $[\text{mmIm}]^+$  no sistema  $[\text{mmIm}]\text{Cl}$ . As  $C_{Rx}(t)$ ,  $C_{Ry}(t)$  e  $C_{Rz}(t)$  são as funções de correlação reorientacionais dos vetores x, y e z definidos pelos átomos do cátion (veja a definição dos eixos x, y e z na Figura 6.1) e  $C_{rcm}(t)$  são as funções de correlação no tempo da velocidade do centro de massas do cátion.



**Figura 6.6** Funções de correlação no tempo para o cátion  $[\text{emIm}]^+$  no sistema  $[\text{emIm}]\text{Cl}$ . As  $C_{Rx}(t)$ ,  $C_{Ry}(t)$  e  $C_{Rz}(t)$  são as funções de correlação reorientacionais dos vetores x, y e z definidos pelos átomos do cátion (veja a definição dos eixos x, y e z na Figura 6.1) e  $C_{rcm}(t)$  são as funções de correlação no tempo da velocidade do centro de massas do cátion.

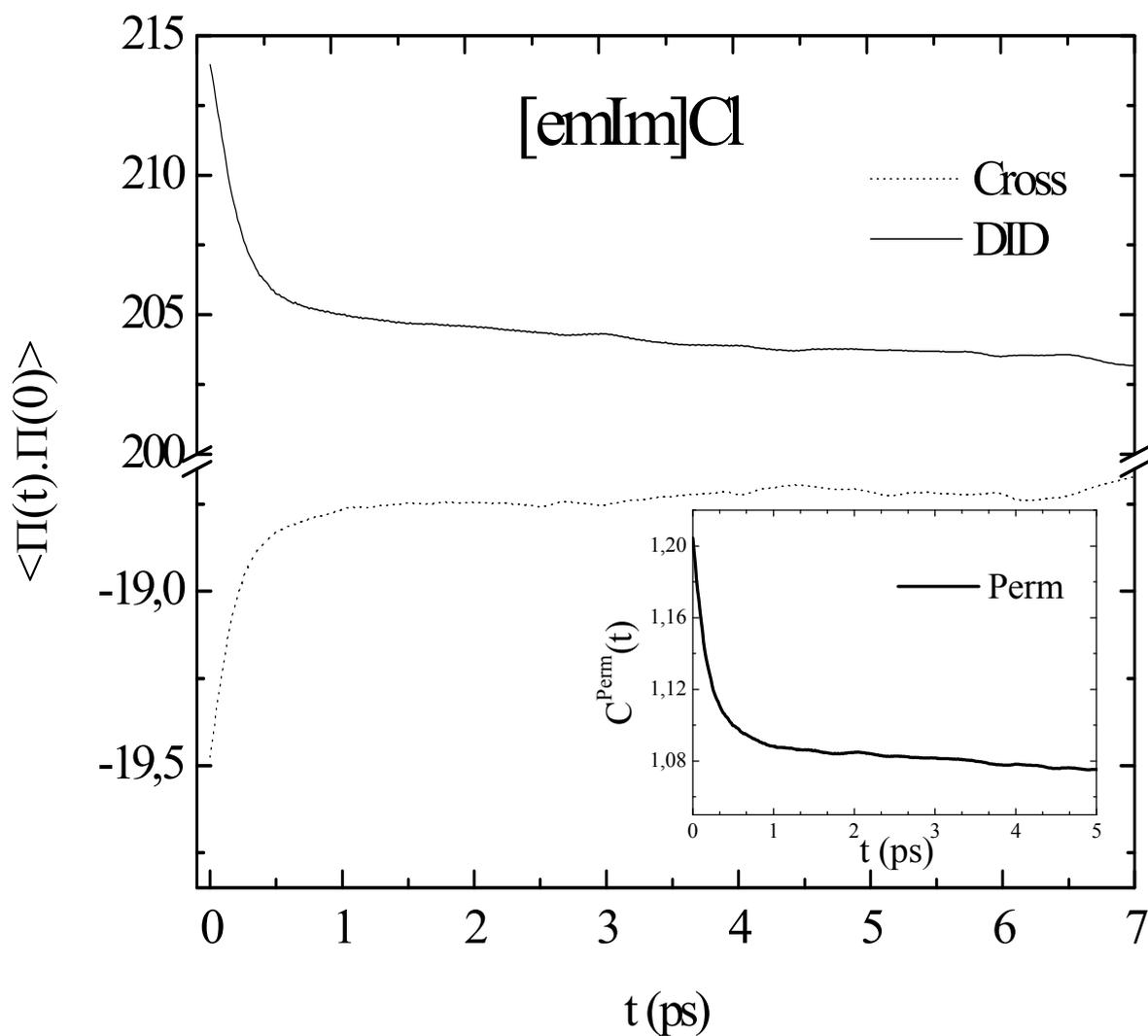


**Figura 6.7** Funções de correlação no tempo para o cátion  $[\text{bmIm}]^+$  no sistema  $[\text{bmIm}]\text{Cl}$ . As  $C_{R_x}(t)$ ,  $C_{R_y}(t)$  e  $C_{R_z}(t)$  são as funções de correlação reorientacionais dos vetores x, y e z definidos pelos átomos do cátion (veja a definição dos eixos x, y e z na Figura 6.1) e  $C_{rcm}(t)$  são as funções de correlação no tempo da velocidade do centro de massas do cátion.

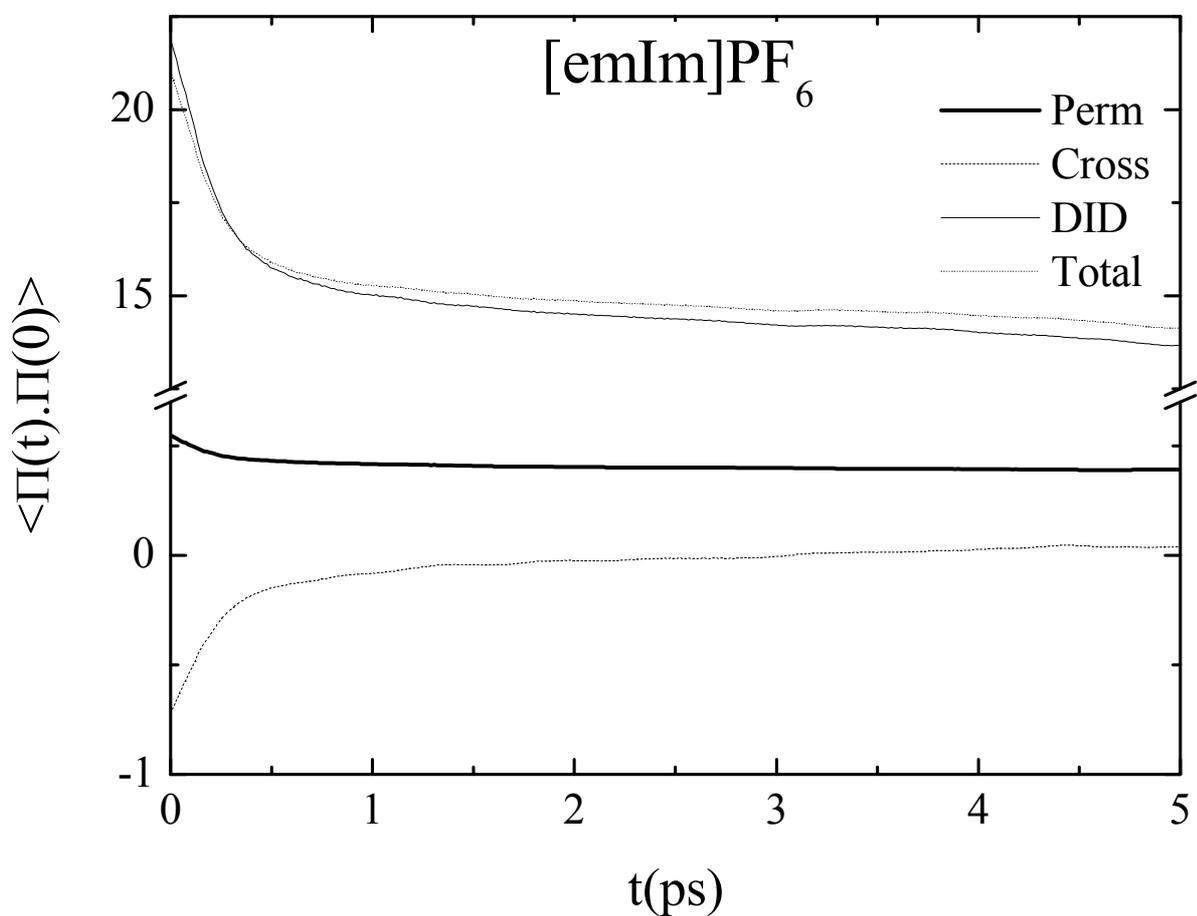
As  $C_{aniso}(t)$  *single particle* apresentam dois indícios usuais consistentes com o comportamento das funções de correlação para polarizabilidade: (i) um decaimento rápido em valores de tempo curtos tendendo a uma exponencial em valores de tempo longos (ii) uma razão de decaimento semelhante às funções  $C_R(t)$ . Nos gráficos das Figuras 6.5, 6.6 e 6.7, as  $C_{aniso}(t)$  são mostradas apenas até 18 ps, ou seja, apenas até que seja alcançado o regime exponencial das funções no tempo. Estima-se que a relaxação reorientacional deste sistema ocorra na escala de tempo de nanosegundos, o mesmo, portanto, vale para as funções de relaxação de polarizabilidade.

