LABORATÓRIO DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR
INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Forma de linha do espectro Raman
do ânion croconato em diversos ambientes

ARY DE OLIVEIRA CAVALCANTE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro

Data de depósito do trabalho na SPG:

São Paulo, 29 de abril de 2003

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

C376f Cavalcante, Ary de Oliveira
Forma de linha do espectro Raman do ânion croconato em
diversos ambientes / Ary de Oliveira Cavalcante. -- São
Paulo, 2003.
97p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ribeiro, Mauro Carlos Costa

1. Espectroscopia Raman 2. Dinâmica de líquidos : Física
I. T. II. Ribeiro, Mauro Carlos Costa, orientador.

543.08584 CDD

“Forma de linha do espectro raman do ânion croconato em diversos ambientes”

ARY DE OLIVEIRA CAVALCANTE

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. MAURO CARLOS COSTA RIBEIRO
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. MUNIR SALOMÃO SKAF
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. LUIZ FERNANDO CAPPA DE OLIVEIRA
UFJF

SÃO PAULO
10 DE JUNHO 2003.

Dedico este trabalho à memória do

Sr. Ary de Almeida Cavalcante.

Agradecimentos

Gostaria de expressar a minha gratidão ao prof. Dr. Mauro Carlos, pela orientação séria e criteriosa, pela oportunidade de trabalhar em um tema tão rico. Tenho grande satisfação em ser o primeiro a defender um trabalho sob sua orientação.

Agradeço também aos demais professores do LEM-IQ-USP, na pessoa do prof. Dr. Oswaldo Sala.

Aos colegas com os quais dividi essa fase de minha vida profissional.

À FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

INDICE.

Resumo. Palavras-chave.	6
Abstract. Keywords.	7
I. Introdução.	8
I.1. Líquidos iônicos e suas aplicações	8
I.2. Transição vítrea	14
I.3. Oxocarbonos	17
II. Formas de linha em espectroscopia Raman de líquidos	22
II.1 Espectroscopia Raman e funções de correlação no tempo	22
II.2 Defasamento vibracional	2
II.3 Os limites de modulação rápida e lenta	28
II.4 Momentos espectrais e cumulantes	29
II.5 O modelo de Kubo para o defasamento vibracional	30
II.6 Outros modelos para a função de correlação de flutuação da frequência vibracional	32
II.7 O Teorema do Limite do Valor Central e assimetria das bandas Raman	33

III. Experimental	36
III.1 Síntese e caracterização do croconato de tetra- <i>n</i> -butilamônio	36
III.2 Obtenção dos espectros Raman	38
III.3 Tratamento dos dados	39
IV. Relaxação vibracional do ânion croconato em temperatura ambiente	45
IV.1 Introdução	45
IV.2 Deslocamentos de frequência do ânion croconato	49
IV.3 Defasamento vibracional do anel oxocarbônico	53
IV.4 Conclusões	60
V. A transição vítrea e suas consequências no espectro Raman	61
V.1 Introdução	61
V.2 Defasamento vibracional do $C_5O_5^{-2}$ no CTBA em função da temperatura	62
V.3 Assimetria dos perfis espectrais Raman	69
V.4 Conclusões	75
VI. Relaxação vibracional do ânion croconato em acetonitrila	77
VI.1 Introdução	77
VI.2 Impedimento reorientacional do $C_5O_5^{-2}$	78
VI.3 Defasamento vibracional do $C_5O_5^{-2}$ em acetonitrila	80
VI.5 Conclusões	89
VII Perspectivas para futuros trabalhos	90
Referências.	94
Curriculum Vitae	98

Resumo

A espectroscopia Raman é utilizada para obtenção de informações dinâmicas de líquidos. A habilidade do ânion croconato como sonda das interações é testada no estudo do processo de transição vítrea no sal croconato de tetra-*n*-butilamônio (CTBA), $[(C_4H_9)_4N]_2C_5O_5 \cdot 4H_2O$, um líquido muito viscoso com temperatura de transição vítrea, T_g , em cerca de 298K. As funções de correlação temporais foram obtidas pela transformada de Fourier do contorno dos modos do croconato, $C_5O_5^{2-}$. Posteriormente, foram ajustados modelos teóricos para o defasamento vibracional a essas funções de correlação, como o modelo de Kubo. Nesse estudo foi possível encontrar assinaturas espectroscópicas da transição vítrea que são interpretadas do ponto de vista da dinâmica do ânion croconato e das interações deste ânion com o ambiente em que ele se insere. A miscibilidade do CTBA em acetonitrila permitiu que fossem feitos estudos do defasamento do ânion croconato neste solvente. Nestes estudos, nota-se um contraste com os resultados obtidos para a solução aquosa saturada do sal $Li_2C_5O_5$. O valor encontrado para tempo de correlação da flutuação da frequência vibracional, τ_c , na solução diluída em acetonitrila ($\tau_c \approx 0,5$ ps) é superior ao respectivo valor encontrado no CTBA. A relaxação lenta e o ambiente homogêneo experimentado pelo oxocarbono na solução diluída de CTBA em acetonitrila corroboram que as interações de curto alcance entre as moléculas de acetonitrila e o croconato não são decisivas para o defasamento neste sistema, já que na solução aquosa o valor de τ_c é determinado pela estrutura de gaiola das moléculas de água em torno do $C_5O_5^{2-}$ unidas por ligações de hidrogênio fortes.

Palavras-chave: espectroscopia Raman, croconato, transição vítrea, oxocarbonos, dinâmica de líquidos

Abstract

Raman spectroscopy is used for attainment of dynamic information of liquids. The ability of the croconate anion as a probe of the interactions is tested in the study of the glass transition in the salt tetra-*n*-butylammonium croconate (CTBA), $[n-(C_4H_9)_4N]_2C_5O_5 \cdot 4H_2O$, a very viscous liquid with glass transition temperature, T_g , at ca. 298K. The time correlation functions were obtained by Fourier transforming the contour of the Raman bands of the croconate's modes, $C_5O_5^{2-}$. Theoretical models for vibrational dephasing were adjusted to these vibrational time correlation functions by the Kubo's equation. In this study, it was possible to find spectroscopic signatures of the glass transition that are interpreted in the light of the dynamics of the croconate anion, and the interactions of this anion with the surrounding environment. The miscibility of the CTBA with acetonitrile allowed for studies of the anion dephasing in this solvent. In these studies, a contrast with the results obtained for the saturated aqueous solution of the simple salt $Li_2C_5O_5$ was noticed. The value of the correlation time of the fluctuation of the vibrational frequency, τ_c , in the diluted acetonitrile solution ($\tau_c \approx 0,5$ ps) is higher than the respective value in pure CTBA despite the high viscosity of the latter. The slow relaxation and the homogeneous environment probed by oxocarbon in the diluted solution of CTBA in acetonitrile corroborate the physical picture in which the short-range interactions between the molecules of acetonitrile and the croconate are not essential for the vibrational dephasing in this system, since the τ_c value in the aqueous solution is mainly determined by the tight structure of water molecules around the $C_5O_5^{2-}$ due to the hydrogen bonds.

Keywords: Raman spectroscopy, croconate, glass transition, oxocarbons, dynamic of liquids

I – INTRODUÇÃO

I.1 - Líquidos iônicos

Em função das fortes interações eletrostáticas, os sistemas iônicos são, geralmente, sólidos cristalinos de elevado ponto de fusão. Essa generalidade é aplicável aos sais mais simples como, por exemplo, os cloretos de metais alcalinos cujos pontos de fusão estão compreendidos numa faixa entre 600 e 800°C. As misturas ternárias desses sais simples têm pontos de fusão mais baixos, porém ainda muito acima da temperatura ambiente como, por exemplo, a composição de LiCl-CsCl ($\bar{\chi}_{LiCl} = 0,6$) que funde à 355°C.

Segundo vários autores^{1, 2, 3}, os sais fundidos à temperatura ambiente (*room temperature molten salts*) ou, simplesmente, líquidos iônicos são sistemas líquidos completamente formados por íons com temperatura de fusão abaixo de 298 K. Há uma discordância na literatura quanto ao primeiro sistema iônico líquido à temperatura ambiente reportado: segundo Welton¹, o primeiro sal líquido à temperatura ambiente foi sintetizado em 1914, o nitrato de etil-amônio, [EtNH₃]⁺NO₃⁻, que funde a 12°C, mas, para Bonhôte² e colaboradores, o primeiro líquido iônico data de 1951, o brometo de *n*-etilpiridínio. Para Sun³ e colaboradores, a primeira apresentação de sistema iônico líquido à temperatura ambiente também foi em 1951, uma mistura de brometo de etilpiridínio e cloreto de alumínio III com fração molar de AlCl₃ igual a 0,67 e ponto de fusão em cerca de -40°C.

Os líquidos iônicos mais estudados são misturas do cloreto de alumínio III, AlCl₃, e algum cátion orgânico volumoso, como o cátion 1-etil 3-etil imidazol (Fig. 1).

A concentração de AlCl_3 determina a distribuição das espécies aniônicas, equações 1a, 1b e 1c, e o grau de acidez do líquido iônico⁴, segundo o critério de Franklin para acidez em meios não aquosos. Em frações molares de AlCl_3 menores que 0,5, dizemos que o líquido iônico é básico e as espécies aniônicas encontradas no sal são o Cl^- e AlCl_4^- . Se a fração molar de AlCl_3 for igual a 0,5, temos um líquido iônico neutro no qual o único ânion presente é o AlCl_4^- . Em frações molares maiores que 0,5, temos um líquido iônico ácido, no qual se formam ânions como Al_2Cl_7^- e $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$.

Segundo Seddon e colaboradores⁵, em alguns líquidos iônicos com acidez muito pronunciada, chegam a se formar as espécies aniônicas de maior porte, como o $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$:

Muitos autores^{4, 6} consideram que os primeiros líquidos iônicos sem cloretos de alumínio e estáveis ao ar e à umidade foram reportados em 1982, por Wilkes e colaboradores⁷. Os cátions imidazólio e piridínio com cadeias alquílicas ligadas aos átomos de nitrogênio do anel, Figura I.1, formam líquidos iônicos em combinação com haletos simples e outros ânions mais volumosos como o tetrafluorborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-) e bis(trifluorometanosulfonil)amida, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

Figura I.1 – O ânion bis(trifluorometanosulfonil)amida e os cátions dialquilimidazólio, alquil-piridínio e pirrolidínio, presentes em muitos sais líquidos à temperatura ambiente.

Os líquidos iônicos voltaram a receber maior atenção nos últimos 20 anos devido ao aumento do número de sistemas estáveis ao ar, viabilizando o estudo de propriedades eletrolíticas e como solventes em reações químicas⁸. Entre os cátions orgânicos investigados na literatura, temos os derivados do íon amônio quaternário com radicais alquila e/ou arila ligados ao nitrogênio. Estes compostos iônicos apresentam maior resistência à redução comparando-se com outros sais cujos cátions são derivados do imidazólio ou piridínio, porém possuem viscosidade elevada, fator responsável pela condutividade pequena ($\sigma < 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$)⁹.

Já os líquidos iônicos derivados do cátion pirrolidíneo¹⁰ substituído e o ânion imida, Figura I.1, apresentam condutividades próximas de 2 mS.cm^{-1} , à temperatura ambiente. A condutividade pronunciada (em comparação com os líquidos iônicos com cátions tetraalquilamônio) e o ponto de fusão em torno de -90°C dessa família de compostos foi interpretada pelos autores em função da deslocalização de carga no ânion imida e do efeito de blindagem exercido pelos átomos de oxigênio diminuindo as interações do ânion e o cátion. O papel da deslocalização eletrônica no ponto de fusão e condutividade dos líquidos iônicos é evidenciado comparando dois sistemas com ânions diferentes como o $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ (triflato) e $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. O ponto de fusão menor dos líquidos iônicos formados pelo ânion triflato em relação aos líquidos iônicos formados pelo ânion $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ é explicado pela deslocalização de carga ao longo do primeiro que faz com que a espécie tenha uma capacidade menor de formar ligações de hidrogênio³.

Dadas as suas propriedades eletroquímicas como elevada condutividade iônica e, sobretudo, janelas eletroquímicas que podem chegar a 7 V (por exemplo, o sistema tetrafluorborato de 1-butil-3-metil imidazol¹¹) e a resistência à oxidação pela excitação

UV, os líquidos iônicos são solventes suporte adequados para células que utilizam corantes fotocondutores².

Têm sido reportadas sínteses orgânicas¹ com notável rendimento e seletividade estéreo-química que utilizam líquidos iônicos como solventes, porém, a separação do produto não volátil de uma reação desenvolvida em um líquido iônico não é um procedimento fácil. A pressão de vapor praticamente não mensurável é uma vantagem inicial dos líquidos iônicos em relação aos solventes orgânicos habituais, cuja volatilidade causa danos ao ambiente. Nos casos em que o produto é hidrofílico e o líquido iônico é insolúvel em água, basta uma extração líquido-líquido na qual se utiliza a água preferencialmente (o uso de outros solventes orgânicos leva a contaminações que tornam o processo indesejável sob ponto de vista ambiental). Uma alternativa para esse problema foi dada por Brennecke⁶ em 1999, com a utilização de CO₂ supercrítico, com o qual foi possível extrair praticamente todo o naftaleno dissolvido no líquido iônico hexafluorofosfato de 1 – butil 3 – metilimidazol. Após a separação, não foi detectada contaminação do líquido iônico que pode, dessa forma, ser reaproveitado.

Encontramos na literatura trabalhos de espectroscopia Raman de líquidos iônicos¹² com o objetivo de caracterização da estrutura dos materiais. Takahashi¹³ e colaboradores analisam os efeitos nos espectros Raman da variação da concentração de AlCl₃ dissolvido em cloreto de 1-metil-3-etil-imidazol na estrutura e formação dos ânions. A atribuição dos modos vibracionais foi feita com auxílio da comparação entre os dados experimentais e os obtidos por cálculos *ab initio*. Os espectros Raman são caracterizados pelo grande número de bandas, sobretudo em concentrações elevadas de AlCl₃, onde constam nos espectros vários modos vibracionais atribuídos aos ânions formados em líquidos iônicos ácidos. Por outro lado, em concentração baixa de AlCl₃, os modos do cátion 1-metil-3-etil-imidazol são intensos e bem resolvidos.

Muitos líquidos iônicos à temperatura ambiente são formados pelo cátion imidazólio o qual normalmente apresenta substituintes ligados ao nitrogênio formados por cadeias alquílicas longas. Berne¹⁴ avalia as propriedades termodinâmicas do sal hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazol através da simulação da dinâmica molecular. Muitas questões são levantadas sobre a dinâmica dos líquidos iônicos que é considerada pelos autores "lenta e complexa" caracterizada pela formação de pares iônicos, pela pronunciada dependência com a história térmica e por outras peculiaridades que fazem com que o comportamento dos líquidos iônicos não se ajuste aos modelos tradicionais que foram desenvolvidos para líquidos moleculares. A condutividade elétrica foi calculada utilizando a equação de Nernst-Einstein:

$$\sigma = \frac{N_A e^2}{k_B T} (D^+ + D^-),$$

onde σ é a condutividade molar, N_A é o número de Avogadro, e é a carga do elétron, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, D^+ e D^- são os coeficientes de difusão do cátion e do ânion, respectivamente. Os valores teóricos encontrados apresentam uma discordância dos valores obtidos experimentalmente. A justificativa para tal discordância envolve a estrutura de pares iônicos presentes no líquido iônico que a equação Nernst-Einstein não prevê, já que o modelo foi construído considerando que as partículas componentes do líquido estejam totalmente dissociadas.