De acordo com a equação 2.21 do capítulo 2, é evidente a possibilidade de separação dos mecanismos atuantes na relaxação da polarizabilidade total coletiva,  $\Pi_{\alpha\beta}^{Total}(\mathbf{r},t)$ , entre a componente reorientacional (Perm) e induzida por interação (DID). Dessa forma, obtém-se informações sobre a dinâmica dos mecanismos que modulam a  $\Pi_{\alpha\beta}^{Total}(\mathbf{r},t)$ . Esse tipo de informação é dificilmente acessada experimentalmente.

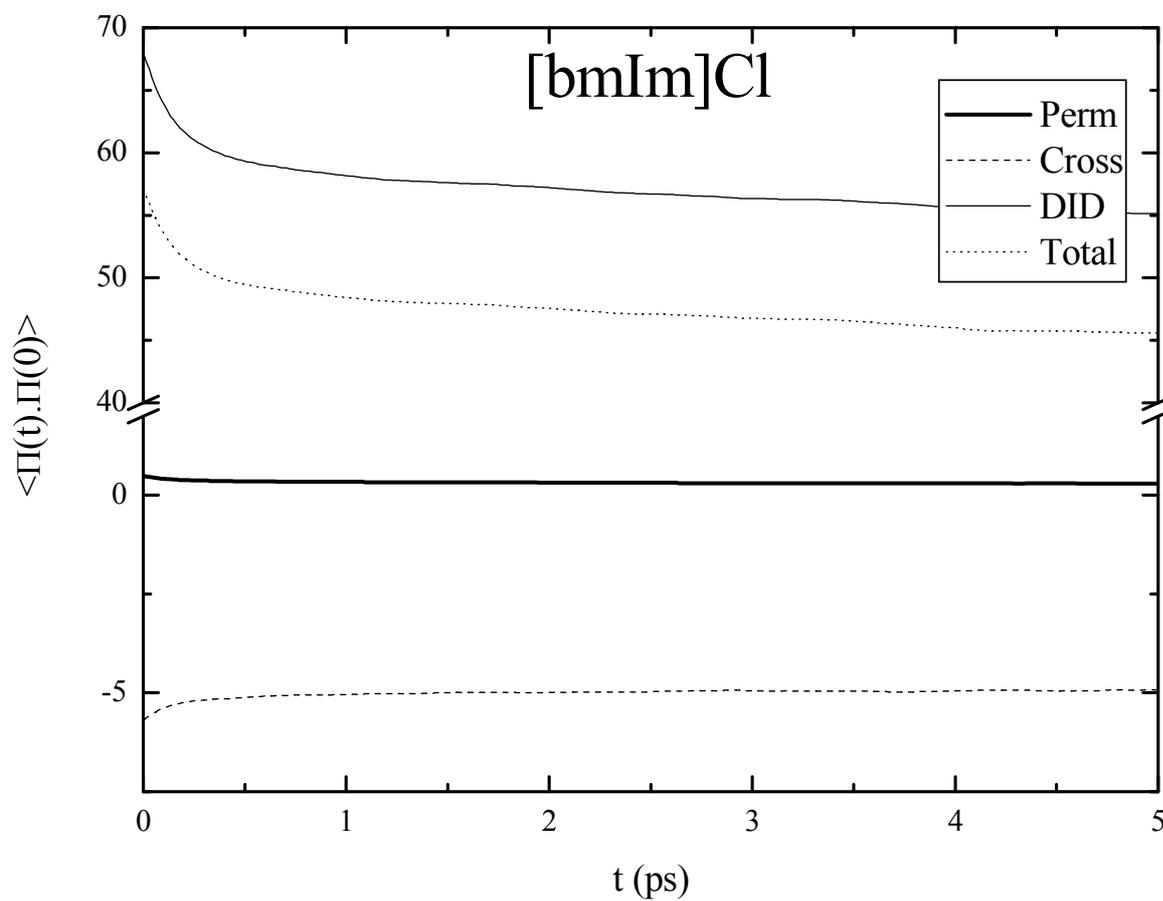
As Figuras 6.8, 6.9 e 6.10 mostram, respectivamente, as funções de correlação no tempo da  $\Pi_{\alpha\beta}^{Total}(\mathbf{r},t)$  e de suas componentes reorientacional (Perm), induzida por interação (DID) e cruzada (Cross) para os líquidos iônicos [emIm]Cl, [emIm]PF<sub>6</sub> e [bmIm]Cl. Os gráficos sugerem que para estes três líquidos iônicos, o mecanismo de relaxação DID assume um papel consideravelmente maior em relação aos demais mecanismos na relaxação da  $\Pi_{\alpha\beta}^{Total}(\mathbf{r},t)$ . Esse fato contrasta com o observado para muitos sistemas, como os próprios cloratos fundidos em temperaturas elevadas estudados no capítulo 4 e para diversos líquidos moleculares encontrados na literatura como água<sup>96</sup>, N-metil formamida<sup>97</sup> e etanol<sup>98</sup>. Na grande maioria dos sistemas líquidos, a componente reorientacional tem a maior contribuição no processo de relaxação da  $\Pi_{\alpha\beta}^{Total}(\mathbf{r},t)$ . Esse predomínio do mecanismo DID é mais nítido no líquido iônico com ponto de liquefação mais elevado, o [emIm]Cl, o qual é sólido à temperatura ambiente. O valor inicial da função de correlação da componente DID, para esse sistema é 200 vezes maior que a respectiva ACF para a componente reorientacional. Observa-se nas Figuras 6.8 e 6.9 que a função de correlação no tempo da  $\Pi_{\alpha\beta}^{Total}(\mathbf{r},t)$  é muito semelhante à componente DID. Isso se deve à predominância da componente DID, enquanto a componente Perm é pouco pronunciada e a sua contribuição se anula com a adição da componente Cross que é negativa.



**Figura 6.8** Funções de correlação das contribuições à polarizabilidade coletiva reorientacional (Perm), induzida por interação (DID) e cruzada (Cross) para o sistema [emIm]Cl. A contribuição da componente reorientacional é muito pequena se comparada à contribuição DID e, portanto, foi colocada em um gráfico inserido em escala apropriada.

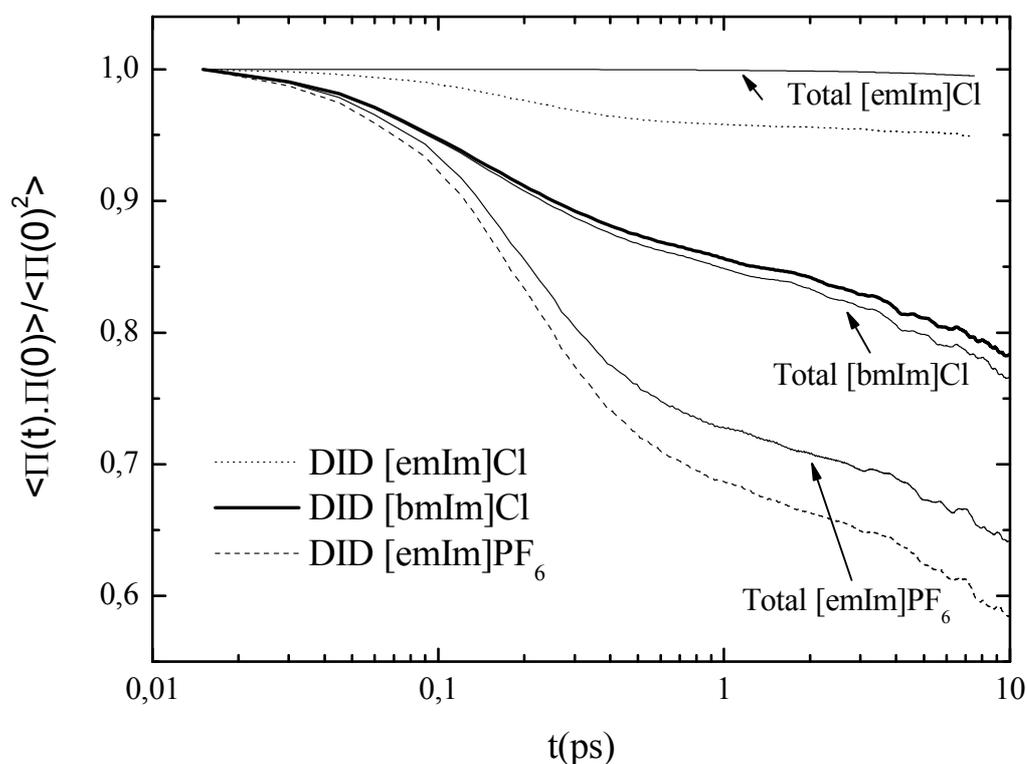


**Figura 6.9** Funções de correlação para a polarizabilidade total (Total) e suas contribuições reorientacional (Perm), induzida por interação (DID) e cruzada (Cross) para o sistema [emIm]PF<sub>6</sub>.



**Figura 6.10** Funções de correlação para a polarizabilidade total (Total) e suas contribuições reorientacional (Perm), induzida por interação (DID) e cruzada (Cross) para o sistema [bmIm]Cl.

Na Figura 6.11, são mostradas as ACFs das componentes induzida por interação, DID, e Total normalizadas pelo valor inicial para os três sistemas onde essas funções foram calculadas. Observa-se que a taxa de relaxação da ACF Total é bastante semelhante à taxa de decaimento da ACF DID, essa informação é consistente, pois o mecanismo DID é o predominante na relaxação da polarizabilidade total e a componente reorientacional desempenha um papel menor.



**Figura 6.11** Funções de correlação de polarizabilidade coletiva total e induzida por interação, ambas normalizadas à unidade, para os sistemas [emIm]Cl, [bmIm]Cl e [emIm]PF<sub>6</sub>. (dadas pela soma das contribuições reorientacional, induzida por interação e cruzada).

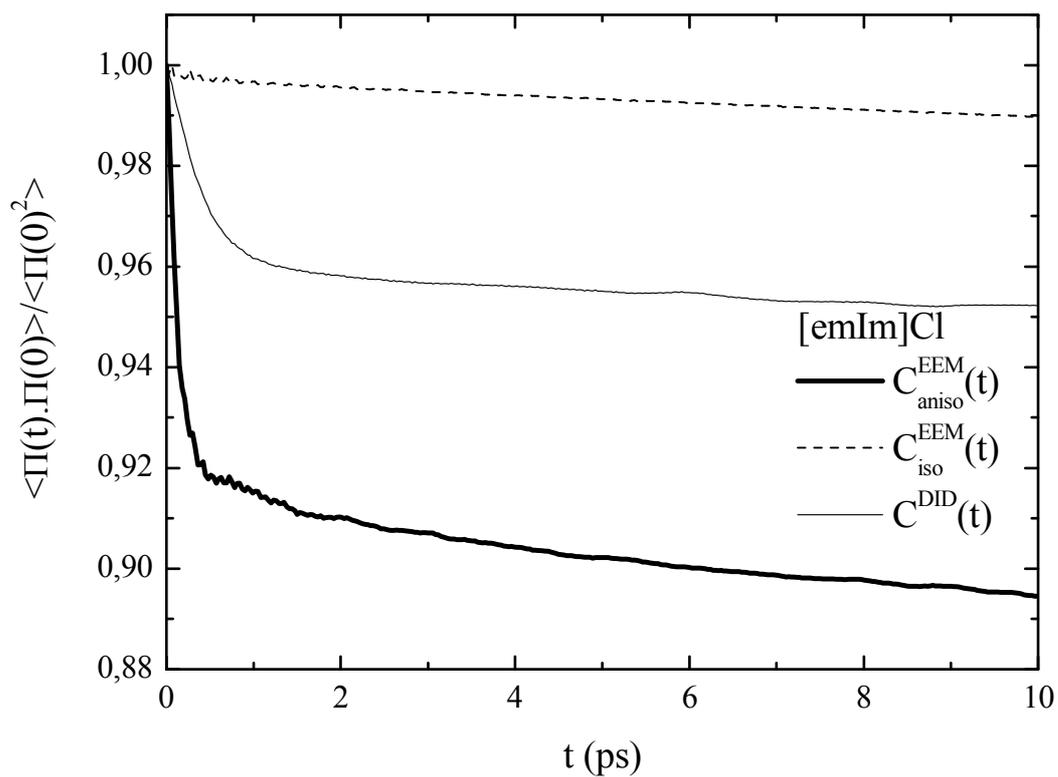
É conhecido que uma contribuição forte do termo induzido por interação, tal qual ocorre nos líquidos iônicos estudados neste capítulo, sugere a participação de outros mecanismos no processo de relaxação da polarizabilidade que ocorrem em distâncias curtas<sup>99</sup>. Esses mecanismos adicionais são provenientes de sobreposição de nuvens eletrônicas de partículas vizinhas, de interações envolvendo multipolos, ou mesmo, do mecanismo induzido por interação de segunda ordem. Apesar de não terem sido considerados nos modelos utilizados neste capítulo, geralmente, os termos adicionais acrescentam sinal oposto ao da contribuição DID<sup>100</sup>. Portanto, o grau de participação do mecanismo induzido por interação na relaxação da polarizabilidade dos líquidos iônicos sugere que outros mecanismos estejam atuando na relaxação da  $\Pi_{\alpha\beta}^{Total}(\mathbf{r}, t)$ .

Em alguns líquidos precursores de vidros o espectro Raman despolarizado foi interpretado como vindo primariamente do mecanismo DID<sup>101</sup> e estudado com modelos baseados na teoria de acoplamento dos modos que associa o espectro Raman às flutuações de densidade microscópicas. Cummins<sup>102</sup> e colaboradores também atribuíram o espectro Raman em frequências baixas do salol como vindo inteiramente do mecanismo DID. No trabalho de Sampoli e colaboradores<sup>103</sup>, é reportada a importância do mecanismo DID para o espectro Raman despolarizado do líquido orto-terfenil. Dessa forma, a predominância do mecanismo DID mostrada nas funções de correlação de polarizabilidade dos líquidos iônicos estudados nesta tese, tem suporte de resultados similares publicados na literatura com outros sistemas formadores de vidros.

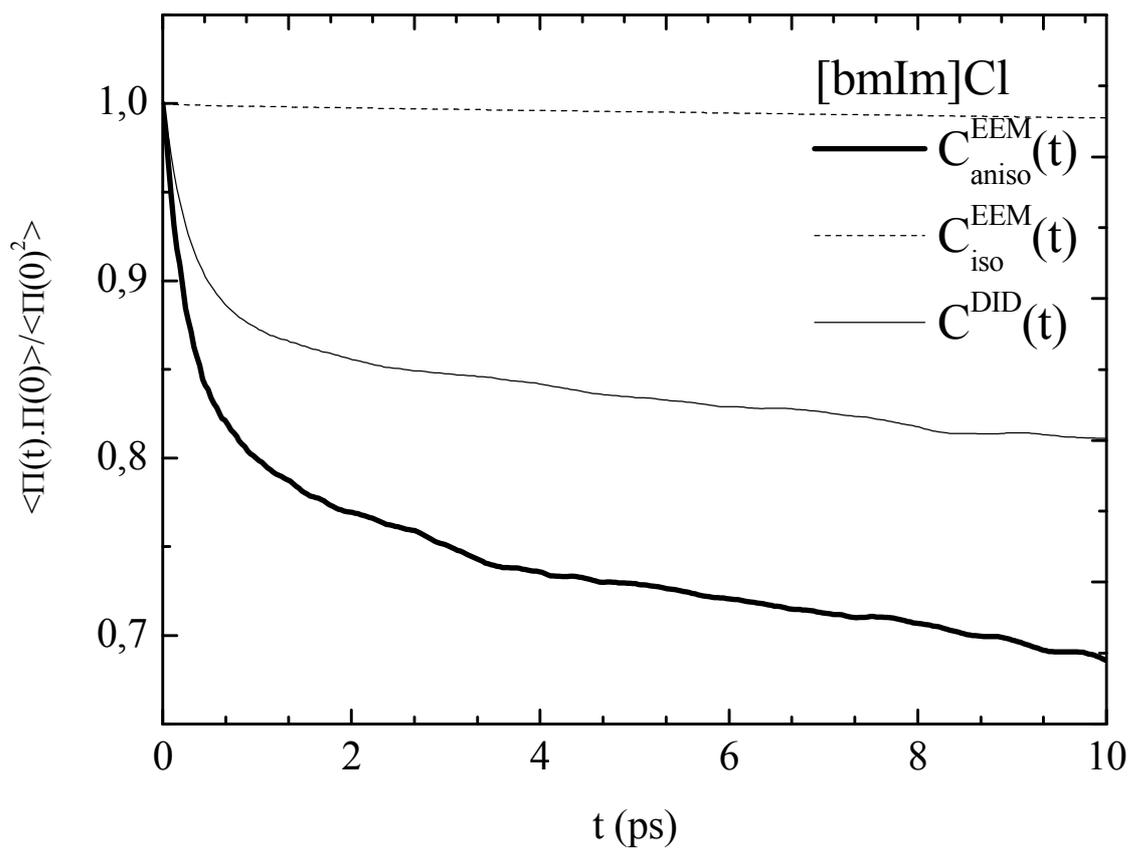
São conhecidas as dificuldades inerentes ao cálculo da polarizabilidade de espécies poliatômicas do tamanho dos cátions estudados nesse capítulo. Essas dificuldades são, em parte, decorrentes dos modelos que envolvem uma única polarizabilidade e um operador interação que inclui apenas os centros de massa das

espécies polarizáveis interagentes, desconsiderando a flexibilidade das espécies e também os detalhes de interações em partes da molécula. Para lidar com essa dificuldade, encontram-se algumas propostas na literatura como o modelo de dipolo pontual de Thole<sup>104</sup>, onde cada átomo da molécula tem seu próprio tensor polarizabilidade. O modelo EEM, por outro lado, aparenta ter mais habilidade em captar flutuações da polarizabilidade, uma vez que a descrição da flutuação de carga ocorre de átomo para átomo dentro cátion e os parâmetros que descrevem essa flutuação foram calibrados com cálculos de química quântica. Dessa forma, o EEM apresenta a uma descrição melhor da polarizabilidade como um todo, contudo ainda não apresenta a potencialidade teórica de investigar separadamente os mecanismos que participam da relaxação da  $\Pi_{\alpha\beta}^{Total}(\mathbf{r}, t)$ .