A microdinâmica e a estrutura de líquidos iônicos foram estudadas utilizando técnicas de RMN. Wang e colaboradores¹⁵, baseados nas medidas dos valores do tempo de relaxação de ^{13}C e ^{11}B , mostram a ocorrência de pares iônicos unidos por ligações de hidrogênio, Figura II.2, no sistema tetrafluorborato de 1-etil-3-metil-imidazol, um líquido iônico com temperatura de transição vítrea, $T_g \approx 285 \text{ K}$, o que justifica a pronunciada viscosidade desse sistema em comparação com o tetracloroaluminato de 1-

etil-3-metilimidazol. Utilizando a equação Stokes-Einstein, $D = kT/6\pi\eta r$, onde D é coeficiente de difusão, T é a temperatura, k é a constante de Boltzmann e η é a viscosidade do sistema, estudou-se o comportamento do valor do raio r das esferas que compõem o líquido em função da temperatura e foi observada uma diminuição no valor de r , na temperatura de 333K, de 2,80 Å para 1,90 Å. O comportamento do tempo de relaxação associado ao carbono 2 do anel imidazólico, em uma faixa de 300 a 600 K, também mostra uma mudança em 333 K. Tais resultados mostram a dissociação do par iônico com a ruptura da ligação de hidrogênio na qual o próton envolvido é aquele ligado ao carbono 2 do anel imidazólico.

Figura I.2 - Estrutura do par iônico semelhante à proposta de Wang¹⁵, mostrando também a disposição das pilhas formadas pelos anéis imidazólicos.

Simulação por dinâmica molecular de moléculas neutras dissolvidas no líquido iônico cloreto de dimetilimidazol foi estudada por Lynden-Bell e colaboradores¹⁶, onde foram investigadas as interações de moléculas como água e metanol, espécies formadoras de ligações de hidrogênio, e moléculas apolares, como dimetil éter e propano, com os íons do líquido iônico. Observou-se que as moléculas de água e metanol formam ligações de hidrogênio fortes com o ânion cloreto, enquanto as moléculas apolares interagem de maneira mais efetiva com o cátion.

Stassen e colaboradores¹⁷, utilizaram simulação de dinâmica molecular obtendo resultados estruturais do líquido iônico tetracloroaluminato de 1-etil-3-metil-imidazol comparáveis aos obtidos por espalhamento de nêutrons e constantes de difusão próximas dos valores obtidos experimentalmente.

O aumento do volume dos íons que formam o sal pode diminuir o ponto de fusão do mesmo. O ânion tetraédrico AlCl_4^- forma com metais alcalinos sais que fundem em temperaturas no intervalo de 150 a 250°C; ainda assim, estes sais fundem em temperaturas superiores à temperatura ambiente. Com o concomitante aumento do volume do cátion, podemos obter sais que fundem à temperaturas inferiores a 100 °C (na literatura relata-se sistemas que se mantêm líquidos em temperaturas em torno de – 100 °C como o caso de alguns sais derivados do íon imidazólio¹⁸). A ocorrência de um sistema iônico em estado líquido à temperatura ambiente é associada também à existência de múltiplas conformações onde não há uma que seja preferencial energeticamente. Os cátions como tetra-*n*-butilamônio, por exemplo, possuem longas cadeias alquílicas flexíveis ligadas ao nitrogênio, o que aumenta o número de conformações possíveis para o sistema, aumentando sua entropia. Esse aumento entrópico é responsável pela desestabilização do retículo cristalino mantendo o sistema iônico em fase líquida mesmo em temperaturas ordinárias, implicando também que muitos líquidos iônicos sejam formadores de vidros, ou seja, com a diminuição da temperatura chega-se a um sólido amorfo.

1.2 – Transição vítrea

O vidro é um sólido amorfo que se distingue de um sólido cristalino pela ausência de uma ordem de longo alcance. A princípio, qualquer sistema líquido se

resfriado rápido o suficiente de forma a evitar a cristalização, pode formar um vidro. Em uma situação limite, a substância no estado vítreo guarda uma informação instantânea da configuração no estado líquido.

Segundo a classificação termodinâmica de Ehrenfest¹⁹, a transição vítrea se enquadra entre as transições de segunda ordem, devido à descontinuidade das derivadas segundas da energia livre de Gibbs ao longo da T_g . Tal descontinuidade expressa uma diferença finita nos valores das propriedades físicas associadas a essas derivadas segundas como o coeficiente de expansão térmica (α), capacidade calorífica à pressão constante (C_p) e o coeficiente de compressibilidade isotérmica (k_t) e os vidros partilham com os líquidos propriedades como a entropia, a entalpia e o volume molar (funções contínuas com a temperatura e obtidas por derivadas primeiras da energia livre de Gibbs).

Por outro lado, ao assumir-se que a transição vítrea é uma transição de fase, consideramos o estado vítreo um estado termodinâmico em equilíbrio. Nesse caso, a termodinâmica clássica afirma que a magnitude de (dT/dP) , em uma transição de segunda ordem é constante independente das condições experimentais, o que não ocorre na transição vítrea.

Kauzmann²⁰, em 1948, tornou-se conhecido pelo enunciado do paradoxo segundo o qual a entropia de um líquido super-resfriado formador de vidros seria menor que a encontrada no sistema em fase cristalina, se considerarmos que a formação do vidro envolve uma transição de um estado de equilíbrio termodinâmico para outro. Tal afirmação, conhecida como o paradoxo de Kauzmann, contradiz o senso comum no qual o líquido, menos organizado, possuiria entropia maior que um sólido. Este fato foi usado como indício de que a transição vítrea é um fenômeno cinético.

Atualmente, os líquidos formadores de vidro são agrupados de acordo com o comportamento da viscosidade em função da temperatura. Se a variável viscosidade, η , mostra uma dependência do tipo Arrhenius, obedecendo a equação $\eta = A \cdot \exp(E/RT)$, onde E , A são parâmetros ajustáveis e T corresponde à temperatura absoluta, dizemos que o líquido é um formador de vidros forte. Este é o caso das redes poliméricas vítreas como SiO_2 , caracterizada pelo arranjo de tetraedros de SiO_4^{-2} conectados formando grandes redes amorfas. Segundo a proposta de Angell²¹, a “fragilidade” de um líquido formador de vidros é proporcional ao desvio do comportamento do tipo Arrhenius da viscosidade em função da temperatura. Tais desvios são encontrados em sistemas com ligações interatômicas ou intermoleculares não direcionais (é o caso dos sais fundidos e dos líquidos moleculares simples). Cabe ressaltar que, além da classificação fenomenológica de Angell, o verdadeiro mecanismo que leva ao aumento pronunciado da viscosidade no regime super-resfriado e o que determina o grau de fragilidade de um líquido formador de vidros ainda não são plenamente conhecidos.

A equação semi-empírica de Vogel-Tamman-Fulcher, $\eta(T) = \eta_0 \exp[DT_0/(T - T_0)]$, descreve a viscosidade ou a relaxação do sistema em função dos parâmetros η_0 , T_0 e D ; D é um parâmetro ajustável, responsável pelo desvio do comportamento da viscosidade da previsão do modelo de Arrhenius. Encontramos na literatura variantes da equação VTF relacionadas aos modelos cinéticos para a relaxação de vidros, que consideram a variação do volume com a temperatura e a variação da entropia configuracional, porém preservando o caráter empírico da equação original.

Em temperaturas baixas, a capacidade calorífica de sistemas no estado vítreo é consideravelmente maior que as previsões da teoria de Debye²². Tal comportamento dos materiais amorfos é relacionado ao surgimento de modos vibracionais, que acarretam o chamado pico de Bóson em espectros de espalhamento de nêutrons e Raman na região

de frequências compreendidas entre 10 e 100 cm^{-1} . No caso de espectros Raman, a densidade de estados vibracionais, $Z(\omega)$, se relaciona à intensidade Raman, $I(\omega)$, da seguinte forma:²³

$$I(\omega) = C(\omega) Z(\omega) (\langle n(\omega) \rangle + 1)/\omega \quad 3$$

onde $C(\omega)$ é o acoplamento luz-vibração e $\langle n(\omega) \rangle$ é o fator Bose-Einstein para a distribuição estatística dos modos, $\langle n(\omega) \rangle = [\exp(h\omega/kT) - 1]^{-1}$, onde h é a constante de Plank, ω é o número de onda, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Duas contribuições se destacam nos espectros na região de frequências baixas. Uma delas é vibracional (pico de Bóson) e a outra corresponde essencialmente à relaxação, que predomina no espectro Raman sobretudo em temperaturas acima da T_g . A razão entre a contribuição vibracional e a contribuição de relaxação pode ser correlacionada ao grau de fragilidade do sistema formador de vidros, de tal forma que os formadores de líquidos fortes apresentam um pico de Bóson mais pronunciado em relação ao espectro dos formadores de vidros frágeis em temperatura próxima à T_g .²⁴

1.3 – Oxocarbonos

Os ânions oxocarbonos são espécies cíclicas que possuem fórmula geral $\text{C}_n\text{O}_n^{2-}$ e, conforme observamos na Figura I.3, de simetria D_{nh} , onde n é o número de átomos de carbono que formam o anel. São espécies às quais se atribui caráter aromático²⁵, sobretudo ao ânion deltato $\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$. Os mais freqüentes na literatura são o deltato, esquarato, croconato e rodizonato, sendo que no artigo de revisão de Seitz e Imming²⁶, o oxocarbono de cadeia aberta $\text{C}_2\text{O}_2^{2-}$ é citado. Há na literatura um trabalho que reporta o

heptagonato, $C_7O_7^{-2}$, oxocarbono instável, com tempo de vida muito curto e, portanto, de difícil caracterização e estudo²⁷.

O ácido crocônico e o croconato de potássio dihidratado foram descobertos simultaneamente em 1825 por L. Gmelin²⁸. O nome deriva do grego *krokos* (amarelo) e a importância histórica dos oxocarbonos é ressaltada quando consideramos que eles partilham com o benzeno o título de primeiros compostos orgânicos aromáticos a serem descobertos. As estruturas cristalinas dos ácidos déltico²⁹, esquárico³⁰ e crocônico foram elucidadas mais recentemente³¹.

Figura I.3 - Os ânions oxocarbônicos, da esquerda para a direita: deltato, esquarato, croconato e rodizonato.

Dada a simetria desses sistemas, ocorre degenerescência do primeiro estado eletrônico excitado, o qual é duplamente degenerado. Porém, o acoplamento vibrônico do tipo Jahn-Teller é responsável pela quebra da degenerescência desse estado, cuja consequência é a observação de duas componentes no espectro de absorção no UV-vis. As consequências desse acoplamento vibrônico no espectro Raman ressonante é a intensificação dos modos não totalmente simétricos, suas harmônicas e as bandas de combinação^{32,33}.

A reatividade desses compostos originou vários trabalhos sobre a natureza eletrônica dos complexos envolvendo metais de transição^{34,35}. Dentre os derivados com vasta aplicação tecnológica cita-se as esquaraínas³⁶, compostos derivados do esquarato com substituições de radicais aminas com elevada deslocalização eletrônica e com uma

banda pancromática, ou seja, uma banda larga de absorção no UV-vis que se estende de 200 a 850 nm.

O estudo dos sistemas oxocarbônicos em estado sólido, seja da rede cristalina de seus sais simples³⁷ ou em estruturas supramoleculares³⁸, nos mostra as interações do oxocarbono e seus vizinhos e a forma como as mesmas se equilibram determinando a nano-estrutura do sólido. Resultados de difratometria de raios X revelam a estrutura detalhada, onde a disposição relativa dos anéis oxocarbônicos é do tipo de interação conhecida como “*stacking*” das nuvens eletrônicas. Atualmente, sabe-se que a interação entre os planos dos anéis é limitada pelas interações coulômbicas que são responsáveis efetivamente pela estrutura do sólido cristalino.

Em decorrência de sua alta simetria, os oxocarbonos apresentam um espectro Raman com pouca superposição de modos. Esse fato, aliado ao bom caráter espalhador das espécies oxocarbônicas, fazem das mesmas espécies potenciais para estudo de suas interações em fase condensada por meio dos efeitos do ambiente sobre o contorno dos seus principais modos observados no espectro Raman. Ribeiro e colaboradores³⁹, apresentaram o primeiro trabalho onde se fez análise de Fourier de modos intramoleculares do croconato e esquarato, nas soluções aquosas saturadas dos respectivos sais de lítio. Em função do rápido decaimento da função de correlação de flutuação da frequência vibracional, as espécies oxocarbônicas estariam solvatadas por moléculas de água firmemente ligadas por ligações de hidrogênio, fortes o suficiente para a formação de uma gaiola de moléculas de água bem constituída em torno do ânion. Modelos que consideram a modulação libracional para o processo de defasamento vibracional também revelam que as interações rápidas e de curto alcance são as determinantes do processo de relaxação vibracional do oxocarbono em solução aquosa.

Tal modelo de solvatação foi investigado por cálculos de dinâmica molecular do ânion esquarato em solução aquosa⁴⁰. A visão microscópica da estrutura de solvatação provida por essa técnica, o tempo de residência das moléculas de água constituintes das camadas de solvatação e as componentes libracionais do esquarato estão em concordância com os resultados experimentais.

O croconato de tetra-*n*-butilamônio, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que a partir de agora chamaremos CTBA, é um líquido formador de vidros frágeis com $T_g \approx 300\text{K}$. O CTBA foi estudado por espectroscopia Raman na região de frequências baixas⁴¹ na busca de indicadores dinâmicos da transição vítrea pela observação do pico de Bóson e da componente de relaxação.

Neste trabalho, utilizamos a espectroscopia Raman para a obtenção de informação dinâmica do ânion croconato em diversos ambientes, explorados ao longo dos capítulos dessa dissertação. No capítulo 2, discutimos os fundamentos teóricos do estudo da dinâmica de líquidos pela espectroscopia Raman que compreende a obtenção das funções de correlação temporais e os ajustes aos modelos para relaxação vibracional e a interpretação dos parâmetros dos modelos.

A dinâmica do composto CTBA será estudada utilizando o ânion oxocarbônico como sonda das interações experimentadas no microambiente no qual ele se insere. O capítulo 3 é uma comparação da dinâmica do anel oxocarbônico em solução aquosa e no CTBA. São discutidos também os desvios de frequência dos modos do anel oxocarbônico, observados nos espectros da solução aquosa saturada de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ em relação ao CTBA.

No quarto capítulo deste trabalho, são apresentados os resultados e discussões sobre os efeitos da transição vítrea sobre o modo de respiro do anel oxocarbônico no CTBA. Os indicadores da transição podem ser obtidos do conjunto de parâmetros

utilizados nos modelos em uma faixa de temperatura em torno da T_g , bem como o próprio contorno espectral que apresenta uma assimetria característica no estado vítreo.

No quinto e último capítulo, o estudo de forma de linha do modo de respiro do anel oxocarbônico, $\nu_2(a'_{1'})$, é feito em soluções do CTBA em acetonitrila, aproveitando a miscibilidade do CTBA neste solvente. A acetonitrila é um solvente orgânico simples caracterizado pelo alto valor de seu momento de dipolo (3,9 D). O alinhamento dos dipolos entre as moléculas de acetonitrila é a interação que determina a estrutura do líquido. Em função dessa peculiaridade, houve o interesse em investigar a estrutura de solvatação do oxocarbono, sistema conhecido como acceptor de ligações de hidrogênio, solvatado por moléculas de acetonitrila .

II – Formas de linha em espectroscopia Raman de líquidos

II.1 – Espectroscopia Raman e funções de correlação no tempo

As aplicações mais freqüentes das espectroscopias vibracionais Raman e absorção no infravermelho envolvem a caracterização estrutural das espécies pela atribuição dos modos vibracionais⁴², além do estudo das propriedades eletrônicas em função dos efeitos de intensificação na espectroscopia Raman ressonante⁴³.