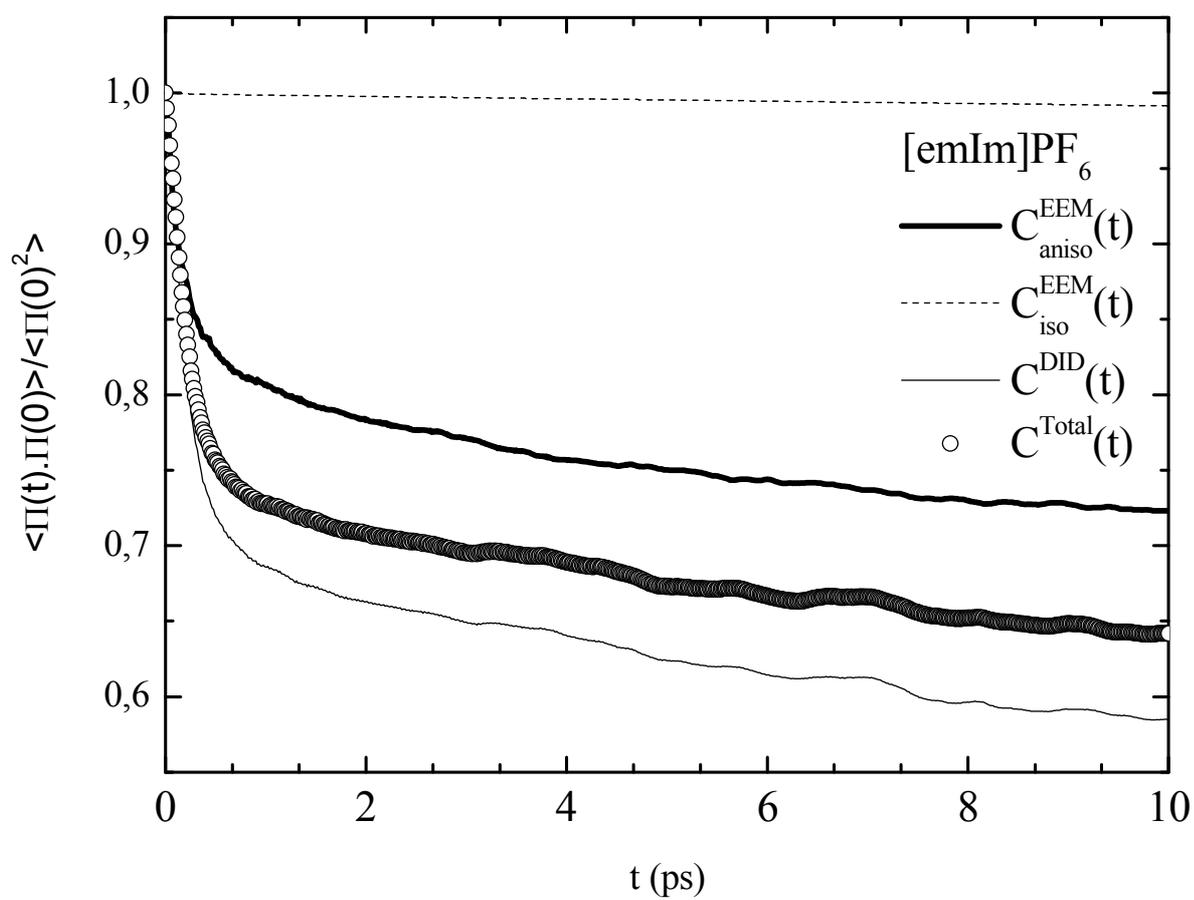
Observa-se nas figuras 6.12 até 6.15 as funções de correlação de polarizabilidade isotrópica e anisotrópica, calculadas pelos modelos EEM e, para comparação, são colocadas também as funções de correlação pelo modelo DID. As diferenças nas taxas de relaxação observadas entre as funções de correlação de polarizabilidade dos dois modelos indicam a complexidade da combinação de mecanismos atuantes na relaxação da polarizabilidade nos líquidos iônicos. Portanto, observa-se uma complementaridade e coerência de informações entre os modelos DID e EEM, indicando uma necessidade de inclusão modelos que possam estar atuando e sendo negligenciados, como os mecanismos de curto alcance já mencionados. As figuras também mostram a relaxação no tempo da componente isotrópica dos espectros Raman, consideravelmente mais lenta que a componente anisotrópica, pois esta componente está fortemente vinculada às flutuações de densidade e à relaxação da estrutura do material.



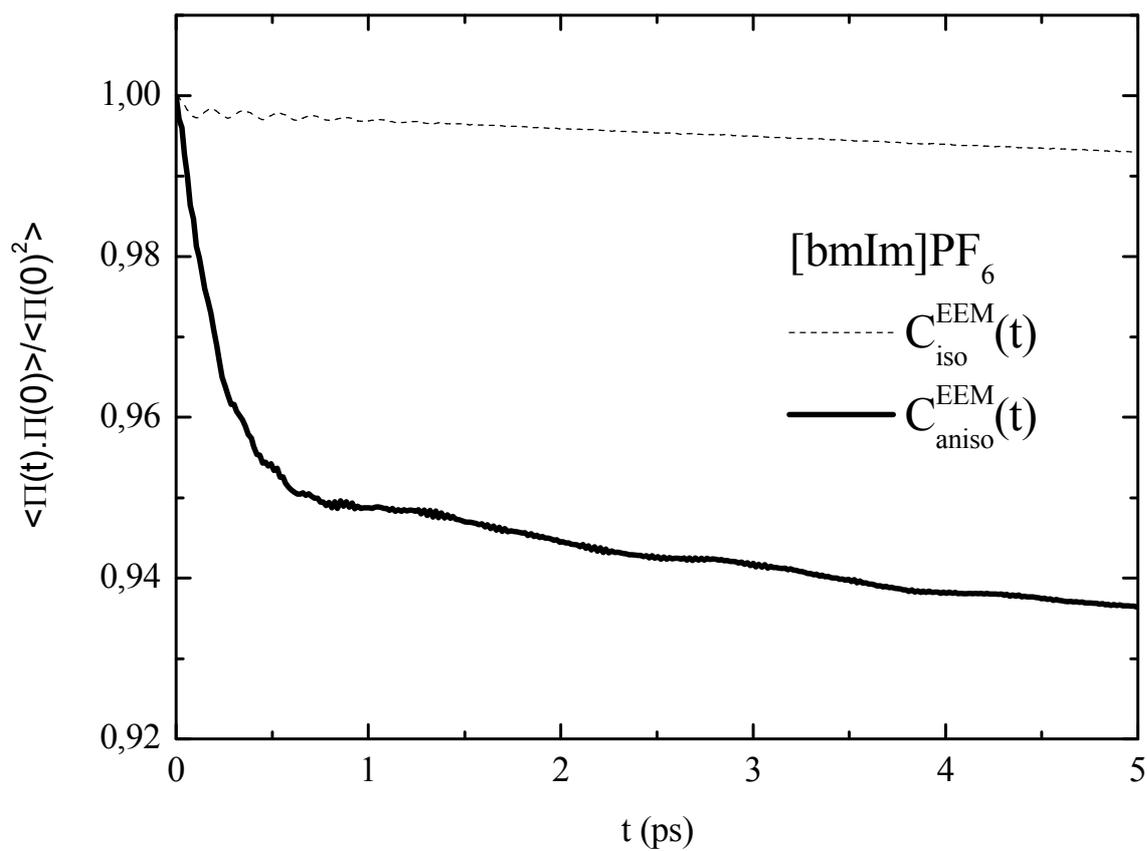
**Figura 6.12** Funções de correlação no tempo da polarizabilidade isotrópica e anisotrópica EEM, da polarizabilidade anisotrópica DID para o [emIm]Cl.



**Figura 6.13** Funções de correlação no tempo da polarizabilidade isotrópica e anisotrópica EEM, da polarizabilidade anisotrópica DID para o [bmIm]Cl.



**Figura 6.14** Funções de correlação no tempo da polarizabilidade isotrópica e anisotrópica EEM, da polarizabilidade anisotrópica DID para o [emIm]PF<sub>6</sub>.



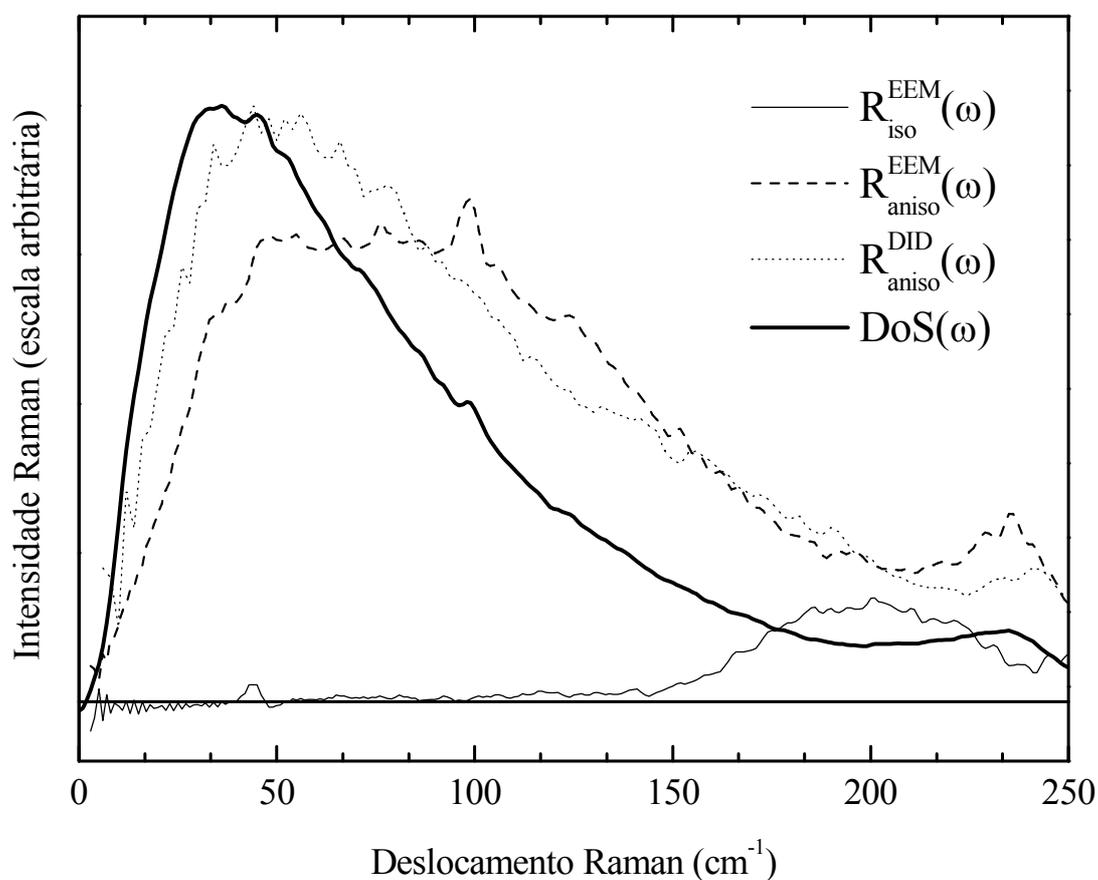
**Figura 6.15** Funções de correlação no tempo da polarizabilidade isotrópica e anisotrópica EEM para o [bmIm]PF<sub>6</sub>.

### 6.3.2 DOMÍNIO DAS FREQUÊNCIAS

A transformada de Fourier das ACFs de polarizabilidade gera os espectros Raman. Conforme enfatizado em várias seções desta tese, os detalhes das formas das bandas e suas intensidades nos espectros são propriedades que, em geral, não são exatamente reproduzidas pelas  $DoS(\omega)$ . Em todos os espectros discutidos nesta seção, observa-se basicamente duas componentes fortemente sobrepostas e, uma vez que nesta seção não são apresentados estudos de simulação com a dependência térmica destes espectros teóricos, a participação do pico Boson e da componente de relaxação não serão discutidas. As figuras 6.16 e 6.17 adicionam um elemento à investigação dos espectros Raman em frequências baixas, pois as intensidades dos espectros Raman em sua representação reduzida calculadas pelos modelos DID e EEM são nitidamente diferentes. Nas figuras 6.16 e 6.17, observa-se que os espectros reduzidos calculados pelo modelo DID são muito semelhantes às respectivas  $DoS(\omega)$  em termos do número, da largura e da intensidade das suas componentes. Observa-se, por outro lado, uma diferença bastante promissora nas intensidades relativas das componentes observadas na  $DoS(\omega)$  em relação às componentes do  $R^{EEM}(\omega)$ .

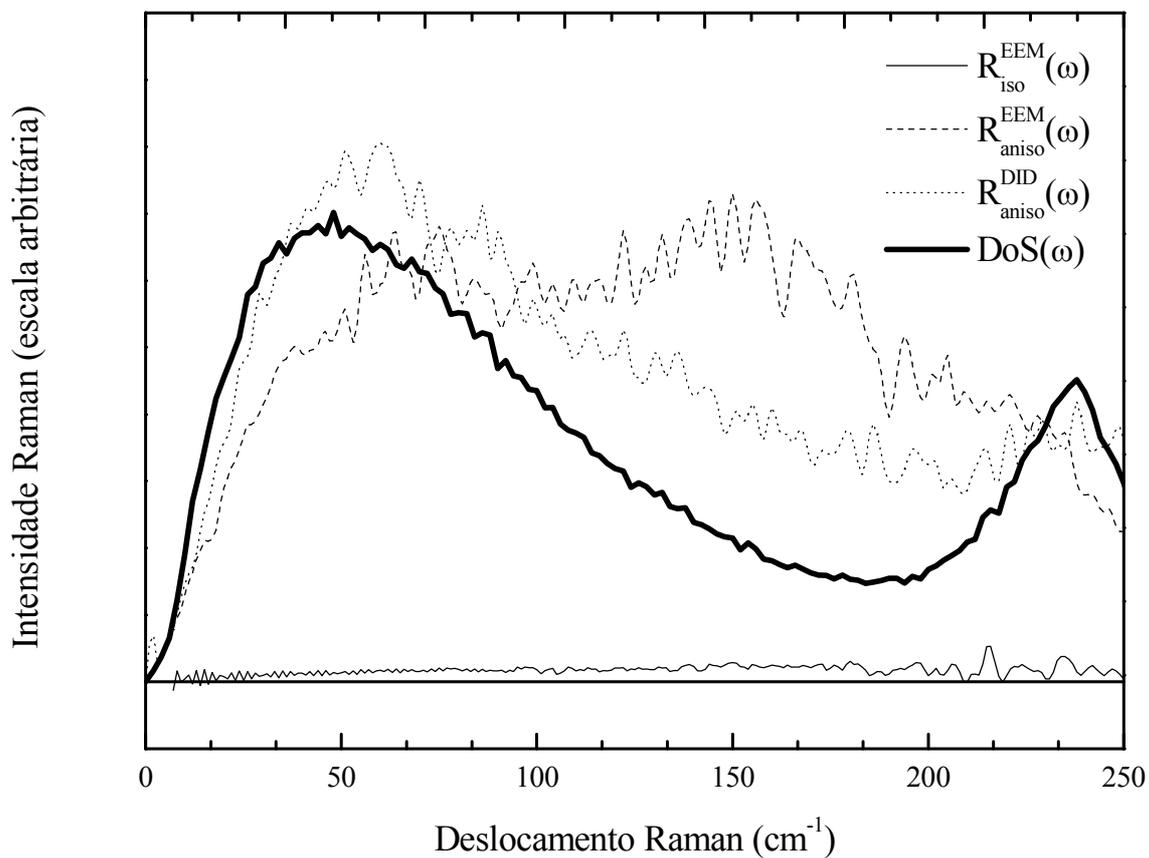
Na Figura 6.16, a comparação entre os espectros isotrópico e anisotrópico obtidos pelo EEM para o sistema [emIm]Cl, mostra uma razão de despolarização bastante consistente com o resultado observado na parte experimental deste trabalho ( $\rho = 0.75$ , veja a Figura 3.2 para o dado experimental relativo à razão de despolarização do líquido iônico [emIm]BF<sub>4</sub>, em várias temperaturas). Paralelamente, do ponto de vista teórico, uma vez que o mecanismo DID é considerado adequado para descrever a evolução da polarizabilidade em sistemas que geram espectros Raman com esse valor típico para razão de despolarização, observa-se também uma consistência com os

resultados calculados. Desta forma, essa razão de depolarização reforça a importância do mecanismo induzido por interação na relaxação da polarizabilidade desses sistemas iônicos e, sobretudo, a própria consistência do modelo EEM como ferramenta de cálculo da dinâmica da polarizabilidade.



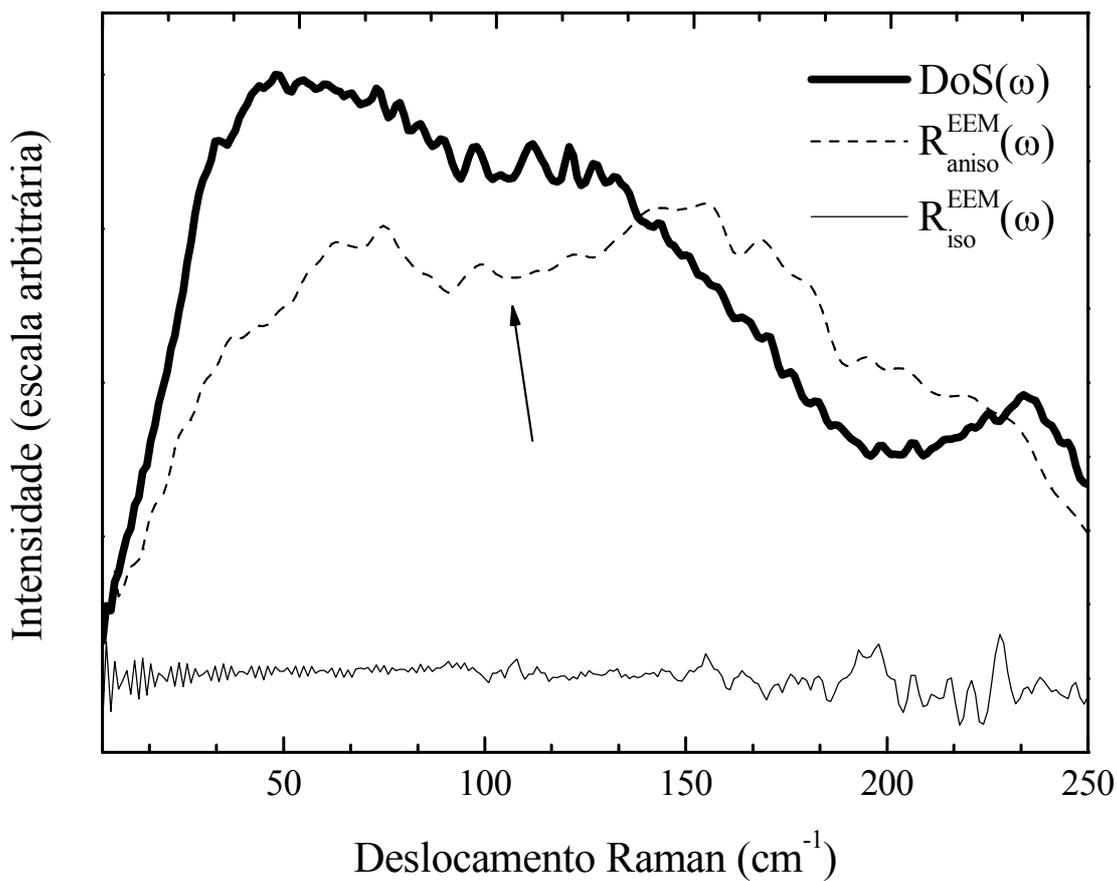
**Figura 6.16** Densidade de estados,  $DoS(\omega)$ , linha grossa, obtida pela transformada de Fourier das funções de correlação de velocidades dos centros de massa dos cátions  $[emIm]^+$ , no sal  $[emIm]Cl$ . A linha pontilhada é o espectro Raman reduzido teórico calculado pelo modelo DID,  $R_{aniso}^{DID}(\omega)$ . A linha tracejada e a linha contínua fina correspondem aos espectros Raman teóricos anisotrópico e isotrópico calculados pelo EEM,  $R_{aniso}^{EEM}(\omega)$  e  $R_{iso}^{EEM}(\omega)$ .