Em função do acoplamento entre as coordenadas de deslocamento atômico em um oscilador e as forças do ambiente em que ele se insere, os espectros vibracionais contêm informações sobre as interações entre as partículas que compõem o sistema. O estudo da relaxação vibracional compreende o conjunto de mecanismos de interação responsáveis pela coalescência da estrutura rotacional nos espectros vibracionais, pelo valor da largura à meia altura das bandas espectrais nas diferentes fases de agregação, por todos os detalhes intrínsecos do contorno das bandas de cada um dos modos, pelos deslocamentos de freqüência vibracional e até mesmo por variações de intensidade dos modos vibracionais.

Os três mecanismos que mais se destacam no processo de relaxação vibracional em líquidos são a relaxação da energia vibracional, a transferência de energia ressonante intermolecular e o defasamento vibracional.

No mecanismo de relaxação da energia vibracional, a dinâmica do sistema é responsável pela dissipação da energia absorvida do campo incidente. Durante este processo, uma população de *fonons* no estado excitado retorna aos valores usuais esperados em função da temperatura do sistema. Contudo, para que esse mecanismo seja efetivo, o movimento de flutuação das vizinhanças deve ser rápido o suficiente para dissipar a energia do oscilador. Os estudos avaliando os tempos de relaxação de

população mostram que esse processo é mais lento que o tempo de relaxação por defasamento vibracional. A razão entre os tempos de relaxação por defasamento (T_2) em relação à relaxação vibracional (T_1), varia de acordo com o sistema em um amplo intervalo de valores, por exemplo, no caso do N_2 líquido⁴⁴ o valor para a razão T_1/T_2 é de 10^{12} s, por outro lado, para o CH_3CCl_3 ⁴⁵ temos um valor muito inferior: 2,4 s. A determinação de T_1 e T_2 é feita por RMN⁴⁶ e correspondem aos tempos de relaxação das populações de spin.

A transferência de energia ressonante intermolecular é um processo de relaxação no qual ocorre conservação da energia vibracional, pois, neste processo, uma população de *fonons* transfere energia vibracional para outra, ou seja, a perda de população em um nível vibracional de um oscilador é seguida do aumento desta no mesmo nível vibracional em um oscilador adjacente. A contribuição à largura de uma banda dada pelo mecanismo de transferência de energia ressonante pode ser medida em experimentos de diluição isotópica, os quais demonstram que este processo contribui com uma pequena fração do valor da largura à meia altura⁴⁷.

A relaxação vibracional, segundo o mecanismo de defasamento, é resultado da flutuação da amplitude vibracional em torno de um valor médio em função das interações com o meio em que o oscilador está inserido. Uma diferença fundamental em relação ao mecanismo de relaxação da energia vibracional é devido ao defasamento vibracional ser um processo adiabático. A descrição detalhada do mecanismo de defasamento vibracional é um dos aspectos fundamentais na teoria de relaxação vibracional, pois ele é o mecanismo mais rápido e, portanto, dominante na determinação do contorno das bandas nos espectros vibracionais de líquidos.

Segundo a descrição de Oxtoby⁴⁸, o processo de defasamento é resultado do conjunto de forças do meio sobre as coordenadas de deslocamento atômico do oscilador

em estudo. Considerando que o processo de defasamento vibracional seja o responsável pela relaxação, a largura à meia altura de uma banda é inversamente proporcional ao tempo necessário para que as fases do movimento vibracional se tornem aleatórias em relação ao instante de tempo inicial.

A função de correlação temporal⁴⁹, $C(t) = \langle A(t).A(0) \rangle$, é a medida do quanto a propriedade física dependente do tempo $A(t)$ está correlacionada ao valor da mesma propriedade em um instante considerado inicial, $A(0)$, a notação $\langle \dots \rangle$ significa uma média no *ensemble*. No instante de tempo inicial, a função de correlação temporal tem o valor máximo normalizado à unidade, $C(0) = 1$. Devido à evolução do sistema no tempo, ocorre a descorrelação do valor da variável dinâmica $A(t)$ em relação ao seu valor no instante inicial, $A(0)$, e o resultado do produto $\langle A(t).A(0) \rangle$ decresce proporcionalmente à descorrelação da variável A , de forma que o valor limite para $C(t)$ seja zero em valores de tempo elevados.

O espectro Raman pode ser considerado a soma de duas componentes (vibracional e reorientacional) cuja separação se fundamenta na propriedade do tensor de polarizabilidade pela qual pode-se separar a componente isotrópica da anisotrópica. A medida dos espectros Raman com radiações espalhadas nas direções perpendicular, $I_{VH}(\omega)$, e paralela, $I_{VV}(\omega)$, em relação ao plano de polarização da radiação incidente permite obter as componentes espectrais isotrópicas e anisotrópicas⁵⁰:

$$I_{iso}(\omega) = I_{VV}(\omega) - \frac{4}{3} I_{VH}(\omega) \quad \text{II.1}$$

$$I_{aniso}(\omega) = I_{VH}(\omega) \quad \text{II.2}$$

Pelo teorema de Wiener-Khintchine⁵¹, efetuando a transformada de Fourier numérica da intensidade espectral, $I(\omega)$, obtemos as funções de correlação do tensor

polarizabilidade no caso da espectroscopia Raman, $C(t) = \langle \alpha(t)\alpha(0) \rangle$, e do vetor momento de dipolo no espectro de absorção no infravermelho.

$$C_{iso}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} I_{iso}(\omega) \quad \text{II.3}$$

$$C_{aniso}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} I_{aniso}(\omega) \quad \text{II.4}$$

A função de correlação temporal anisotrópica contém informações vibracionais e reorientacionais, enquanto a componente isotrópica nos leva à função de correlação temporal vibracional, $C_{iso}(t) = C_v(t)$. As componentes vibracionais e reorientacionais da função de correlação anisotrópica são separáveis pela aproximação segundo a qual $C_{aniso}(t)$ é o produto da função de correlação vibracional pela função de correlação reorientacional, $C_r(t)$: $C_{aniso}(t) \approx C_v(t) \cdot C_r(t)$. A aproximação de produto da função de correlação anisotrópica fundamenta-se na diferença dos valores de tempo de relaxação vibracional e reorientacional, ou seja, esse procedimento é válido quando não ocorre acoplamento significativo entre as coordenadas vibracionais e rotacionais. Dessa forma, a função de correlação reorientacional pode ser obtida pela divisão $C_{aniso}(t)/C_{iso}(t)$.

Baseados no pressuposto de que as $C_r(t)$ são relativas à dinâmica reorientacional da molécula como um todo, muitos autores⁵² consideram como teste para a validade da aproximação de produto para a função de correlação anisotrópica a transferibilidade de $C_r(t)$, ou seja, as funções de correlação reorientacionais devem ser iguais, ainda que obtidas de modos vibracionais diferentes. Porém, o trabalho de Witko⁵³ mostra que esse teste não é aplicável às estruturas mais complexas como os cristais líquidos. O sistema investigado por Witko é formado por moléculas alongadas nas quais o modo de estiramento do substituinte cianeto exerce a função de sonda da dinâmica reorientacional. As funções de correlação reorientacionais são diferentes em função da posição do grupo CN na molécula, de modo que as posições têm sensibilidades

diferentes à dinâmica do sistema. Os resultados indicam a ocorrência simultânea do movimento de reorientação em torno do seu eixo principal da molécula cuja relaxação ocorre entre 2 e 3 ps e outro processo mais lento relacionado ao movimento de precessão cuja relaxação não pode ser observada por espectroscopia Raman.

II. 2 - Defasamento vibracional

Considerando um oscilador clássico, isolado de qualquer interação externa e com tempo de vida do estado excitado muito longo, o espectro vibracional desse sistema seria uma função delta de Dirac, centrada na frequência de vibração do oscilador, ω_0 . Em um oscilador quântico, onde consideramos a limitação do tempo de vida do estado excitado o espectro vibracional é constituído por uma “banda” muito fina, cuja largura é proporcional ao tempo de vida do estado excitado. Em uma abordagem mais realista, o conjunto de interações estocásticas sofridas pelos osciladores faz com que se tenha uma distribuição de frequências em torno da frequência vibracional média e os espectros vibracionais apresentam a estrutura de bandas.

A teoria de perturbação dependente do tempo é utilizada para descrever a evolução no tempo da amplitude vibracional, $m(t)$. O Hamiltoniano total, $\hat{H}$, é a soma de uma componente relativa ao sistema isolado, $\hat{H}_0$, e uma componente dependente do tempo, $\hat{H}(t)$, que descreve flutuações estocásticas causadas pelas interações com o ambiente. A equação de movimento de Heisenberg para a amplitude vibracional é:

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, m(t)], \quad \text{II.5}$$

A solução para a equação II.5, resulta na evolução temporal de $m(t)$ ⁵⁴:

$$m(t) = m(0) \cdot \exp \left\{ i\omega_0 t + i \int_0^t dt' \Delta\omega(t') \right\} \quad \text{II.6}$$

onde $\Delta\omega(t')$ é o desvio aleatório da frequência vibracional em torno do valor médio ω_0 da frequência. Inserindo a equação II.6 na definição de funções de correlação para a amplitude vibracional, $C_v(t) = \langle m(t)m(0) \rangle$, chegamos à seguinte expressão para a função de correlação de flutuação da amplitude vibracional, $C_v(t)$:

$$C_v(t) = \left\langle \exp \left[i \int_0^t \Delta\omega(t') dt' \right] \right\rangle \quad \text{II.7}$$

Escrevendo a média da exponencial na equação II.7 como a exponencial de uma média, considerando a invariância translacional das funções de correlação, podemos reescrever a equação II.7 da seguinte forma:

$$C_v(t) = \exp \left\{ - \left\langle |\Delta\omega(0)|^2 \right\rangle \int_0^\infty d\bar{t} (t - \bar{t}) \chi(\bar{t}) \right\} \quad \text{II.8}$$

onde , $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$ é o valor médio quadrático do deslocamento da frequência vibracional em torno de seu valor médio no instante de tempo considerado inicial e $\chi(t)$ corresponde à função de correlação da flutuação de frequência vibracional, $\chi(t) = \langle \Delta\omega(t)\Delta\omega(0) \rangle$.

Os vários modelos propostos para o defasamento vibracional se distinguem pelas propostas para $\chi(t)$. Para o modelo de Kubo, por exemplo, a função de correlação de flutuação da frequência vibracional é uma simples exponencial, $\chi(t) = \exp(-t/\tau_c)$. Os demais detalhes e limitações do modelo de Kubo assim como outros modelos para o defasamento vibracional serão vistos nas próximas seções.

A integral $\int_0^\infty \chi(t) dt$ nos dá o tempo de coerência da perturbação sofrida pelo oscilador ou o tempo de relaxação da flutuação da frequência vibracional, τ_c , enquanto a integral $\int_0^\infty C_v(t) dt$ nos dá o tempo de coerência da amplitude vibracional, τ_v . A razão

entre os valores do tempo de correlação da coerência da amplitude vibracional (τ_v) e a flutuação de frequência vibracional (τ_c) dos osciladores determina duas situações limites que serão discutidas na próxima seção.

II.3 - Os limites de modulação rápida e lenta para o defasamento vibracional

Duas situações limites distintas são possíveis para a modulação da flutuação da frequência vibracional na função de correlação vibracional expressa pela equação II.8. Tais limites determinam contornos para a banda Raman que podem ser ajustados mediante duas funções analíticas conhecidas, a função Gaussiana e a Lorentziana, que são chamados, respectivamente, limites de modulação lenta e rápida da flutuação da frequência vibracional. Eles traduzem duas imagens físicas distintas da dinâmica das espécies nas imediações do oscilador e são determinados pela razão entre os valores de tempo de relaxação da flutuação da frequência vibracional, τ_c , e o tempo de defasamento, τ_v .

Considerando o caso em que a relaxação da função de correlação vibracional é muito mais lenta que a relaxação da função de correlação de flutuação de frequência vibracional

$$\tau_c \ll \tau_v \quad \text{II.9}$$

de tal forma que a função $\chi(t)$ na equação de defasamento pode ser aproximada por uma função delta de Dirac

$$C_v(t) = \exp \left\{ - \left\langle |\Delta\omega(0)|^2 \right\rangle \int_0^\infty dt (t - \bar{t}) \delta(\bar{t}) \right\}. \quad \text{II.10}$$

A integral na equação II.10 resulta em uma função de correlação vibracional exponencial.

$$C_v(t) = \exp\left\{-\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle t \tau_c\right\}. \quad \text{II.11}$$

A transformada de Fourier de uma função exponencial resulta, então, em uma banda Lorentziana, cuja largura a meia altura é $2\{\tau_c \langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle\}$.

Por outro lado, se a relaxação da função de correlação vibracional, $C_v(t)$, é muito mais rápida que a relaxação da função de correlação de flutuação de frequência vibracional, $\chi(t)$, ou seja,

$$\tau_c \gg \tau_v \quad \text{II.12}$$

podemos considerar a função $\chi(t)$ uma constante, igual à unidade, durante o decaimento da função de correlação vibracional. Nesse caso, a função de correlação resultante da integral da equação II.8, considerando $\chi(t) = 1$, é uma função Gaussiana que só depende do valor da média quadrática dos desvios de frequência vibracional no instante considerado inicial, $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$:

$$C_v(t) = \exp(-\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle t^2 / 2). \quad \text{II.13}$$

Esse caso é conhecido como o limite de modulação lenta da frequência vibracional, onde a transformada de Fourier da função de correlação vibracional Gaussiana nos dá uma banda também Gaussiana. Entre os limites discutidos, se distribuem os mecanismos de alargamento nos sistemas em fase condensada, portanto, $C_v(t)$ é uma função Gaussiana no limite de valores curtos para o tempo, enquanto que no limite para valores de tempo longos a função é uma exponencial.

II.4 - Momentos espectrais

Expandindo em série de Taylor a função de correlação vibracional, $C_v(t)$, em torno do instante de tempo inicial, é possível calcular $C_v(t)$ em valores de tempos curtos e avaliar seus coeficientes no instante de tempo inicial. Isso resulta em

$$C_v(t) = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n \bar{I}(\omega) d\omega, \quad \text{II.14}$$

onde os momentos espectrais, M_n , em função da intensidade espectral normalizada à unidade são dados por:

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n \bar{I}(\omega) d\omega \quad \text{II.15}$$

Uma propriedade de simetria na definição dos momentos espectrais ocorre no caso particular de trabalharmos nas condições garantidas pelo teorema do valor do limite central, ou seja, com uma banda simétrica, os momentos espectrais de ordem ímpar são nulos.

Na prática, a obtenção dos momentos experimentais confiáveis é dependente da relação sinal ruído dos espectros obtidos e à ausência de bandas satélite na região espectral de interesse. A convergência da integral, à medida que aumentamos o expoente n , tende a se deslocar para regiões onde ruído é mais pronunciado e a dependência com ω^n faz com que a observação de um patamar de convergência não seja possível. O segundo momento espectral é associado ao caráter perturbativo do ambiente e é utilizado como parâmetro nos modelos que consideram a expansão em cumulantes para $\chi(t)$ (equação II.8). Mostra-se que $M_2 = \langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle^{54}$.

II.5 O modelo de Kubo para o defasamento vibracional

Um dos modelos mais usados para expressar a função de correlação vibracional é o modelo de Kubo, que assume uma modulação estocástica da flutuação da frequência vibracional ao longo do tempo:

$$m(t) = \omega_0 + \langle \omega \rangle + \Delta\omega(t), \quad \text{II.16}$$

onde ω_0 corresponde à frequência do modo vibracional em fase gasosa, $\langle \omega \rangle$ é o desvio médio desta em relação à fase gasosa e $\Delta\omega(t)$ é a evolução temporal estocástica da frequência em torno de seu valor médio no líquido, $\Delta\omega(t) = \omega_0 + \langle \omega \rangle$.

A expansão de $C_v(t)$, equação II.7, em cumulantes resulta em:

$$C_v(t) = \langle \exp[i \int_0^t \Delta\omega_1(t') dt'] \rangle$$

$$= \exp \left\{ i \int_0^t dt \langle \Delta\omega_1(t) \rangle_c + \left(\frac{i^2}{2!} \right) \int_0^t dt \int_0^t dt' \langle \Delta\omega_1(t) \Delta\omega_1(t') \rangle_c + \left(\frac{i^3}{3!} \right) \int_0^t dt \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \Delta\omega_1(t) \Delta\omega_1(t') \Delta\omega_1(t'') \rangle_c + \dots \right\}$$

II.17

No modelo de Kubo, são considerados somente os dois primeiros termos da expansão em cumulantes de $C_v(t)$. O primeiro termo da série acima é uma média do desvio de frequência é nulo quando tomamos o centro de gravidade da banda como $\omega_0 = 0$. Para a função de correlação de flutuação de frequência vibracional, $\chi(t)$, descrita pelo segundo termo da equação II.17, o modelo de Kubo adota uma função exponencial:

$$\chi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$$

II.18

Em resumo, pelo modelo de Kubo o contorno de uma banda espectral é suficientemente caracterizado por duas quantidades independentes:

- (i) Pelo valor médio quadrático da perturbação estocástica, $\langle |\omega(0)|^2 \rangle$, que equivale ao segundo momento experimental, M_2 , de acordo com a equação

$$\text{II.15}$$

- (ii) Pelo tempo de decaimento da flutuação da frequência vibracional,

$$\tau_c = \int_0^\infty \langle \Delta\omega(t) \Delta\omega(0) \rangle dt = \int_0^\infty \chi(t) dt.$$

A inserção da exponencial da equação II.18 na equação II.8 nos leva à equação de Kubo para $C_v(t)$.

$$C_v(t) = \exp\left(-\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle \left\{ \tau_c^2 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) - 1 \right] + t\tau_c \right\}\right) \quad \text{II.19}$$

onde a função de correlação de amplitude vibracional é escrita em termos dos parâmetros $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$ e τ_c .

II.6 Outros modelos para a função de correlação de flutuação da frequência vibracional

Em 1986, Rothschild e colaboradores propuseram que a função de modulação do decaimento da função de correlação de flutuação da frequência vibracional fosse acrescida de um expoente α que varia de 0 a 1:

$$\chi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{T}\right)^\alpha\right] \quad \text{II.20}$$

Assim, a função de correlação vibracional é:

$$C_v(t) = \exp\left(-M_2 t^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (t/T)^{n\alpha}}{n!(1+n\alpha)(2+n\alpha)}\right), \quad \text{II.21}$$

onde T é uma constante análoga ao τ_c do modelo de Kubo (equação II.19).

A modulação da frequência vibracional caracterizada por interações atrativas fortes entre as moléculas de solvente da primeira camada de solvatação e o soluto pode produzir uma coerência de forças sobre os osciladores. A dinâmica das moléculas de soluto no interior dessas gaiolas rígidas constituídas de moléculas de solvente é caracterizada por um impedimento reorientacional que faz com que o soluto execute movimentos oscilatórios no interior da gaiola de solvente os quais denominamos movimentos libracionais. Rothschild⁵⁵ propôs para a função de correlação da flutuação da frequência vibracional, $\chi(t)$, uma equação do tipo oscilador amortecido, no qual a

modulação da frequência vibracional é descrita por uma função do tipo oscilador amortecido com frequência média igual a Ω e fator de amortecimento igual a γ .

$$\chi(t) = \exp\left(-\frac{\gamma t}{2}\right) \left[\cos \omega' t + \left(\frac{\gamma}{2\omega'}\right) \sin \omega' t \right] \quad \text{II.22}$$

$$\text{onde } \omega' = \left(\Omega^2 - \frac{\gamma^2}{4} \right) \quad \text{II.23}$$

O modelo para relaxação da frequência vibracional de Rothschild constitui uma vantagem em relação ao modelo de Kubo, pois apresenta um parâmetro relacionado à dinâmica libracional do sistema. O movimento libracional pode ser considerado uma rotação impedida, e é relevante em sistemas onde temos estruturas de solvatação semelhantes a gaiolas e/ou sistemas onde as ligações de hidrogênio são intensas. A função de correlação vibracional resultante é:

$$\ln C_v(t) = -\frac{\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle}{\Omega^2} \left\{ \gamma t + \frac{1}{\Omega^2} \left[(\gamma^2 - \Omega^2) \left(e^{-\frac{\gamma}{2\Omega} t} \cos \omega' t - 1 \right) + \frac{\gamma(\gamma^2 - 3\Omega^2)}{2\omega'} \exp\left(-\frac{\gamma t}{2}\right) \sin \omega' t \right] \right\} \quad \text{II.24}$$

II.7 O Teorema do Limite do Valor Central e assimetria das bandas Raman.

Rothschild e Yao⁵⁶ reportam resultados de formas de linha assimétricas em espectros de transmissão no infravermelho do modo de estiramento da carbonila de monóxido de carbono adsorvido em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na maioria dos espectros, observamos contornos simétricos para as bandas Raman. A simetria dos contornos das bandas Raman é devida à distribuição gaussiana de pulsos no Hamiltoniano de perturbação, $H_I(t)$, que faz com que a expansão em cumulantes da função de correlação vibracional alcance a convergência no termo de segunda ordem (equação II.17). Se o número de vizinhos interagentes é grande, temos

uma distribuição normal Gaussiana para $\omega(t)$, conforme o teorema do limite central. A maioria dos modelos para formas de bandas considera a validade do teorema do limite do valor central, e se aplicam apenas nos casos onde o contorno da banda é simétrico.

A falha do teorema do valor central nos leva a considerar a expansão em cumulantes da $C_v(t)$ até o seu terceiro termo. Os dois primeiros termos da expansão em cumulantes foram descritos no modelo de Kubo. A assimetria só é considerada a partir do terceiro termo que representa a autocorrelação do desvio de frequência ao longo de três instantes consecutivos de tempo, por convenção $t > t' > t''$. Conforme discutido nas seções anteriores, o modelo de Kubo adota para a função de correlação de flutuação da frequência vibracional, $\chi(t)$, uma exponencial simples. O terceiro termo da expansão em cumulantes, tem sido aproximado por um produto de duas exponenciais,

$$\frac{\langle \Delta\omega_1(t) \Delta\omega_1(t') \Delta\omega_1(t'') \rangle}{\langle \Delta\omega_1(0)^3 \rangle} = \exp\left\{-\frac{(t-t')}{\tau''}\right\} \exp\left\{-\frac{(t'-t'')}{\tau'''}\right\}, \quad \text{II.25}$$

onde τ'' e τ''' são os tempos de correlação e $\langle \Delta\omega(0)^3 \rangle$ é o terceiro momento espectral.

A inserção da equação II.25 em II.17 e a subsequente integração em relação aos tempos intermediários nos levam ao termo de terceira ordem:

$$\begin{aligned} & \frac{i^3}{6} \int_0^t \int_0^{t'} \int_0^{t''} dt dt' dt'' \langle \Delta\omega(t) \Delta\omega(t') \Delta\omega(t'') \rangle \\ &= -iM_3 \left\{ \tau'' \tau''' t - \frac{\tau'''^3}{1 - (\tau''/\tau''')} [\exp(-t/\tau'') - 1] - \frac{\tau'''^3}{1 - (\tau''/\tau''')} [\exp(-t/\tau'') - 1] \right. \\ & \quad \left. - \frac{\tau'''^3}{1 - (\tau''/\tau''')} [\exp(-t/\tau'') - 1] \right\}, \end{aligned} \quad \text{II.26}$$

$$\text{onde } M_3 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^3 \bar{I}(\omega) d\omega.$$

Abreviando, na equação II.26, a soma entre as chaves por $f_a(t)$ (assimétrico) e a expressão correspondente na equação II.20 por $f_s(t)$ (simétrico) obtemos a nova equação para o perfil espectral:

$$I(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \exp\{-M_2 f_s(t) - iM_3 f_a(t)\} \quad \text{II.27}$$

Aplicando a relação de Euler na equação 27:

$$I(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\{-M_2 f_s(t)\} \cos[\omega_1 t + M_3 f_a(t)] \quad \text{II.28}$$

A assimetria observada nas bandas Raman do composto CTBA é uma característica importante que tem uma interpretação física relacionada à dinâmica considerada para o estado vítreo. O modelo para bandas assimétricas será aplicado e discutido no capítulo 5, no qual apresentamos os resultados envolvendo as consequências da transição vítrea no espectro Raman.

III – Experimental

III.1 - Síntese e caracterização do croconato de tetra-*n*-butilamônio, CTBA

A primeira etapa na síntese do CTBA foi uma reação de contração do anel em que um dos carbonos do rodizonato, $C_6O_6^{-2}$, é perdido, formando o croconato, $C_5O_5^{-2}$. Essa reação ocorre em uma solução aquosa de rodizonato de potássio (Aldrich) ligeiramente alcalina pela adição de hidróxido de potássio. Durante todo o processo foi mantido um fluxo de ar atmosférico. A solução aquosa concentrada de rodizonato de potássio, inicialmente de cor muito escura, tornou-se significativamente mais clara após a primeira semana de reação.

Quando não se observou mudança significativa na coloração do meio da reação, o produto foi precipitado com a adição de acetona à água mãe. O precipitado foi filtrado e recristalizado em água desionizada. O sólido cristalino aculeiforme de cor laranja, $K_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$, perde a água por aquecimento a $100^\circ C$, formando o croconato de potássio anidro, $K_2C_5O_5$, de cor amarela.

Em seguida, houve a reação de dupla troca entre o croconato de potássio e o nitrato de prata (Merck) em meio aquoso, reação na qual se forma o croconato de prata insolúvel, $Ag_2C_5O_5$. Essa reação ocorreu sob agitação, aquecimento ($50^\circ C$) e ao abrigo da luz. O último passo foi a reação entre o croconato de prata e o cloreto de tetra-*n*-butilamônio (Aldrich) em metanol sob agitação e também ao abrigo da luz. Após 15 minutos de reação, foi filtrado o cloreto de prata e retirado o metanol da solução até que se chegou ao produto desejado: o croconato de tetra-*n*-butilamônio (CTBA), $[(C_4H_9)_4N]_2C_5O_5 \cdot 4H_2O$. O CTBA é um líquido amarelo muito viscoso à temperatura ambiente e foi mantido em um dessecador evacuado até o preparo das amostras em tubos capilares para a aquisição dos espectros Raman. Posteriormente, o produto passou

por um tratamento com carvão ativo para remoção de prata coloidal que deixa a substância opaca e inadequada para obtenção dos espectros.

Tabela III.1 – Resultados de análise elementar CHN de amostras de CTBA.

$[(C_4H_9)_4N]_2C_5O_5 \cdot 4H_2O$	% C	%N	%H
Observado	65,38	4,01	11,56
Teórico	63,73	4,02	11,57

Na Tabela III.1, observamos os resultados da análise elementar do produto final. Esses dados indicam que o croconato de tetra-*n*-butilamônio (CTBA) é tetrahidratado. A análise termogravimétrica mostra uma perda de massa de 10,05% em uma faixa de temperatura entre 25°C e 100°C, interpretada como a perda da porcentagem relativa às quatro moléculas de água de hidratação do composto.

Nos experimentos de calorimetria diferencial, DSC, observa-se que o CTBA apresenta um único evento térmico atribuído a uma transição vítrea em torno de 298K⁵⁷. Paralelamente ao dado calorimétrico, observa-se um aumento significativo da viscosidade em temperaturas próximas da T_g . Em função do comportamento não linear da viscosidade em função da temperatura em um gráfico do tipo Arrhenius o CTBA é classificado como formador de vidro frágil, de acordo com a proposta de Angel⁵⁸.

Sabemos que os líquidos iônicos são considerados atualmente como alternativas menos tóxicas e econômicas que solventes orgânicos amplamente utilizados. Tecnologias recentes partilham a ausência de definições e conceitos que somente ganham consistência com a sedimentação e a disseminação pela comunidade científica. Muitos autores de grande atuação e importância nessa área concordam com a definição pela qual os líquidos iônicos são sistemas formados completamente por íons^{59a, b}. Dessa forma, obedecendo esta definição, o CTBA, por apresentar quatro moléculas de água

por unidade, não é um líquido iônico à temperatura ambiente. Por outro lado, muitos sais hidratados são sólidos à temperatura ambiente enquanto o CTBA é um líquido que apresenta em comum com muitos líquidos iônicos o fato de ser um precursor de vidros.

III.2 Obtenção dos espectros Raman

Os espectros Raman de amostras recém preparadas de CTBA foram obtidos usando um espectrômetro Jobin Ivon U-1000 munido de um duplo monocromador acoplado a uma fotomultiplicadora RCA C31034A-02. Esta envia o sinal a um contador de *photons* (*photon counting electronics*, EG & G PARC) cuja resposta é decodificada por um computador pessoal através do programa PRISM que também controla as funções do equipamento. Nos espectros em temperaturas baixas foi utilizada a cela criostática Optistat^{DN} fabricado pela *Oxford Research Instruments*. O comprimento de onda da radiação utilizada foi 647.1 nm de um laser de Kr⁺ (*Innova 90- Coherent Radiation*), com potência de 200 mW, para temperaturas acima da ambiente, e 150 mW, para temperaturas abaixo da ambiente. A resolução espectral usada foi 2 cm⁻¹, a qual é bem menor que o valor da largura à meia altura das bandas analisadas neste trabalho. Os contornos espectrais das bandas de interesse foram colhidos em pontos espaçados por 0,2 cm⁻¹, com tempo de aquisição de 2,5 segundos por ponto.

As medidas de polarização foram feitas utilizando um polaróide analisador, que seleciona a componente horizontal ou vertical da radiação espalhada seguido de um despolarizador (*scrambler*) para evitar a resposta diferenciada do detector em função do estado de polarização do sinal espalhado.

III.3 Tratamento dos dados

O modo do ânion $C_5O_5^{-2}$ mais discutido nesse trabalho é o respiro totalmente simétrico do anel oxocarbônico, $\nu_2(a'_{11})$, em cerca de 625 cm^{-1} . Conforme se observa na Figura III.1, o modo ν_2 se encontra em uma região espectral na qual a região de maior número de onda é livre de bandas satélite, enquanto na região de menor número de onda, encontra-se os modos duplamente degenerados de *bending* do anel, $\nu_{11}(e'_{12})$ e $\nu_8(e'_{12})$. A Figura III.1 mostra também funções ajustadas ao modo de interesse, ν_2 , e aos seus modos vizinhos, $\nu_{11}(e'_{12})$ e $\nu_8(e'_{12})$. A função analítica, $f(\omega)$, que melhor se ajustou às bandas no espectro é definida como uma soma de uma componente Gaussiana, $G(\omega)$, e uma Lorentziana, $L(\omega)$.

$$f(\omega) = (1 - M)(G(\omega)) + M(L(\omega)), \quad \text{III.1}$$

M é a contribuição da função Lorentziana, $L(\omega)$, ao ajuste teórico. As componentes ajustadas aos modos vizinhos foram subtraídas do espectro experimental para retirar do contorno da banda de interesse, ν_2 , as contribuições dos modos $\nu_{11}(e'_{12})$ e $\nu_8(e'_{12})$.

Figura III.1 – Região espectral que compreende o modo de respiro do anel oxocarbônico $\nu_2 (a'_1)$ e os modos duplamente degenerados, $\nu_8 (e'_2)$, $\nu_{11} (e'_2)$. A linha grossa corresponde ao espectro original e as linhas finas correspondem às componentes relativas aos modos ν_8 , ν_{11} e ν_2 .