As diferenças entre os espectros teóricos EEM e a  $DoS(\omega)$  variam consideravelmente com a variação do sistema, denotando a complexidade do fator de acoplamento fóton-fônon,  $C(\omega)$ , para esses líquidos iônicos. Na Figura 6.17, por exemplo, observa-se uma diferença substancial na região espectral compreendida entre 100 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . Em  $R_{aniso}^{EEM}(\omega)$ , o máximo de intensidade, na região abaixo de 200  $\text{cm}^{-1}$ , está em 150  $\text{cm}^{-1}$  enquanto essa mesma componente, na  $DoS(\omega)$ , se encontra encoberta pelas componentes vizinhas. Essa diferença nas intensidades relativas das componentes nos espectros Raman em frequências baixas torna o contorno do  $R_{aniso}^{EEM}(\omega)$  qualitativamente mais próximo ao dado experimental, contudo, os espectros teóricos ainda se apresentam deslocados de aproximadamente 50  $\text{cm}^{-1}$  em relação ao dado experimental. Esse desvio na posição da componente mais intensa e a concordância qualitativa entre as intensidades das componentes podem ser verificados pela comparação com o dado experimental mostrado na Figura 3.4, que mostra espectros Raman reduzidos experimentais do líquido iônico  $[\text{emIm}]\text{BF}_4$ . Considerando-se as diferenças em função do tipo do ânion, a componente com maior intensidade da região abaixo de 200  $\text{cm}^{-1}$  tem seu máximo em 100  $\text{cm}^{-1}$  enquanto a componente análoga no dado teórico tem seu máximo em 150  $\text{cm}^{-1}$ . Essa diferença na posição das componentes sugere a necessidade de melhorias nos parâmetros do potencial interação ou mesmo a introdução do modelo polarizável EEM nas simulações de Dinâmica Molecular dos líquidos iônicos. Para esse sistema, também observamos uma razão de despolarização (note as componentes isotrópica e anisotrópica calculadas pelo EEM) também bastante consistente com o dado experimental, seguindo o mesmo padrão observado para o  $[\text{emIm}]\text{Cl}$  mostrado na Figura 6.16.



**Figura 6.17** Densidade de estados,  $DoS(\omega)$ , linha grossa, obtida pela transformada de Fourier das funções de correlação de velocidades dos centros de massa dos cátions  $[emIm]^+$ , no sal  $[emIm]PF_6$ . A linha pontilhada é o espectro Raman reduzido teórico calculado pelo modelo DID,  $R_{aniso}^{DID}(\omega)$ . A linha tracejada e a linha contínua fina correspondem aos espectros Raman teóricos anisotrópico e isotrópico calculados pelo EEM,  $R_{aniso}^{EEM}(\omega)$  e  $R_{iso}^{EEM}(\omega)$ .

Na Figura 6.18, não é apresentado o espectro DID devido à maior complexidade do cátion e da necessidade de um arquivo de entrada mais completo para considerar as conformações da cadeia alquílica do cátion  $[\text{bmIm}]^+$ . Dessa forma, o EEM apresenta uma vantagem em relação ao modelo DID, pois o conjunto de parâmetros apresentados no capítulo 5 é suficiente para descrever a variação da polarizabilidade em função da conformação da espécie. As duas componentes nos espectros na região abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$  para o cátion  $[\text{bmIm}]^+$  estão nitidamente presentes na  $DoS(\omega)$  e o  $R_{aniso}^{EEM}(\omega)$ . Observa-se neste espectro um fenômeno já mencionado por Girault<sup>105</sup> onde a resolução das duas principais componentes nessa região espectral (com uma inflexão indicada pela seta inserida na Figura 6.18). Logo, estas duas componentes estão nitidamente presentes no espectro EEM e na  $DoS(\omega)$ . Para esse sistemas observamos uma semelhança entre a  $DoS(\omega)$  e o  $R_{aniso}^{EEM}(\omega)$  relacionada ao número de componentes na região abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Os resultados obtidos pelo EEM sugerem que intensidades teóricas destas componentes estejam em concordância com o dado experimental (veja a Figura 3.2 do Capítulo 3 desta tese).



**Figura 6.18** Densidade de estados,  $DoS(\omega)$ , linha grossa, obtida pela transformada de Fourier das funções de correlação de velocidades dos centros de massa dos cátions  $[bmIm]^+$ , no sal  $[bmIm]PF_6$ . A linha tracejada e a linha contínua fina correspondem aos espectros Raman teóricos anisotrópico e isotrópico calculados pelo EEM,  $R_{aniso}^{EEM}(\omega)$  e  $R_{iso}^{EEM}(\omega)$ .

## 6.4 CONCLUSÕES

Nesse capítulo, foram mostrados os resultados dos cálculos dos espectros Raman dos líquidos iônicos utilizando o modelo EEM. O programa desenvolvido nesta tese de doutorado mostrou-se viável também para o cálculo da polarizabilidade em sistemas do tamanho dos cátions imidazólio e as diferenças entre sistemas com a alteração do tamanho da cadeia alquílica do cátion e do tipo de ânion foram evidenciadas.

O cálculo dos espectros Raman mostrou uma diferença em relação aos sistemas estudados anteriormente, pois a relaxação da polarizabilidade aparenta ser devida predominantemente ao mecanismo induzido por interação. Os modelos mostram coerência entre os tempos de relaxação das funções de correlação de polarizabilidade. Em um forte contraste com os sais fundidos à temperatura ambiente, encontramos nos líquidos iônicos um espectro Raman determinado essencialmente pelo mecanismo DID.

Foram evidenciadas concordâncias entre os espectros simulados utilizando o EEM e os dados experimentais. Observa-se que o fator de acoplamento fóton-fônon não é o mesmo para os sistemas estudados nesse capítulo, variando drasticamente com o sistema. Também foram observadas concordâncias nítidas entre as razões de despolarização calculadas pelo EEM e o dado experimental. A consistência e a complementaridade entre os resultados encontrados indicam, portanto, um caminho promissor para o EEM como modelo adequado para a simulação computacional de espectros Raman.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> Ferraro JR, Nakamoto K, Brown CW. *Introductory Raman Spectroscopy*. 2<sup>a</sup> ed. Boston: Academic Press; 2003.
- <sup>2</sup> Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure, vol. 2 - Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. Malabar: Krieger; 1991.
- <sup>3</sup> Rothschild WG. *Dynamics of Molecular Liquids*. New York: Wiley-Interscience; 1984.
- <sup>4</sup> Allen MP, Tildesley DJ. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press; 1997.
- <sup>5</sup> Wang CH. *Spectroscopy of Condensed Media. Dynamics of Molecular Interactions*. Londres: Academic Press Inc.; 1985.
- <sup>6</sup> Seeley G, Keyes T, Madan B. From the density of States to the Velocity correlation function in liquids. *J. Phys. Chem.* 1992; 92(10): 4074-4076.
- <sup>7</sup> Buckingham AD. 2. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. *Advances in Chemical Physics: Intermolecular Forces*. In: Hirshfelder JO, editor. *Advances in Chemical Physics*. Wiley; 1967. 107-142.
- <sup>8</sup> Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* 1999; 99(8): 2071-2083.
- <sup>9</sup> Bonhôte P, Dias A, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.* 1996; 35(5): 1168-1178.
- <sup>10</sup> Seddon KR. Ionic liquids for clean technology. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1997; 68(4): 351-356.

- 
- <sup>11</sup> Noda A, Hayamizu K, Watanabe M. Pulsed-Gradient Spin-Echo <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 2001; 105(20): 4603-4610.
- <sup>12</sup> Jones SD, Blomgren GE. Low-temperature molten salt electrolytes based on aralkyl quaternary or ternary onium salts. *J. Electrochem. Soc.* 1989; 136(2): 424-467.
- <sup>13</sup> Earle MJ, Esperança JMSS, Gilea MA, Lopes JNC, Rebelo LPN, Magee JW, Seddon KR, Widegren JA. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*. 2006; 439(7078): 831-834.
- <sup>14</sup> Armstrong JP, Hurst C, Jones RG, Licence P, Lovelock KRJ, Satterley CJ, Villar-Garcia I. Vapourisation of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007; 9(8): 982-990.
- <sup>15</sup> Holbrey JD, Seddon KR. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999; 13: 2133-2139.
- <sup>16</sup> Para reações orgânicas do tipo Diels-Alder veja Fischer T, Sethi A, Welton T, Woolf J. Diels-alder reactions in room-temperature ionic liquids. *Tetrahedron Letters* 1990; 40(4): 793-796; para esterificações: Deng Y, Shi F, Beng J, Qiao K. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications. *J. Mol. Cat. A.* 2001; 165(1): 33-36.
- <sup>17</sup> Plechkova, Seddon K. R. Applications of ionic liquids in the Chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* 2008; 37: 123-150.
- <sup>18</sup> Walden P. Ueber die molekulargrösse und elektrische leitfähigkeit einiger gesehmolzenen salze. *Bull. Acad. Imper. Sci.* 1914; 8: 405-422.
- <sup>19</sup> Bonhôte P, Dias A, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.* 1996; 35(5), 1168-1178.