Em caso de bandas simétricas, foi feita uma reflexão da metade da banda na região de maior número de onda em torno do eixo de simetria da banda. Para efetuar essa reflexão, foi escrito um programa em FORTRAN no qual o arquivo de entrada é a metade da banda que se reflete em torno do eixo. Na Figura III.2, podemos comparar o contorno experimental do modo de respiro do anel oxocarbônico do CTBA à temperatura ambiente e o contorno obtido pela reflexão da região de maior número de onda em torno do eixo da banda.

Figura III.2 – Modo de respiro do anel oxocarbônico do CTBA à temperatura ambiente (círculos). A linha contínua é o contorno resultante da reflexão da região de maior número de onda em torno do eixo.

A Figura III.3 mostra o cálculo do segundo momento, M_2 , pela integral definida pela equação II.15 ao longo do contorno do modo ν_2 . Uma melhor convergência da integral é encontrada usando no arquivo de entrada a banda resultante da reflexão em torno do centro, enquanto no procedimento de subtração dos modos duplamente degenerados não se observa esse patamar, em função do erro introduzido pela subtração desses modos.

Figura III.3 – Integral do segundo momento, M_2 , equação II.15, ao longo da banda correspondente ao modo ν_2 no CTBA. A linha contínua corresponde à banda Raman cujo lado de maior número de onda foi refletido em torno do centro. A linha pontilhada foi obtida da integral ao longo da mesma banda, porém foram subtraídos os modos duplamente degenerados da região de menor número de onda.

O outro modo totalmente simétrico, o estiramento das carbonilas, ν_1 (a'_1), em cerca de 1700 cm^{-1} , além de menos intenso que o modo de respiro se encontra em uma região espectral congestionada por outras bandas, conforme observamos na Figura III.4. O procedimento para essa situação consiste em ajustar funções analíticas a cada uma das outras bandas na região próxima do modo ν_1 e a posterior subtração desses ajustes. Esse procedimento de subtração, contudo, acrescenta um erro diretamente proporcional à proximidade e à sobreposição das bandas satélite em torno do modo estudado.

Figura III.4 – O modo de estiramento das carbonilas e as bandas adjacentes cuja subtração introduz erros nas $C_v(t)$ e nos parâmetros de defasamento. A linha grossa corresponde ao espectro original e a linha fina corresponde ao melhor ajuste.

Para as manipulações nos espectros como, por exemplo, as correções de linha base e os ajustes de funções às bandas espectrais, foram utilizadas as funções implementadas no programa comercial Grams. As funções de correlação temporais obtidas a partir do contorno das bandas isoladas foram obtidas utilizando um programa escrito em FORTRAN. O centro da banda é transladado para $I(\omega - \omega_0)$, onde ω_0 é o número de onda correspondente ao máximo de intensidade da banda em estudo. Assim, o máximo de intensidade (que é também o centro das bandas simétricas) é o ponto $I(0)$. A função de correlação, $C(t)$, é a componente real da transformada de Fourier numérica de $I(\omega - \omega_0)$. As funções de correlação temporais foram calculadas até 10 ps em intervalos de 0,1 ps.

A equação para calcular contornos assimétricos para as bandas foi implementada em um programa escrito em FORTRAN, cujo fluxograma simplificado é mostrado na Figura III.5. Segundo o fluxograma, o programa calcula uma função no tempo $y(t)$, dada pelo expoente da equação II.28,

$$y(t) = -M_2 f_s(t) - iM_3 f_a(t),$$

até o valor limite $t_{m\acute{a}x}$. Em seguida, é calculado o valor da intensidade da banda Raman, $I(\omega)$, pela integral de $y(t)$. Todo o cálculo se repete até que tenhamos todo o contorno desejado para o ajuste à banda experimental.

Leitura do arquivo de entrada com os valores de M_2 , M_3 , τ_1 e τ_2

Salvar em um arquivo valores calculados de $I(\omega)$.

Figura III.5 - Fluxograma do programa para o cálculo de contornos assimétricos para a banda Raman, segundo a equação II.28.

IV – Defasamento vibracional do ânion croconato em temperatura ambiente

IV.1 - Introdução

O primeiro estudo de formas de bandas Raman de sistemas oxocarbônicos foi feito em soluções aquosas de sais de esquarato e croconato de lítio³⁹. As evidências experimentais da relaxação vibracional, a partir da análise das funções de correlação temporais, $C_v(t)$, e dos parâmetros de , levaram a um modelo para a estrutura da primeira camada de solvatação desses ânions e à proposta do potencial das espécies oxocarbônicas como sondas de interações em fase líquida. Os modos vibracionais estudados predominantemente foram o modo de respiro totalmente simétrico do anel oxocarbônico, ν_2 , em cerca de 636 cm^{-1} para o croconato, $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$, e 722 cm^{-1} para o esquarato, $\text{C}_4\text{O}_4^{-2}$.

O CTBA é diferente da solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ em muitos aspectos, dentre eles destaca-se a viscosidade do CTBA, cerca de quatro ordens de grandeza superior à solução aquosa. A síntese e as principais características do sal croconato de tetra-*n*-butilamônio⁴¹, CTBA, foram apresentadas no Capítulo 3. O ambiente experimentado pelo oxocarbono neste líquido viscoso e as principais diferenças na dinâmica experimentadas pelo $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ no CTBA em relação à solução aquosa à temperatura ambiente são investigados no presente capítulo. O anel oxocarbônico é utilizado, dessa forma, como sonda das interações. É reportado o estudo de forma de bandas dos modos totalmente simétricos do anel $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ no CTBA. Os novos resultados de defasamento vibracional neste ambiente são comparados aos encontrados na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$.

A Figura IV.1 mostra os espectros da solução aquosa de croconato de lítio, $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$, e do CTBA puro à temperatura ambiente. Comparando estes dois espectros, são observados modos adicionais no espectro do CTBA em relação à solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$, os quais são atribuídos ao tetra-*n*-butilamônio, $[\text{n}-(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$. Entre os dois espectros, são perceptíveis variações de intensidade relativa dos modos do anel oxocarbônico e a diminuição na largura à meia altura das bandas dos modos do CTBA, o que leva à resolução de algumas bandas. Na Figura IV.2 são colocados os espectros Raman do CTBA puro à temperatura ambiente e de uma solução aquosa saturada de $[\text{n}-(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Cl}$.

Figura IV.1 – Espectros Raman do CTBA (linha fina) e da solução aquosa de croconato de lítio (linha grossa). As legendas indicam os principais modos do $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$. No quadro, observa-se a região espectral que compreende o modo de respiro do anel oxocarbônico, $\nu_2(a'_1)$ e os modos duplamente degenerados de *bending* do anel.

O espectro Raman do ânion $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ apresenta dois modos totalmente simétricos promissores para análise de Fourier: o citado respiro do anel oxocarbônico, ν_2 , em cerca de 625 cm^{-1} e o modo de estiramento das carbonilas, ν_1 , em cerca de 1700 cm^{-1} , ambos de simetria, a'_1 . O modo de respiro do anel oxocarbônico, sendo o modo mais intenso e livre de bandas satélites, é o mais adequado para análise de Fourier, enquanto o modo de estiramento das carbonilas, o qual tem um pouco menos que a metade da intensidade do modo ν_2 e se encontra em uma região espectral com bandas muito próximas, conforme observamos na Figura IV.1.

Na seção IV.2, serão discutidos os deslocamentos de frequência para o azul dos modos do $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$, quando comparamos o CTBA puro à temperatura ambiente com a solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$. Esses deslocamentos de frequência constituem uma primeira evidência das diferenças entre o ambiente experimentado pelo oxocarbono no CTBA em relação à solução aquosa. Na seção IV.3, são apresentados os resultados do estudo da forma das bandas no CTBA à temperatura ambiente e sua comparação com a solução aquosa saturada de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$. No caso da solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$, foi incluído o estudo do modo de estiramento das carbonilas, cujos parâmetros de defasamento são reportados pela primeira vez. Isto se adiciona aos resultados apresentados por Ribeiro e colaboradores³⁹ para o modo de respiro do anel oxocarbônico.

Figura IV.2 – Espectro Raman do CTBA puro (*) e o espectro de uma solução aquosa saturada de cloreto de tetra-*n*-butilamônio (**). O quadro inserido mostra a região espectral compreendida entre 700 e 1200 cm⁻¹, na qual concentram-se várias bandas do cátion tetra-*n*-butilamônio. A sobreposição dos modos do tetra-*n*-butilamônio nos dois sistemas mostra que as interações sofridas pelo mesmo, tanto na solução aquosa quanto no CTBA, não são suficientes para acarretar deslocamento significativo de seus modos vibracionais.

IV.2 Deslocamentos de frequência dos modos do croconato

Na Tabela IV.1, observamos a posição dos principais modos do anel $C_5O_5^{2-}$ no CTBA puro à temperatura ambiente e na solução aquosa de $Li_2C_5O_5$. Os deslocamentos mais significativos ocorrem nos modos de respiro totalmente simétrico do anel oxocarbônico (11 cm^{-1}) e estiramento das carbonilas (17 cm^{-1}), indicando que esses modos são os mais sensíveis ao ambiente no qual o oxocarbono está inserido.

Tabela IV.1 – Os principais modos do diânion croconato no CTBA e na solução aquosa de $Li_2C_5O_5$, os deslocamentos relativos ($\Delta\nu$) e as larguras em meia altura (FWHH).

Modo	CTBA		$Li_2C_5O_5(aq.)$		$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	ATRIBUIÇÃO
	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	FWHH	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	FWHH		
$\nu_{11}(e_2')$	551,5	13,5	557,6	14,5	6,1	<i>Bending</i> do anel
$\nu_2(a_1')$	625,5	11,7	636,5	14,3	11,0	Respiro do anel
$\nu_{10}(e_2')$	1236,0	-	1244,5	-	8,5	Estiramento assimétrico C-C
$\nu_9(e_2')$	1581,0	-	1587,0	-	6,0	Estiramento assimétrico C-O
$\nu_1(a_1')$	1703,0	15,6	1720,0	12,7	17,0	Estiramento simétrico C-O

Os deslocamentos de frequência dos modos do $C_5O_5^{2-}$ na solução aquosa em relação ao CTBA, $\Delta\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$, observados na Tabela IV.1 são uma evidência experimental do efeito das moléculas de solvente sobre a estrutura eletrônica do ânion croconato. Este fato nos permite afirmar que a camada de solvatação é responsável por interações que levam à diminuição no comprimento das ligações e ao aumento das constantes de força das ligações químicas do oxocarbono na solução aquosa. Os

resultados de *defasamento* vibracional, que serão discutidos na seção IV.3, também sugerem que as interações são menores entre o oxocarbono e suas vizinhanças no CTBA quando comparado ao ambiente experimentado pelo $C_5O_5^{-2}$ na solução aquosa.

No CTBA puro, não encontramos desvios de frequência significativos quando o sistema é resfriado até o estado vítreo ou quando é aquecido até 350 K. Isso concorda com os resultados de *defasamento* vibracional mostrados na seção IV.3, segundo os quais as interações entre o croconato e o microambiente por ele encontrado no sal CTBA são menos perturbativas quando comparadas às interações experimentadas pelo oxocarbono em solução aquosa. É uma característica geral dos líquidos precursores de vidros não se observar uma variação significativa na densidade do material ao longo da T_g , ou seja, o “empacotamento” das espécies não varia muito ao longo da transição vítrea. Assim, não ocorre uma variação significativa na magnitude das forças necessárias para um desvio da frequência vibracional.

A ligação de hidrogênio é considerada uma das interações intermoleculares atrativas mais importantes, sendo responsável pelas propriedades da água e outros solventes e pela conformação de várias macromoléculas biológicas. Geralmente, as ligações de hidrogênio são do tipo $X...HY$, onde X e Y são dois átomos eletronegativos (F, O ou N). As espécies unidas por ligações de hidrogênio apresentam mudanças estruturais em relação às respectivas espécies dissociadas. Espera-se que a ligação YH na espécie doadora de próton aumente o comprimento com a formação da ligação de hidrogênio e o concomitante deslocamento para o vermelho da frequência de estiramento dessa ligação. Este comportamento pode ser racionalizado considerando-se a natureza eletrostática das variações na espécie doadora de prótons, o aumento no comprimento da ligação HY sendo o resultado da atração do próton pelo átomo X na espécie aceptora, enquanto repele o átomo Y. Dessa forma, a magnitude do aumento no

comprimento da ligação YH é determinada pelo equilíbrio entre a força eletrostática que aumenta o comprimento da ligação Y-H que é oposta à força restauradora exercida pela estrutura da ligação covalente Y-H.

Considera-se que a solvatação de um sistema com a formação de ligações de hidrogênio também provoque mudanças na estrutura eletrônica do soluto em relação à fase gasosa. O comportamento usual é o aumento do comprimento das ligações intramoleculares da espécie aceptora solvatada e, concomitantemente, as ligações químicas se enfraquecem e os modos de estiramento associados se deslocam para o vermelho. Contudo, a literatura mostra algumas exceções, ou seja, a contração, o fortalecimento e o deslocamento para o azul de frequências vibracionais associadas ao estiramento das ligações intramoleculares de algumas espécies aceptoras de prótons com a formação de ligações de hidrogênio⁶⁰.

Um exemplo de deslocamento para o azul com a formação de ligação de hidrogênio é dado pelo dímero HCN...HF, no qual a frequência de estiramento da ligação CN é deslocada 24 cm^{-1} para o azul em relação à respectiva frequência de estiramento da ligação no HCN em fase gasosa⁶¹. No modelo teórico utilizado por Dinur⁶², foram utilizadas cargas pontuais para reproduzir as observações experimentais nesse sistema, ou seja, foi aplicado um modelo puramente eletrostático. Também são observados desvios para o azul nas frequências de estiramento de alguns sistemas em fase líquida onde não se formam ligações de hidrogênio, como o N_2O ⁶³.

Uma característica das ligações de hidrogênio das espécies oxocarbônicas em solução aquosa sugere que os efeitos quânticos são fundamentais para a compreensão dos deslocamentos para o azul de frequência vibracional. Segundo cálculos de dinâmica molecular⁴⁰, o comprimento médio na ligação de hidrogênio entre o oxigênio do

esquarato e a água ($\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$) é de 1,64 Å. Em uma situação limite, nas ligações de hidrogênio mais fortes, o comprimento mínimo da ligação $\text{O}\cdots\text{H}$ é de 1,2 Å⁶⁴.

Gilli⁶⁴ faz uma compilação de dados cristalográficos envolvendo estruturas de complexos unidos por ligações de hidrogênio. A partir desses dados, os valores encontrados para a distância $\text{O}\cdots\text{O}$ estão compreendidos em uma faixa entre 2,9 Å e 2,4 Å. No ácido crocônico cristalino, cada molécula de $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$ está ligada a quatro outras moléculas por ligações de hidrogênio com distâncias $\text{O}\cdots\text{O}$ de cerca de 2,62 Å. Este é um valor considerado pequeno, portanto, a ligação de hidrogênio é considerada forte na classificação de Gilli.

Existe na literatura a busca de características que permitam a previsão dos deslocamentos para o azul ou vermelho, sendo que em muitas delas as conclusões não indicam diferenças fundamentais que sejam suficientes para esta previsão. No caso de ligações envolvendo CH como doador de prótons, procura-se correlacionar diferentes propriedades quânticas com os desvios de frequência no grupamento CH ligados a diferentes aceptores de prótons. Segundo Hermansson⁶⁰, o deslocamento para o azul na ligação CH ocorre em três circunstâncias especiais: (i) interação de troca (*exchange*), (ii) concentração de carga negativa na espécie aceptora de prótons (densidade eletrônica da nuvem, densidade do par de elétrons livres ou carga iônica) e (iii) sinal negativo da derivada do momento de dipolo ao longo da coordenada de estiramento da ligação CH, para o doador de próton isolado.

Finalmente, o ânion croconato é um dos exemplos pouco usuais que têm suas frequências vibracionais deslocadas para o azul em função das ligações de hidrogênio. Esse resultado tem um potencial para avaliação teórica uma vez que os deslocamentos de frequência para o azul se inserem em um contexto atual e muito debatido na literatura.

IV.3 Defasamento vibracional do anel oxocarbônico

As Figuras IV.5A e IV.5B mostram as funções de correlação isotrópicas experimentais, $C_v(t)$, obtidas dos modos totalmente simétricos do anel oxocarbônico, ν_1 e ν_2 , na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ (parte A) e no CTBA (parte B). São mostrados também os melhores ajustes utilizando o modelo de Kubo para o *defasamento* vibracional, equação II.19. De maneira complementar, os quadros inseridos nestas figuras, mostram os respectivos contornos das bandas Raman dos quais foram obtidas as $C_v(t)$. A Tabela IV.2 mostra os valores dos parâmetros de *defasamento* utilizados nos melhores ajustes do modelo de Kubo às $C_v(t)$ dos modos totalmente simétricos do $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ no CTBA e na solução aquosa.

Figura IV.5 – Funções de correlação vibracionais isotrópicas para os modos ν_1 (círculos) e ν_2 (triângulos) para a solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ (parte A) e para o CTBA (parte B). As linhas contínuas e tracejadas correspondem aos melhores ajustes utilizando o modelo de Kubo. Nos quadros inseridos observamos os contornos espectrais das bandas relativas das quais foram obtidas as $C_v(t)$ no CTBA e na solução aquosa (círculos se referem ao ν_1 , e a linha contínua, ν_2).

Tabela IV.2 - Parâmetros dos melhores ajustes utilizando o modelo de Kubo. Os dados dessa tabela se referem aos modos de respiro do anel, ν_2 , e estiramento das carbonilas, ν_1 , na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ e no CTBA puro à temperatura ambiente.

	$\langle \Delta\omega(0) ^2 \rangle \text{ cm}^{-2}$		$\tau_c \text{ (ps)}$		η		$\tau_v \text{ (ps)}$	
	$\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$	CTBA	$\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$	CTBA	$\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$	CTBA	$\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$	CTBA
ν_2	428	98	0,08	0,33	0,40	0,61	0,51	1,14
ν_1	335	135	0,10	0,35	0,34	0,76	0,95	0,87

Pela comparação dos parâmetros de *defasamento* na primeira linha da Tabela IV.2, temos informações sobre as diferenças na dinâmica do oxocarbono no CTBA em relação à solução aquosa. Nos ajustes do modelo de Kubo às $C_v(t)$ experimentais foram utilizados os valores de segundo momento espectral, M_2 , obtidos pela integral dada pela equação II.15 ao longo do contorno das bandas Raman isoladas, conforme explicado na seção III.3. O valor de M_2 corresponde à média quadrática da flutuação da frequência vibracional em um instante considerado inicial, $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$. Dessa forma, o valor de M_2 é associado ao grau de homogeneidade das vizinhanças do oscilador em estudo. No CTBA, o valor encontrado para o segundo momento para o modo de respiro do anel oxocarbônico, $M_2 \approx 98 \text{ cm}^{-2}$, é cerca de quatro vezes menor que o encontrado para o mesmo modo na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$. Essa diferença é observada também no modo de estiramento da carbonila: no CTBA, o valor encontrado é um pouco menor que a metade do valor encontrado na solução aquosa. Essas diferenças indicam que o ambiente experimentado pelo croconato no CTBA é mais homogêneo que o ambiente experimentado na solução aquosa.

A dinâmica lenta nas imediações do croconato no CTBA é evidenciada pelo valor do tempo correlação de flutuação da frequência vibracional, τ_c . Na solução aquosa, a relaxação da função de correlação de flutuação da frequência vibracional é rápida, $\tau_c \approx 0,1 \text{ ps}$. Esse valor pequeno encontrado indica uma flutuação rápida de forças

em torno do $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ na solução aquosa, corroborando o modelo de gaiolas formadas pelas moléculas de água em torno do ânion. No CTBA, o valor encontrado para τ_c é cerca de três vezes maior, $\tau_c \approx 0,35$ ps. O regime de modulação da relaxação vibracional é associada ao valor do parâmetro $\eta = M_2^{1/2} \cdot \tau_c$, cujo valor é inversamente proporcional à velocidade de modulação. Na condição de modulação rápida $\eta \ll 1$ (*extreme motional narrowing limit*). O oxocarbono, na solução aquosa, está em um regime de modulação mais rápido que outros ânions em solução aquosa como o SCN^- , OCN^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} e CH_3CO_2^- . Já no CTBA, o regime de modulação é mais lento, corroborando todas observações feitas quanto à dinâmica desse sistema as quais contrastam com a dinâmica na solução aquosa.

A razão entre o tempo de relaxação da flutuação da amplitude vibracional, τ_v , dos dois modos é diferente quando comparamos a solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ ao CTBA, ou seja, as mudanças não são lineares com a variação do meio. A diferença nos valores de τ_v , entre os modos ν_1 e ν_2 no CTBA é cerca de 23% enquanto na solução aquosa a diferença é cerca de 45%. A partir da comparação das larguras à meia altura das bandas Raman e do decaimento das $C_v(t)$, percebe-se um fenômeno envolvendo a relaxação relativa dos modos ν_1 e ν_2 no CTBA e na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$. Enquanto no CTBA o modo que relaxa mais rápido é o estiramento das carbonilas ($\tau_v = 0,87$ ps para o estiramento das carbonilas e $\tau_v = 1,14$ ps, para o modo de respiro do anel), na solução aquosa o modo de respiro do anel oxocarbônico é o de relaxação mais rápida ($\tau_v = 0,51$ ps para o modo de respiro do anel e $\tau_v = 0,95$ ps para o estiramento das carbonilas).

Para o modo de estiramento totalmente simétrico das carbonilas (ν_1) o valor encontrado para o M_2 é maior que o respectivo valor para o modo de respiro totalmente simétrico (ν_2) no CTBA puro. Lembrando que o M_2 espectral reflete a heterogeneidade experimentada pelo oscilador em estudo, essa diferença nos valores do M_2 confirma que

o modo de estiramento das carbonilas do $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ no CTBA é mais sensível às forças exercidas pelo microambiente, ou está mais efetivamente em contato com o meio que o modo $\nu_1 (a'')$ em torno do anel oxocarbônico. No CTBA, observa-se que o modo mais externo (estiramento totalmente simétrico das carbonilas) estando em contato com as adjacências é o modo que relaxa mais rapidamente, em concordância com a expectativa (enquanto o modo de respiro do anel seria o modo mais interno).

A Figura IV.6 mostra os ajustes utilizando o modelo que considera uma função do tipo oscilador amortecido para a função de correlação de flutuação da frequência vibracional, equação II.22, e as respectivas $C_v(t)$, equação II.24, para os modos totalmente simétricos do croconato no sal CTBA e na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$. A Tabela IV.3 mostra os parâmetros utilizados no modelo. Os valores para o M_2 foram obtidos experimentalmente e foram os mesmo utilizados no modelo de Kubo.

Figura IV.6 – Funções de correlação vibracionais isotrópicas para os modos ν_1 (círculos) e ν_2 (triângulos) para a solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ (parte A) e para o CTBA (parte B). As linhas contínuas correspondem aos melhores ajustes utilizando o modelo que considera uma função do tipo oscilador amortecido para $\chi(t)$, equação II.22. Nos quadros inseridos, observa-se as $C_v(t)$ em uma escala logarítmica.

Tabela IV.3 - Parâmetros dos melhores ajustes utilizando o modelo que considera uma função do tipo oscilador amortecido para $\chi(t)$. Os dados dessa tabela se referem aos modos de respiro do anel, ν_2 e estiramento das carbonilas, ν_1 na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ e no CTBA puro à temperatura ambiente.

	$\gamma \text{ ps}^{-1}$		$\Omega (\text{cm}^{-1})$	
	$\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$	CTBA	$\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$	CTBA
ν_2	25	17	80	40
ν_1	25	17	80	40

Os valores estimados para a frequência libracional são iguais tanto nos ajustes às $C_v(t)$ do modo ν_1 quanto do modo ν_2 . De fato, espera-se que o valor da frequência libracional seja uma propriedade do ânion como um todo e podemos considerar que a observação de que as frequências libracionais estimadas por modos diferentes são iguais é um teste positivo indicando a consistência do modelo. Dessa forma, a diferença nos dois conjuntos de parâmetros utilizados para o ajuste do modelo oscilador amortecido às $C_v(t)$ entre os modos ν_1 e ν_2 do croconato na solução aquosa e no CTBA está somente no M_2 . Na solução aquosa, o valor estimado para a frequência libracional é o dobro da encontrada no CTBA, $\Omega \approx 80 \text{ cm}^{-1}$. Esse valor pronunciado para a dinâmica libracional do oxocarbono decorre das interações rápidas em intervalos de tempo curtos os quais são provenientes da estrutura de solvatação do $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$, ou seja, uma gaiola bem constituída formada pelas moléculas de água da primeira camada de solvatação. O valor encontrado Ω do oxocarbono no CTBA é a metade do valor em relação à solução aquosa, confirmando que o íon $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$, no CTBA está inserido em um ambiente com uma dinâmica lenta e sem alguma conformação preferencial. Por comparação, o valor de Ω para outros sistemas estão compreendidos em uma faixa de 30 a 55 cm^{-1} (CS_2 , piridina, NO_3^- , ClO_4^-).

IV.4 Conclusões

Observa-se deslocamento para o azul nos modos do $C_5O_5^{-2}$ na solução aquosa em relação ao CTBA. Esse deslocamento não é considerado usual e o ânion croconato é colocado entre os poucos exemplos de sistemas que tem suas ligações químicas encurtadas com a formação de ligações de hidrogênio.

As diferenças na dinâmica do ânion croconato na solução aquosa do sal de lítio e no sal CTBA são evidenciadas pelo contorno das bandas Raman. A dinâmica experimentada pelo oxocarbono no CTBA se mostra lenta e contrastante com a observada na solução aquosa. Esse contraste se mostra pela homogeneidade do ambiente experimentado pelo $C_5O_5^{-2}$ no CTBA em relação à solução aquosa, dada pela diminuição de $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$.

Observa-se também o aumento do tempo de relaxação da flutuação da frequência vibracional (τ_c), em relação à solução aquosa.

A frequência libracional do ânion $C_5O_5^{-2}$ significativamente menor no CTBA em relação à solução aquosa sugere que o ambiente em torno do $C_5O_5^{-2}$ no CTBA é mais homogêneo que na solução aquosa.

V – A transição vítrea e suas consequências no espectro Raman

V.1 Introdução

Datam do final da década de 1970 os primeiros estudos que acompanharam as diferenças nos espectros vibracionais de líquidos formadores de vidro em função da temperatura. Nestes trabalhos foram encontrados indicadores espectroscópicos que marcam a transição vítrea. Papatheodorou e Solin⁶⁶ observam que o comportamento com a temperatura da largura à meia altura das bandas Raman nos sistemas modelo $\text{KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$ e $\text{RbNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$, mostra uma descontinuidade na T_g . Observações similares⁶⁷ foram feitas no comportamento das larguras das bandas do nitrato e do sulfato em seus sais formadores de vidro. Esses trabalhos consideram somente as mudanças na largura das bandas com a temperatura na T_g .

A descrição microscópica da dinâmica do sistema ao longo da transição vítrea ainda constitui um objeto de interesse na literatura. Em uma metodologia mais abrangente que a observação de algumas características estáticas no espectro, tem-se as informações dinâmicas em intervalos de tempo curtos fornecida pelo estudo da relaxação vibracional. Atualmente, procura-se correlacionar os resultados de investigações da dinâmica de líquidos formadores de vidros com os modelos e conceitos termodinâmicos recentes aplicados para a dinâmica de líquidos precursores de vidros ou líquidos super-resfriados. Entre estes conceitos estão a dinâmica cooperativa e o critério de classificação conhecido como fragilidade^{21, 58}, segundo o qual os líquidos precursores de vidros estão compreendidos entre os limites conhecidos como formadores de vidros fortes ou frágeis.

O propósito deste capítulo é a interpretação das modificações no contorno da banda de respiro do anel oxocarbono, $\nu_2 (a_1')$ do CTBA em uma faixa de temperaturas em torno da T_g e as respectivas informações dinâmicas embutidas nas funções de correlação, $C_v(t)$, e nos parâmetros dos modelos utilizados para o defasamento vibracional.

V.2 Defasamento vibracional do $C_5O_5^{-2}$ no CTBA em função da temperatura

Conforme explicado no Capítulo 2, o modelo de Kubo para o defasamento vibracional, equação II.19, descreve a função de correlação temporal isotrópica, $C_v(t)$, por dois parâmetros: o desvio médio quadrático da flutuação da frequência vibracional no instante considerado inicial, $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$, e o tempo de correlação da flutuação da frequência vibracional, τ_c . Ambos os parâmetros têm um significado físico intrínseco associado à dinâmica experimentada pelo oscilador. O comportamento destes parâmetros de defasamento para um dado oscilador em função da temperatura ou em função do solvente, não é de fácil previsão até mesmo para os líquidos moleculares mais simples. Usualmente, espera-se que o aumento da temperatura, em condições isobáricas, e o conseqüente aumento da energia cinética, seja acompanhado pelo aumento na taxa de colisões, o que implicaria em uma relaxação mais rápida da flutuação estocástica da frequência vibracional. Assim, com o aumento da temperatura, haveria a diminuição de τ_c . Já o parâmetro $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$, tanto pode aumentar com o aumento da temperatura, em decorrência do aumento na população de estados menos favoráveis, quanto pode diminuir em situações onde o ambiente se torna mais homogêneo em temperaturas mais altas. Essa diminuição de $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$ com o aumento da temperatura é fenômeno

Na Figura V.1, observamos as $C_v(t)$ obtidas do modo de respiro do anel oxocarbônico, ν_2 , em uma faixa de temperatura em torno da temperatura de transição vítrea ($T_g \approx 298\text{K}$). Observamos dois grupos distintos de funções de correlação, onde o decaimento das $C_v(t)$ é mais lento em temperaturas inferiores à T_g .

Figura V.1 – $C_v(t)$ obtidas pela transformada de Fourier do modo de respiro do anel, ν_2 , do anel oxocarbônico em uma faixa de temperaturas em torno da T_g .

A Figura V.2 mostra o comportamento dos parâmetros de *dephasing* vibracional M_2 , τ_c utilizados nos melhores ajustes do modelo de Kubo às $C_v(t)$ no CTBA em um intervalo de temperaturas em torno da T_g .

Figura V.2 - Dependência com a temperatura do segundo momento espectral, M_2 , do tempo de relaxação da amplitude vibracional, τ_v , e do tempo de relaxação da flutuação da frequência vibracional, τ_c , do defasamento vibracional do modo ν_2 do ânion croconato em uma faixa de temperatura em torno da T_g . Dependência com a temperatura do parâmetro $\eta = \langle |\Delta\omega(t)|^2 \rangle^{1/2} \cdot \tau_c$, que indica o regime de modulação do oscilador. A linha tracejada vertical indica a T_g do CTBA.