- 
- <sup>20</sup> Sun J, Forsyth M, MacFarlane RD. Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion. *J. Phys. Chem.* 1998; 102(44): 8858-8864.
- <sup>21</sup> Gale RJ, Gilbert B, Osteryoung RA. Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures. *Inorg. Chem.* 1978; 17(10): 2728-2729.
- <sup>22</sup> Wilkes JS, Zawarotko MJ. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1992; 13: 965-967.
- <sup>23</sup> Dullius JEL, Soares PAZ, Einloft S, Souza RF, Dupont J. Selective Catalytic Hydrodimerization Of 1,3-Butadiene By Palladium Compounds Dissolved In Ionic Liquids. *Organometallics* 1998; 17(5): 815-819.
- <sup>24</sup> Seddon KR, Stark A, Torres MJ. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *J. Pure Appl. Chem* 2000; 72(12): 2275-2287.
- <sup>25</sup> Huddleston J, Visser AE, Reichert W, Willauer HD, Broker GA, Rogers RD. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem.* 2001; 3(4): 156-164.
- <sup>26</sup> Wasserscheid P, Welton T. *Ionic liquids in synthesis*. First Edition. Weinheim: Wiley-VCH; 2002.
- <sup>27</sup> Binnemans B. Ionic liquid crystals. *Chem. Rev.* 2005; 105(11): 4148-4204.
- <sup>28</sup> Triolo A, Russina O, Arrighi V, Janssen S, Gordon CM. Quasielastic neutron scattering characterization of the relaxation processes in a room temperature ionic liquid. *J. Chem. Phys.* 2003; 119(16): 8549-8557.
- <sup>29</sup> Katritzky AR, Jain R, Lomaka A, Petrukhin R, Karelson M, Visser AE, Rogers RD. Correlation of the Melting Points of Potential Ionic Liquids (Imidazolium Bromides and Benzimidazolium Bromides) Using the CODESSA Program. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2002; 42(2): 225-231.

- 
- <sup>30</sup> Glasser L. Lattice and phase transition thermodynamics of ionic liquids. *Therm. Acta* 2004; 421(1-2): 87-93.
- <sup>31</sup> Hanke CG, Price SL, Lynden-Bell RM. Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts. *Mol. Phys.* 2001; 99(10): 801-809.
- <sup>32</sup> de Andrade J, Böes ES, Stassen H. Computational Study of Room Temperature Molten Salts Composed by 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cations-Force-Field Proposal and Validation. *J. Phys. Chem. B.* 2002; 106(51): 13344-13351.
- <sup>33</sup> Kollman PA et al. "AMBER 6.0". University of California, San Francisco, 1999.
- <sup>34</sup> Margulis CJ, Stern HA, Berne BJ. Computer Simulation of a "Green Chemistry" Room-Temperature Ionic Solvent. *J. Phys. Chem. B.* 2002; 106(46): 12017-12021.
- <sup>35</sup> Bagnoa A, D'Amicoa F, Saielli G. Computer simulation of diffusion coefficients of the room-temperature ionic liquid [bmim][BF<sub>4</sub>]: Problems with classical simulation techniques. *J. Mol. Liq.* 2007; 131-132: 17-23.
- <sup>36</sup> Watanabe M et al Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B* 2005; 109: 6103-6110.
- <sup>37</sup> Shim Y, Duan J, Choi MY, Kim HJ. Solvation in molecular ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* 2003; 119(13): 6411-6414.
- <sup>38</sup> Del Pópolo MG, Lynden-Bell RM, Kohanoff J. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of a Room Temperature Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. B.* 2005; 109(12): 5895-5902.
- <sup>39</sup> Urahata SM, Ribeiro MCC. Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: a systematic computer simulation study. *J. Chem. Phys.* 2004, 120(4): 1855-1863.

- 
- <sup>40</sup> Urahata SM, Ribeiro MCC. Collective excitations in ionic liquid. *J. Chem. Phys.* 2006; 124(7): 74513-1 74513-8.
- <sup>41</sup> Urahata SM, Ribeiro MCC. Single particle dynamics in ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations. *J. Chem. Phys.* 2005; 122(2): 024511-1 024511-9.
- <sup>42</sup> Schröder C, Wakai C, Weingärtner H, Steinhauser O. Collective rotational dynamics in ionic liquids: A computational and experimental study of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *J. Chem. Phys.* 2007; 126(13): 84511-1 - 84511-13.
- <sup>43</sup> Shirota H, Funston AM, Wishart JF, Castner Jr. EW. Ultrafast dynamics of pyrrolidinium cation ionic liquids. *J. Chem. Phys.* 2005; 122(18): 184512-1 184512-12.
- <sup>44</sup> Giraud G, Gordon CM, Dunkin IR, Wynne K. The effects of anion and cation substitution on the ultrafast solvent dynamics of ionic liquids: A time-resolved optical Kerr-effect spectroscopic study. *J. Chem. Phys.* 2003; 119(1): 464-477.
- <sup>45</sup> Rajiana JR, Lia S, Bartscha RA, Quitevis EL. Temperature-dependence of the low-frequency spectrum of 1-pentyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide studied by optical Kerr effect spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 2004; 393(4-6): 372-377.
- <sup>46</sup> Brodin A, Rössler EA. Depolarized light scattering versus optical Kerr effect spectroscopy of supercooled liquids: Comparative analysis. *J. Chem. Phys.* 2006; 125(11): 114502 114502-9.
- <sup>47</sup> Hyun B, Dzyuba SV, Bartsch RA, Quitevis EL. Intermolecular Dynamics of Room-Temperature Ionic Liquids: Femtosecond Optical Kerr Effect Measurements on 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imides. *J. Phys. Chem. A.* 2002; 106(33): 7579-7585.
- <sup>48</sup> Egelstaff PA. *An Introduction to the liquid state.* 2<sup>nd</sup> edition. Oxford Science Publications. 1994.

- 
- <sup>49</sup> Stone AJ. The theory of Intermolecular forces. Clarendon Press. Oxford 1996
- <sup>50</sup> Sanderson RT. An Interpretation of Bond Lengths and a Classification of Bonds. *Science*. 1951; 114(2973): 670-672.
- <sup>51</sup> Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*. 1964; 136(3B): 864-871.
- <sup>52</sup> Kohn W, Sham L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects *Phys. Rev. A*. 1964; 140(4A): 1133-1138.
- <sup>53</sup> Rick SW, Stuart SJ, Berne BJ. Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water. *J. Chem. Phys.* 1994; 101(7): 6141-6156.
- <sup>54</sup> Alba Simionescu C. et al *J. Non-cryst. Sol.* 2005; 15, 2657.
- <sup>55</sup> Perova TS, Vij JK, Christensen DH, Nielsen OF. *J. Mol. Struct.* A comparison of the far-infrared and low-frequency Raman spectra of glass-forming liquids. 1999; 479(2): 111-122.
- <sup>56</sup> Bonhôte P, Dias A, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M. *Inorg. Chem.* Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. 1996; 35(5): 1168-1178.
- <sup>57</sup> Keyes T, Kivelson D, McTague JP. Theory of k-Independent Depolarized Rayleigh Wing Scattering in Liquids Composed of Anisotropic Molecules. *J. Chem. Phys.* 1971; 55(8): 4096-4100.
- <sup>58</sup> Frenkel D, McTague J. P. Molecular dynamics studies of orientational and collision-induced light scattering in molecular fluids. *J. Chem. Phys.* 1980; 72(4): 2801-2818.
- <sup>59</sup> Ladanyi BM, Keyes T. The role of local fields and interparticle pair correlations in light scattering by dense fluids. *Mol. Phys.* 1977; 33(4): 1063-1097.
- <sup>60</sup> Raman CV, Krischan KS. Molecular spectra in the extreme infra-red. *Nature* 1928; 122: 278.

- 
- <sup>61</sup> Levine HB, Birnbaum G. Collision-Induced Light Scattering. *Phys. Rev. Lett.* 1968; 20(9): 439-441.
- <sup>62</sup> Mc Tague JP, Birnbaum G. Collision-Induced Light Scattering in Gaseous Ar, Kr and Xe. *Phys. Rev. A.* 1971; 3(4): 1376-1383.
- <sup>63</sup> Thibeau M, Oskengorn B, Vodar B, *J. Phys.* 1968; 29: 287.
- <sup>64</sup> Nielsen OF, Lund PA, Praestgaard E. Hydrogen bonding in liquid formamide. A low frequency Raman study. *J. Chem. Phys.* 1982; 77(8): 3878-3883.
- <sup>65</sup> Kivelson D, Madden PA. Light-scattering studies of molecular liquids. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1980; 31: 523-558.
- <sup>66</sup> Martin AJ, Brenig W. Model for Brillouin Scattering in Amorphous Solids. *Phys. Status Solidi B* 1974; 64: 163-172.
- <sup>67</sup> Ngo HL, LeCompte K, Hargens L, McEwen AB. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Therm. Acta* 2000; 357(1): 97-102.
- <sup>68</sup> Angell CA. Liquid fragility and the glass transition in water and aqueous solutions. *Chem. Rev.* 2002; 102(8): 2627-2650.
- <sup>69</sup> Buitink J, van den Dries IJ, Hoekstra FA, Alberda M, Hemminga MA. High critical temperature above T<sub>g</sub> may contribute to the stability of biological systems. *Biophysical Journal* 2000; 79(2): 1119-1128.
- <sup>70</sup> Angell CA. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science* 1995; 267(5206): 1924-1935.
- <sup>71</sup> Lund PA, Nielsen OF, Praestgaard E. Comparison of depolarized Rayleigh-wing scattering and far-infrared absorption in molecular liquids. *Chem. Phys.* 1978; 28(2): 167.
- <sup>72</sup> Sokolov AP, Steffen W, Rössler E. High-temperature dynamics in glass-forming liquids. *Phys. Rev. E.* 1995; 52(5): 5105-5109.