No quadro superior da Figura V.2, observa-se que o valor de M_2 diminui significativamente em temperaturas abaixo da T_g . Essa descontinuidade na dependência do valor de M_2 com a temperatura mostra que a transição vítrea é acompanhada de uma diminuição da heterogeneidade experimentada pelo $C_5O_5^{-2}$ no CTBA. A heterogeneidade à qual o valor de M_2 se refere está associada à flutuação média quadrática da frequência vibracional, $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$, a qual é resultante das flutuações contínuas e estocásticas dos níveis de energia do oscilador interagindo com suas vizinhanças. Dessa forma, a maior homogeneidade do CTBA no estado vítreo se refere à menor distribuição instantânea da frequência vibracional em torno do seu valor médio. Na faixa de temperaturas estudada, é possível considerar um valor médio para o M_2 no líquido e um valor médio inferior para o vidro. A variação do M_2 na transição vítrea do CTBA pode ser racionalizada considerando-se que as interações entre o $C_5O_5^{-2}$ e suas vizinhanças são fundamentalmente caracterizadas pela dinâmica muito mais lenta e correlacionada do sistema em temperaturas imediatamente abaixo da T_g . Na formação do vidro, sugere-se que o oxocarbono esteja inserido em uma estrutura amorfa e, portanto, experimentaria um potencial responsável por uma amplitude de flutuação menor da frequência vibracional em torno do valor médio, quando comparado ao CTBA no estado líquido.

Conforme observamos na Figura V.2, a dependência do tempo de relaxação da flutuação da frequência vibracional, τ_c , mostra uma tendência ao aumento com a diminuição da temperatura, porém as mudanças com a T_g , não são tão pronunciadas quanto se observa nos demais parâmetros de defasamento. O comportamento observado para τ_c no CTBA é coerente com a proposta para a dinâmica dos íons com a diminuição da temperatura, uma vez que uma dinâmica progressivamente mais lenta implica uma relaxação mais lenta da flutuação da frequência vibracional. Por outro lado, no sistema

As_2O_3 ⁶⁸, classificado como precursor de vidro forte, observa-se que o tempo de relaxação da flutuação da frequência vibracional, τ_c , é menor e o regime de modulação é mais rápido no vidro. Esse fato foi justificado em termos da organização em curto alcance das vizinhanças do oscilador em temperaturas abaixo da T_g . Essa organização nas adjacências do oscilador aumentaria a possibilidade efetiva de defasamento em função do fortalecimento das interações com a diminuição da temperatura. No caso do $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ no CTBA, a dependência observada de τ_c corrobora a proposta de uma estrutura amorfa (ausência de ordem de curto alcance) em torno do $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ no CTBA vítreo.

O tempo de relaxação da amplitude vibracional, τ_v , obtido pela integração das funções de correlação isotrópicas, $\int_0^\infty C_v(t)dt$, mostra uma tendência ao aumento até a T_g . Com a formação do vidro, o tempo de relaxação permanece aproximadamente constante ($\tau_v \approx 1,55$ ps). A dependência de τ_v sugere que a dinâmica do ambiente em torno do $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ é progressivamente mais lenta com a diminuição da temperatura até que na T_g , as cadeias alquílicas do cátion $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ consolidam uma estrutura amorfa em torno do croconato. A dependência de τ_v com a temperatura concorda com os modelos cinéticos para o fenômeno da transição vítrea pela diminuição do volume livre, nos quais os movimentos moleculares são gradualmente mais impedidos com a diminuição da temperatura. Uma dependência semelhante de τ_v com a temperatura foi encontrada para o As_2O_3 e para a mistura $2\text{BiCl}_3\text{-KCl}$ ⁶⁸, classificados como líquidos formadores de vidros forte e frágil, respectivamente. Observa-se também na Figura V.2 que, paralelamente ao aumento de τ_v e τ_c , ocorre o aumento do valor de $\eta = \langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle^{1/2}$. τ_c , ou seja, o regime de modulação torna-se mais lento, em temperaturas abaixo da T_g .

A Figura V.3 mostra os melhores ajustes utilizando o modelo que considera uma função do tipo oscilador amortecido para $\chi(t)$, dado pela equação II.24, às funções de correlação experimentais obtidas do modo ν_2 do $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ no CTBA líquido e vítreo.

Figura V.3 – Funções de correlação no tempo do modo ν_2 do $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ no CTBA à 300K (círculos brancos) e a 250K (quadrados pretos) e os respectivos ajustes utilizando o modelo que considera uma função do tipo oscilador amortecido para $\chi(t)$.

A Figura V.4 mostra a dependência com a temperatura da frequência libracional, Ω , do ânion $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ e do fator de amortecimento, γ . Ambos são parâmetros utilizados nos melhores ajustes às $C_v(t)$ do modo ν_2 , utilizando o modelo dado pela equação II.24, que considera uma função do tipo oscilador amortecido para $\chi(t)$.

Figura V.4 Dependência com a temperatura dos parâmetros utilizados nos melhores ajustes do modelo que utiliza uma função do tipo oscilador amortecido para $\chi(t)$ às $C_v(t)$ do modo ν_2 no CTBA (equação II.24). A linha tracejada vertical indica a T_g do CTBA.

Em temperaturas abaixo da T_g , ocorre uma diminuição significativa da frequência libracional, Ω , estimada para o ânion $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$. Essa diminuição de Ω reflete a diminuição da energia cinética dos íons no CTBA com a formação do vidro, mas sugere que o anel oxocarbônico ainda apresenta um movimento libracional na estrutura amorfa na qual está inserido. De fato, o valor médio encontrado para a frequência libracional do

croconato no CTBA vítreo está em boa concordância com resultados experimentais onde se observa, em cerca de 40 cm^{-1} e em temperaturas inferiores à T_g , uma banda atribuída à frequência libracional do oxocarbono⁶⁹. O parâmetro relacionado ao amortecimento também diminui em temperaturas inferiores à T_g . Essa diminuição do fator de amortecimento sugere a diminuição do movimento das vizinhanças do croconato no CTBA vítreo.

V.3 Assimetria das bandas no CTBA vítreo

Na Figura V.5, observamos o comportamento em função da temperatura da diferença entre o centro de gravidade ν_{cg} , ou seja, o ponto que define um eixo que divide a área total da banda por dois, e o máximo de intensidade ν_{max} da banda relativa ao modo de respiro do anel oxocarbônico. Quando lidamos com bandas de contornos simétricos, ν_{max} e ν_{cg} são coincidentes. Observamos essa coincidência em temperaturas acima da T_g . A descontinuidade ocorre em temperaturas imediatamente inferiores à T_g , ou seja, quando temos uma banda assimétrica.

Figura V.5 – O desvio entre o centro de gravidade ν_{CG} e o máximo de intensidade $\nu_{\max}$ da banda relativa ao modo ν_2 do $C_5O_5^{2-}$ em função da temperatura no CTBA.

As funções de correlação mostradas na Figura V.1 não expressam um fato importante que ocorre no contorno das bandas Raman com a transição vítrea. Essa informação no domínio temporal obscurece a assimetria do contorno das bandas no estado vítreo, que só pode ser observado no próprio contorno experimental no domínio das frequências.

Na validade do teorema do limite do valor central as bandas espectrais Raman seriam simétricas, conforme discutido no Capítulo II. A condição essencial para a simetria das bandas vibracionais é a de que o oscilador esteja submetido a uma distribuição normal de pulsos que fazem com que a distribuição de frequências vibracionais em torno do valor médio seja simétrica. Foram citados no Capítulo II alguns exemplos nos quais o teorema do limite do valor central não é aplicável. No

sistema CTBA, a transição vítrea faz com que as bandas Raman mostrem uma sensível assimetria no contorno.

Conforme observamos na Figura V.6, os contornos das bandas Raman em temperaturas abaixo da T_g são caracterizados por uma assimetria. Este comportamento constitui uma falha no teorema do limite do valor central segundo o qual o Hamiltoniano de perturbação é responsável por uma distribuição Gaussiana de pulsos em torno do oscilador. Em função desta característica, o modelo simples de Kubo não mais se aplica ao defasamento vibracional do sistema e, dessa forma, modelos que incluem a assimetria da banda foram aplicados.

Figura V.6 – Região espectral que compreende o modo de respiro do anel oxocarbônico, ν_2 , em temperaturas em torno da T_g . Em temperaturas abaixo da T_g , as bandas são caracterizadas por uma assimetria dos contornos.

A Figura V.7 mostra os contornos da banda Raman do modo de respiro do anel oxocarbônico, ν_2 . A banda mais larga corresponde à solução aquosa saturada de

croconato de lítio, a banda pontilhada é do CTBA puro à temperatura ambiente e os círculos são do CTBA no estado vítreo. A Figura V.7 evidencia a assimetria do contorno da banda no CTBA vítreo. A linha contínua, praticamente superposta aos dados experimentais, corresponde ao melhor ajuste utilizando o modelo que considera a assimetria dos contornos das bandas (Equação II.28).

Figura V.7 – Banda correspondente ao respiro do anel oxocarbônico no CTBA em 300 K (linha pontilhada) e 230 K (círculos). A linha contínua fina é o dado correspondente ao croconato de lítio em solução aquosa saturada⁷⁰. A linha grossa é o melhor ajuste à banda assimétrica no CTBA vítreo à temperatura de 230K com o modelo dado pela equação II.28.

Os parâmetros utilizados nos melhores ajustes do modelo que considera a expansão em cumulantes de $C_v(t)$ até o terceiro termo às bandas em uma faixa de temperaturas em torno da T_g são mostrados na Figura V.8. O modelo para bandas assimétricas envolve o terceiro momento espectral, M_3 , e um parâmetro adicional associado ao tempo de relaxação, τ_2 . Apesar da qualidade dos ajustes encontrada para as bandas assimétricas no CTBA vítreo, não se encontra na literatura uma proposta consistente para o significado físico destes parâmetros adicionais. Dessa forma, a simplicidade e a fácil associação dos parâmetros às propriedades dinâmicas, as quais são grande virtude do modelo de Kubo, não são encontradas para o modelo para bandas assimétricas. Sugere-se que os parâmetros M_3 e τ_2 estejam relacionados a processos de relaxação mais lentos que os descritos por M_2 e τ_1 .

Figura V.8 – Dependência com a temperatura dos parâmetros utilizados nos melhores ajustes utilizando o modelo para bandas assimétricas às bandas relativas ao modo de respiro do anel oxocarbônico, ν_2 . Os círculos pretos se referem ao τ_1 e os círculos brancos, τ_2 .

Conforme discutido no Capítulo II, o comportamento de M_3 reflete a assimetria das bandas, em temperaturas acima da T_g , existe uma ligeira assimetria das bandas Raman e o valor de M_3 é próximo de zero. Com a vitrificação do CTBA, observa-se o aumento do valor de M_3 em função da assimetria dos contornos das bandas. Ambos os parâmetros relacionados aos tempos de relaxação aumentam com a vitrificação do CTBA, coerente com a expectativa de que no vidro a relaxação seja mais lenta. O parâmetro τ_1 é similar ao τ_c do modelo de Kubo e seu comportamento é semelhante ao mostrado na Figura V.3. Já o comportamento do parâmetro τ_1 em função da temperatura apresenta uma variação menor com a T_g . O modelo para bandas assimétricas denota a necessidade de descrever a relaxação no CTBA por dois parâmetros, τ_1 e τ_2 , o que sugere a existência de dois processos de relaxação não correlacionados no CTBA. O parâmetro τ_2 é superior ao valor de τ_1 em todo o intervalo de temperatura estudado e em ambos observa-se uma mudança na T_g .

V.4 - Conclusões:

A transição vítrea é acompanhada de uma série de mudanças na dinâmica do CTBA perceptíveis e caracterizáveis espectroscopicamente pelo decaimento das $C_v(t)$ para o CTBA líquido e vítreo, pelo comportamento dos parâmetros de defasamento utilizados nos modelos para o defasamento vibracional e pelas características do contorno do modo ν_2 . As principais mudanças nos parâmetros de defasamento nos permitem afirmar que o ambiente experimentado pelo $C_5O_5^{-2}$ no CTBA vítreo é mais homogêneo em função da diminuição de $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$. A dependência dos parâmetros τ_c e τ_v com a temperatura indica que relaxação do CTBA é mais lenta em temperaturas inferiores à T_g . Esse resultado sugere que não exista uma estrutura de alcance curto

rígida no CTBA vítreo, considerando que em sistemas reportados na literatura, observa-se a diminuição do tempo de relaxação em função da organização das vizinhanças do oscilador no estado vítreo.

Uma importante modificação do contorno do modo de respiro do anel, ν_2 , ocorre em temperaturas inferiores à T_g . As bandas relativas aos modos do croconato no CTBA vítreo apresentam uma visível assimetria e os modelos tradicionais nos quais a expansão em cumulantes da função de correlação de flutuação da amplitude vibracional, $C_v(t)$, é truncada no segundo termo não se aplicam ao sistema em estudo.

Ao longo deste capítulo foram discutidas as dependências com a temperatura dos parâmetros de defasamento vibracional utilizados nos ajustes de vários modelos aos dados experimentais. A dependência desses parâmetros com a temperatura indica as mudanças na relaxação do croconato com a transição vítrea e nos permitem propor uma espécie de gaiola amorfa na qual o $C_5O_5^{-2}$ estaria inserido no CTBA vítreo.

VI – Relaxação vibracional do ânion croconato em acetonitrila

VI.1 – Introdução

As comparações feitas no terceiro capítulo entre os resultados de defasamento vibracional do ânion croconato na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ e no CTBA colocam os dois sistemas em perspectiva e permitem estabelecer limites entre os quais os parâmetros de defasamento no oxocarbono variam. Porém, é importante ressaltar que os dois sistemas são fundamentalmente diferentes em dois aspectos: (i) no CTBA, temos uma viscosidade cerca de quatro ordens de grandeza superior à viscosidade da solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ e (ii) o ambiente experimentado pelo croconato no CTBA é predominantemente iônico enquanto na solução aquosa o croconato está solvatado por um líquido molecular.

A miscibilidade do CTBA em acetonitrila possibilita a utilização das qualidades do oxocarbono como sonda das interações no líquido pelos efeitos das mesmas no contorno das bandas Raman. Foi estudado o contorno do modo de respiro do anel oxocarbônico nas soluções 0,5 M, 0,37 M, 0,25M e 0,07M de CTBA em acetonitrila. Este solvente é interessante, pois as soluções diluídas de CTBA neste solvente têm duas similaridades em relação à solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$: a viscosidade baixa e o fato do ânion oxocarbônico estar envolvido por um líquido molecular. Conforme discutido no Capítulo III, na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ as interações que determinam a relaxação vibracional do $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ são interações de curto alcance (ligações de hidrogênio) as quais provocam uma relaxação rápida da função de correlação da flutuação da frequência vibracional, $\chi(t)$.

A acetonitrila, CH_3CN , é um solvente orgânico simples caracterizado pelo valor alto de seu momento de dipolo (3,9 debyes)⁷¹. Dessa forma, a interação predominante entre as moléculas é do tipo dipolo-dipolo. Em função dessa característica, houve o interesse de investigar os efeitos da solvatação do oxocarbono, espécie de reconhecido potencial como acceptor de ligações de hidrogênio, quando dissolvido em um solvente no qual a interação predominante é a dipolo-dipolo. Nas próximas seções, serão mostrados os contornos do modo de respiro do anel oxocarbônico, as respectivas funções de correlação temporais, $C_v(t)$, os melhores ajustes utilizando os modelos tradicionais para o defasamento vibracional e as discussões sobre a dinâmica experimentada pelo $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ em soluções de CTBA em acetonitrila.

VI.2 – Impedimento reorientacional do $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$

A Figura VI.1 mostra os contornos isotrópicos ($I_{VV}(\omega) - (4/3)I_{VH}(\omega)$) e anisotrópicos ($I_{VH}(\omega)$) da banda relativa ao modo ν_2 do $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ no CTBA puro e em soluções em acetonitrila. Ambas as componentes em cada um dos sistemas têm a mesma largura à meia altura, o que é devido à prática ausência de contribuição reorientacional ao alargamento da banda anisotrópica. Um comportamento semelhante foi observado para a solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$.