- 
- <sup>73</sup> Shuker R, Gammon RW. Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials. *Phys. Rev. Lett.* 1970; 25(4): 222-225.
- <sup>74</sup> Ivanda M, Kiefer W, Mariotto G. Raman light-to-vibration coupling coefficient of v-SiO<sub>2</sub> in spectral interval range up to 600 cm<sup>-1</sup>. *Solid State Communications.* 2001; 117(7): 423-428.
- <sup>75</sup> Surovtsev NV, Shebanin AP, Ramos MA. Density of states and light-vibration coupling coefficient in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses with different thermal history. *Phys. Rev. B* 2003; 67(2): 024203-024210.
- <sup>76</sup> Ribeiro MCC, de Oliveira LFC, Gonçalves NS. Boson peak in the room-temperature molten salt tetra(n-butyl)ammonium croconate. *Phys. Rev. B.* 2001; 63(10): 104303-104310.
- <sup>77</sup> Wischnewski A, Buchenau U, Dianoux AJ, Kamitakahara WA, Zarestky JL. Neutron scattering analysis of low-frequency modes in silica. *Phil. Mag. B.* 1998; 77(2): 579-589.
- <sup>78</sup> Ribeiro MCC, Almeida LCJ. Fluctuating charge model for polyatomic ionic systems: a test case with diatomic anions. *J. Chem. Phys.* 1999; 110(23): 11445-11448.
- <sup>79</sup> Chelli R, Cardini G, Righni R, Procacci P, Califano S, Albrecht A. Simulated structure, dynamics and vibrational spectra of liquid benzene. *J. Chem. Phys.* 2000; 113(16): 6851-6863.
- <sup>80</sup> Chelli R, Ciabatti S, Cardini G, Righni R, Procacci P. Calculation of optical spectra in liquid methanol using molecular dynamics and the chemical potential equalization method. *J. Chem. Phys.* 1999; 11(9): 4218-4229.
- <sup>81</sup> Ewald P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale (Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials). *Ann. Phys.* 1921; 64: 253-287.

- 
- <sup>82</sup> Allen MP, Tildesley DJ. Computer Simulation of Liquids. Oxford. Clarendon Press; 1987.
- <sup>83</sup> Sangster MJL, Dixon M. Interionic Potentials in Alkali Halides and Their Use in Simulation of Molten Salts. *Adv. Phys.* 1976; 25(3): 247-342.
- <sup>84</sup> Siqueira L, Urahata S, Ribeiro MCC. Molecular dynamics simulation of molten sodium chlorate. *J. Chem. Phys.* 2003; 119(15): 8002-8012.
- <sup>85</sup> Ushida H, Iwadata Y, Fukushima K, Misawa M, Fukunaga T, Nakazawa T, Iwamoto A. Local structure of molten NaClO<sub>3</sub> and KClO<sub>3</sub> analyzed by pulsed neutron diffraction, Raman spectroscopy, and molecular orbital calculation. *J. Mol. Liq.* 2002; 100(3): 183-197.
- <sup>86</sup> Rothschild WG. Dynamics of Molecular Liquids. New York: Wiley; 1984.
- <sup>87</sup> Rappe AK, Goddard III WA. Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem.* 1991; 95(8): 3358-3363.
- <sup>88</sup> Bultinck P, Langenaeker W, Lahorte P, de Proft F, Geerlings P, Waroquier M, Tollenaere JP. The electronegativity equalization method I: parametrization and validation for atomic charge calculations *J. Phys. Chem. A* 2002; 106(34): 7887-7894.
- <sup>89</sup> Bultinck P, Langenaeker W, Lahorte P, de Proft F, Geerlings P, Van Alsenoy C, Tollenaere JP. The electronegativity equalization method II: applicability of different atomic charge schemes. *J. Phys. Chem. A.* 2002; 106(34): 7895-7901.
- <sup>90</sup> Breneman CM, Wiberg KB. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J. Comp. Chem.* 1990; 11(3): 361-373.
- <sup>91</sup> Frish MJ *et al.* Gaussian 98 Rev. A 9. 1998. Gaussian Inc. Pittsburgh.

- 
- <sup>92</sup> Press WH, Teukolsky SK, Vetterling WT, Flannery BP. Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing, second edition, Cambridge University Press, New York, 1992.
- <sup>93</sup> Hanke CG, Price SL, Lynden-Bell RM. Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts. *Mol. Phys.* 2001; 99(10): 801-809.
- <sup>94</sup> Urahata S, Ribeiro MCC. Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: a systematic computer simulation study. *J. Chem. Phys.* 2004; 120: 1855.
- <sup>95</sup> Bagno A, D'Amico F, Saielli G. Computer simulation of diffusion coefficients of the room-temperature ionic liquid [bmIm][BF<sub>4</sub>]: Problems with classical simulation techniques. *J. Mol. Liq.* 2007; 131: 17-23.
- <sup>96</sup> Sonoda MT, Moreira NH, Martínez L, Favero FW, Vechi SM, Martins LR, Skaf MS. A Review on the Dynamics of Water. *Braz. J. Phys.* 2004; 34(1): 3-16.
- <sup>97</sup> Torii H, Tasumi M. Low-Wavenumber Vibrational dynamics of liquid formamide and N-methylformamide: molecular dynamics and instantaneous normal mode analysis. *J. Phys. Chem. A* 2000; 104(18): 4174-4181.
- <sup>98</sup> Paolantoni M, Ladanyi BM. Polarizability anisotropy relaxation in liquid ethanol: A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* 2002; 117(8): 3856-3873.
- <sup>99</sup> O'Sullivan KO, Madden PA. Light scattering by alkali halides melts: a comparison of shell-model and rigid-ion computer simulation results. *J. Phys. Condensed Matter.* 1991; 3(11): 8751-8756.
- <sup>100</sup> Dacre PD. On the pair polarizability of helium. *Mol. Phys.* 1978; 36: 541.
- <sup>101</sup> Götze W, Sjögren L. Relaxation processes in supercooled liquids. *Rep. Prog. Phys.* 1992; 55(3): 241-376.

---

<sup>102</sup> Li G, Du WM, Chen X, Cummins HZ, Tao NJ. Testing mode-coupling predictions for  $\alpha$  and  $\beta$  relaxation in  $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$  near the liquid-glass transition by light scattering. *Phys. Rev. A.* 1992; 45(6): 3867-3879.

<sup>103</sup> Mossa S, Ruocco G, Sampoli M. Orientational and induced contributions to the depolarized Rayleigh spectra of liquid and supercooled ortho-terphenyl. *J. Chem. Phys.* 2002; 117(7): 3289-3295.

<sup>104</sup> Thole BT. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction. *Chem. Phys.* 1981; 59(3): 341-350.

<sup>105</sup> G. Giraud, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, K. Wynne, *J. Chem. Phys. A* **106**, 7579 (2003).

## *Curriculum Vitæ*

### **Pessoal**

**Ary de Oliveira Cavalcante**

Data de nascimento 13 de julho de 1978

Email: [arycavalcante@hotmail.com](mailto:arycavalcante@hotmail.com)

Telefone: (31) 3817 1084

### **Emprego atual**

*Desde Julho de 2003*   Doutoramento

Departamento de Química, Universidade de São Paulo

### **Formação**

*7/ 2000 – 7/ 2003* Mestre em ciências

Departamento de Química, Universidade de São Paulo

*3/ 1996 – 3/ 1999* Bacharel em Química

UFJF – Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil

### **Experiência profissional na área de ensino em Química**

*3/2004 -11/2005* Monitor da disciplina Cinética Química, Química Quântica e Físico-Química para o curso de graduação em Química Ambiental, Química e Engenharia na USP

*2003* Professor de Química em curso pré-vestibular da Associação Cultural dos Educadores da USP

## Publicações

1. Molecular dynamics simulation of Raman spectra of ionic liquids  
Cavalcante AO, Ribeiro MCC *in preparation*;
2. Molecular dynamics simulation of Raman spectra of molten chloride salts  
Cavalcante AO, Ribeiro MCC *in preparation*;
3. Low frequency Raman spectra of ionic liquids Cavalcante AO, Ribeiro  
MCC *in preparation*;
4. Vibrational dephasing of the croconate dianion in different environments,  
Cavalcante AO, Ribeiro MCC *Journal of Raman Spectroscopy* **36**, 997  
(2005).
5. Molecular dynamics simulation of the squarate ion in acetonitrile  
solution. Cavalcante AO, Ribeiro MCC. *Physical Chemistry Chemical  
Physics*, **6**, 2956 (2004).
6. Raman bandshape analysis of the croconate dianion in different  
environments, Cavalcante AO, Master in Sciences Dissertation,  
University of São Paulo, Brazil, (2003);
7. Raman band shape analysis of a low temperature molten salt. Cavalcante  
AO, Ribeiro MCC *Journal of Chemical Physics*, **119**, 8567, (2003).
8. Comment on Theoretical analysis of the oxocarbons: structure and  
spectroscopic properties of croconate ion and its coordination compound  
with lithium by G. M. A. Junqueira, W. R. Rocha, W. B. De Almeida and  
H. F. Dos Santos. Cavalcante AO, Ribeiro MCC *Phys. Chem. Chem.  
Phys.*, 2001, **3**, 2919, (2001).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)