Figura VI.1 – Componentes espectrais isotrópica e anisotrópica do modo ν_2 do $C_5O_5^{-2}$ no CTBA e na solução 0,07 M de CTBA em acetonitrila ambos à temperatura ambiente.

Na solução aquosa de $Li_2C_5O_5$, o impedimento da relaxação reorientacional do $C_5O_5^{-2}$ poderia ser uma decorrência do tamanho do complexo formado pelo oxocarbono e as moléculas de água da primeira camada de solvatação, as quais estão ligadas ao oxocarbono por ligações de hidrogênio fortes. No CTBA, o impedimento reorientacional poderia ser proveniente da própria viscosidade do sistema e a dinâmica lenta dos íons que compõem o CTBA se refletiria na relaxação lenta da função de correlação reorientacional do oxocarbono. Conforme observamos na Figura VI.1, a contribuição da reorientação à largura da componente anisotrópica também é muito pequena nas soluções em acetonitrila. Pelos resultados de defasamento vibracional discutidos nas próximas seções, nas soluções em acetonitrila não se encontram evidências da estrutura de solvatação rígida em torno do $C_5O_5^{-2}$, semelhante à encontrada na solução aquosa de $Li_2C_5O_5$. Além disso, a viscosidade das soluções diluídas de CTBA em acetonitrila é pequena. Portanto, isto sugere que o impedimento da relaxação reorientacional é causada pela própria estrutura planar do anion.

VI.3 Defasamento vibracional do $C_5O_5^{-2}$ em acetonitrila

A Figura VI.2 mostra os espectros do CTBA, da solução aquosa de $Li_2C_5O_5$ e da solução 0,07M de CTBA em acetonitrila. Nestes espectros são observadas diferenças nas intensidades do modo ν_2 em relação ao modo ν_{11} , cuja intensidade nos três ambientes foi normalizada à unidade e foi considerada a referência para esta comparação. Porém, a ausência de um padrão interno para a comparação das intensidades restringe as discussões quantitativas sobre esse efeito. No entanto, no CTBA, há apenas uma pequena diferença entre as intensidades do ν_{11} e do modo ν_2 , sendo o último o mais intenso. A diferença nas intensidades entre esses dois modos é mais pronunciada no $C_5O_5^{-2}$ em solução aquosa, no qual o modo ν_2 é consideravelmente menos intenso que o modo ν_{11} e na solução de CTBA em acetonitrila onde o modo ν_2 é o mais intenso. Pode-se dizer que a dinâmica das vizinhanças de um oscilador é um fator adicional que influencia a intensidade, a qual é proporcional à derivada da polarizabilidade ao longo da coordenada normal do modo em questão. A modulação pelo ambiente em que o oscilador está inserido é uma variável importante no cálculo da intensidade nos espectros vibracionais e demais propriedades eletrônicas e estruturais (como os desvios de frequência vibracional discutidos no Capítulo IV), raramente considerada nos trabalhos disponíveis na literatura.

Figura VI.2 – Comparação das intensidades relativas dos modos de respiro do anel oxocarbônico (ν_2) e *bending* do anel (ν_{11}) na solução 0,07 M de CTBA em acetonitrila (círculos), no CTBA puro à temperatura ambiente (linha pontilhada) e na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$.

Existe uma diferença significativa entre as larguras à meia altura das bandas relativas ao modo ν_2 , comparando a solução aquosa à solução em acetonitrila ($7,50 \text{ cm}^{-1}$) indicando que o tempo de relaxação é maior na acetonitrila. Observa-se uma diferença considerável no contorno das bandas (a banda do modo ν_2 na solução diluída em acetonitrila é nitidamente mais Gaussiana que a respectiva banda na solução aquosa) e na largura à meia altura (a solução diluída em acetonitrila é mais fina).

Na Figura VI.3, observa-se que o contorno da banda correspondente ao modo ν_2 da solução 0,37M apresenta uma assimetria em relação aos demais contornos. Assim, o Hamiltoniano de interação não produz uma distribuição gaussiana de pulsos sobre o oscilador e o teorema do valor do limite central não é válido (semelhante ao que ocorre

ao contorno das bandas no CTBA puro em temperaturas abaixo da T_g). Essa distribuição de pulsos, que não é uma distribuição normal Gaussiana, advém das gaiolas incompletas em torno dos osciladores. Dessa forma, os ajustes usando o modelo de Kubo, apesar da relativa concordância com as funções de correlação experimentais, não correspondem verdadeiramente à relaxação vibracional do sistema. Esse efeito ocorre também em misturas de HCl em CCl_4 ⁷², onde a ocorrência de gaiolas incompletas de solvente em torno do oscilador é responsável pela distribuição não Gaussiana de pulsos e uma banda assimétrica.

Figura VI.3 Contornos da banda Raman relativa ao modo de respiro totalmente simétrico do anel oxocarbônico.

A Figura VI.4 mostra as $C_v(t)$ experimentais obtidas do modo ν_2 do anel oxocarbônico e os respectivos ajustes utilizando modelo de Kubo para o defasamento vibracional. São mostradas as funções de correlação nos principais ambientes nos quais o oxocarbono está inserido que foram explorados neste trabalho. Observa-se que a relaxação vibracional do oxocarbono se torna gradualmente mais lenta a partir da solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$, passando pelo CTBA e nas soluções mais diluídas de CTBA em acetonitrila.

Figura VI.4 – $C_v(t)$ referentes ao modo ν_2 do anel oxocarbônico e respectivos ajustes utilizando o modelo de Kubo (linhas contínuas praticamente superpostas aos dados experimentais). Os parâmetros dos ajustes acima se encontram na Tabela VI.1.

A Tabela VI.1 mostra os parâmetros de defasamento utilizados nos melhores ajustes utilizando o modelo de Kubo às $C_v(t)$ obtidas das soluções de CTBA em acetonitrila, no CTBA puro à temperatura ambiente e na solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$.

Tabela VI.1 – Parâmetros dos melhores ajustes do modelo de Kubo às funções de correlação vibracionais experimentais para o modo de respiro totalmente simétrico do anel $C_5O_5^{2-}$ nas soluções de CTBA em acetonitrila. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Fração volumétrica:	$\langle \Delta\omega(0) ^2 \rangle$	τ_c (ps)	τ_v	η	FWHH
Acetonitrila/CTBA	(cm^{-2})		(ps)		(cm^{-1})
$Li_2C_5O_5$	428	0,08	0,51	0,40	14,5
0:1(CTBA puro)	98 ± 10	0,33	1,14	0,87	11,7
1:2 (0,50 M)	42 ± 10	0,60	1,54	0,73	8,5
1:1* (0,37M)	60 ± 10	0,40	1,44	0,58	9,1
2:1 (0,25M)	50 ± 12	0,40	1,65	0,53	7,9
10:1 (0,07M)	45 ± 10	0,43	1,73	0,54	7,5

O comportamento do valor do segundo momento espectral, M_2 , mostra uma tendência à diminuir com a diluição, em concentrações abaixo de 0,37 M. O ambiente experimentado pelo croconato na solução 0,07 M em acetonitrila é o mais homogêneo e o valor de M_2 encontrado nesta solução contrasta com o valor dez vezes maior encontrado para a solução aquosa de $Li_2C_5O_5$. Essa diminuição da heterogeneidade é devida à substituição das interações de curto alcance experimentadas pelo $C_5O_5^{2-}$ na solução aquosa e no CTBA, por uma modulação na qual predominam as forças de longo alcance.

O valor encontrado para o M_2 na solução 0,37 M é significativamente maior que o valor encontrado nas demais soluções de CTBA em acetonitrila. Esse fato sugere que nesta concentração estejam atuando efeitos de flutuação de concentração semelhantes aos efeitos reportados por Schindler e Posch⁷³, em soluções de piridina em água, no quais a dependência de $\langle |\Delta\omega(0)|^2 \rangle$ tem um máximo na fração molar de piridina em torno de $\chi \approx 0,25$. Neste sistema, o ânion croconato estaria observando uma camada de

solvatação heterogênea composta pelo íon $[(C_4H_9)_4N]^+$ e pelas moléculas de acetonitrila. Uma forte evidência desse tipo de heterogeneidade é a já discutida assimetria do contorno do modo nesta concentração, que pode ser observada na Figura VI.3.

Essa diferença encontrada nos valores de M_2 sugere que o ambiente experimentado pelo croconato na solução 0,07 M em acetonitrila não conta com as interações fortes como, por exemplo, as ligações de hidrogênio que ligam o $C_5O_5^{-2}$ às moléculas de água da primeira camada de solvatação, na solução aquosa de $Li_2C_5O_5$.

Observa-se também que a relaxação da flutuação da frequência vibracional, dada por τ_c , na solução 0,07M de CTBA em acetonitrila é mais lenta que no CTBA apesar da citada diferença na viscosidade. Normalmente, o valor de τ_c é associado diretamente à viscosidade. Os modelos que relacionam diretamente a relaxação vibracional ao tamanho das partículas e à dinâmica colisional em que elas se inserem não se aplicam ao CTBA e suas soluções em acetonitrila. Paralelamente, o valor de τ_v também é menor nas soluções mais diluídas em acetonitrila, com exceção da solução 0,37M, que mostra uma tendência ao aumento.

O parâmetro η tem uma variação pequena ao longo das soluções de CTBA em acetonitrila e considera-se que haja um valor médio $\eta \approx 0,6$. Este valor define o sistema no regime de modulação intermediário, ligeiramente mais rápido que no CTBA puro. Esse comportamento do parâmetro pode estar associado à dinâmica das vizinhanças do $C_5O_5^{-2}$, mesmo que a modulação seja mais rápida nas soluções diluídas em acetonitrila, a relaxação vibracional é mais lenta em função da natureza das forças experimentadas pelo oxocarbono, as quais são menos efetivas na produção de defasamento que no CTBA ou na solução aquosa de $Li_2C_5O_5$.

O modelo que considera a função do tipo oscilador amortecido para a função de correlação de flutuação da frequência vibracional, $\chi(t)$, também aponta para as conclusões obtidas com o modelo de Kubo adicionando, por sua vez, o parâmetro Ω (cm^{-1}) que traduz a frequência libracional do ânion como um todo. Em acetonitrila, temos uma frequência reorientacional ainda menor que a encontrada em CTBA. Na Tabela VI.2, observamos os parâmetros dos melhores ajustes do modelo de Kubo às funções de correlação vibracionais experimentais obtidas do modo de respiro do anel oxocarbônico das soluções de CTBA em acetonitrila. Na Figura VI.5 observa-se o decaimento das funções de correlação de flutuação da frequência vibracional utilizadas no modelo oscilador amortecido, dadas pela equação II.22. A função $\chi(t)$ para o CTBA tem uma componente oscilatória muito pequena quando comparada componente na solução aquosa, no CTBA puro à temperatura ambiente, já na solução 0,07 M de CTBA a dinâmica libracional não é tão pronunciada e o comportamento é predominantemente exponencial, conforme o quadro inserido na Figura VI.5, em escala logarítmica.

Chorny e colaboradores⁷⁴ utilizam simulação por dinâmica molecular para investigar as diferenças na relaxação vibracional do OCIO dissolvido em água, acetonitrila e etanol. O sistema OCIO é considerado modelo para estudos de fotodissociação e relaxação vibracional em fase condensada, dado o número de trabalhos experimentais caracterizando suas reações fotoquímicas a sua relaxação vibracional. Em água, a relaxação ocorre em 9 ps, em acetonitrila a relaxação ocorre em 37 ps. Na solução aquosa de OCIO, a simulação da relaxação vibracional indica a influência das ligações de hidrogênio pela dinâmica libracional. Nas soluções de OCIO, similarmente ao $\text{C}_5\text{O}_5^{-2}$ nos ambientes estudados neste trabalho, observa-se que o tempo de relaxação vibracional é proporcional ao alcance das interações envolvidas.

Figura VI.5 – Funções de correlação de flutuação da frequência vibracional, $\chi(t)$, dadas pela equação II.22 do tipo oscilador amortecido utilizadas nos ajustes às $C_v(t)$ experimentais. Os círculos correspondem à solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$, a linha contínua ao CTBA puro à temperatura ambiente e a linha pontilhada à solução 0,07M de CTBA em acetonitrila.

Tabela VI.2 - Parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de Kubo e oscilador amortecido ao modo de respiro totalmente simétrico do anel oxocarbônico, $\nu_2(a'_1)$.

Sistema	$\gamma(\text{ps}^{-1})$	$\Omega(\text{cm}^{-1})$
$\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5(\text{aq.})$	25,0	90,0
CTBA	17,0	45,0
CTBA 0,07M	6,2	15,0

Em relação aos demais sistemas estudados, as soluções diluídas de CTBA em acetonitrila apresentam o ambiente mais homogêneo, refletido pela diminuição de M_2 , um considerável aumento no tempo de relaxação e menor contribuição libracional. Esses fatores sugerem que as ligações de hidrogênio ou as demais interações de curto alcance não exercem um papel determinante na relaxação vibracional ou na estrutura de solvatação do $C_5O_5^{-2}$ na solução 0,07M de CTBA em acetonitrila. No lugar das ligações de hidrogênio, sugere-se que nas soluções diluídas de CTBA em acetonitrila, as forças de longo alcance, entre as quais cita-se a interação dipolo-quadrupolo, presentes por exemplo em soluções de benzeno em acetonitrila⁷⁵, sejam determinantes no regime de modulação e no tempo de relaxação vibracional do ânion croconato.

VI.4 – Conclusões

Nesse capítulo, foi adicionado um teste à potencialidade do ânion croconato como sonda das interações em fase líquida. A acetonitrila foi escolhida devido à miscibilidade do CTBA e o diferencial em relação à água das interações determinantes da sua estrutura.

Ainda é observado o impedimento da dinâmica reorientacional mesmo nas soluções mais diluídas em acetonitrila, semelhante aos demais sistemas investigados nos quais a estrutura de solvatação era maior ou a viscosidade era maior.

O ambiente experimentado pelo ânion croconato na solução 0,07 M de CTBA em acetonitrila é caracterizado pela relaxação lenta e pelo caráter homogêneo do ambiente no qual ele se insere. O valor estimado para a frequência libracional é menor que o encontrado no CTBA. Esses fatores sugerem a ausência de interações fortes entre o $C_5O_5^{-2}$ e as moléculas de acetonitrila da primeira camada de solvatação. O conjunto de interações de longo alcance parecem ser as responsáveis pelo defasamento vibracional do ânion $C_5O_5^{-2}$.

VII– Perspectivas para trabalhos futuros

O deslocamentos para o azul das frequências vibracionais do ânion $C_5O_5^{-2}$ na solução aquosa em relação ao CTBA é um tema frequentemente abordado utilizando cálculos de Química Quântica^{60, 76}. A natureza dos efeitos da estrutura de solvatação na solução aquosa que levam ao encurtamento das ligações intramoleculares do croconato é de considerável interesse uma vez que não há na literatura uma descrição detalhada o suficiente que permita a previsão desse resultado, ou mesmo as condições em que os deslocamentos ocorrem.

O fenômeno da transição vítrea no metilciclohexano ($T_g \approx 85$ K) foi investigado por espectroscopia Raman por Abramczyk e colaboradores⁷⁷, que investigaram a dependência dos resultados com a história térmica da amostra. A largura à meia altura do modo de rocking do grupamento CH_2 em cerca de 550 cm^{-1} aumenta em temperaturas inferiores à T_g . Abramczyk⁷⁷ mostra uma clara dependência dos espectros Raman com a razão de resfriamento. Essa dependência é discutida como a não-ergodicidade do sistema nas imediações da T_g . A avaliação de efeitos da história térmica sobre o defasamento do CTBA é um tópico de interesse no contexto dessa dissertação.

Ainda nos estudos do CTBA, há uma questão de grande importância conceitual referente à contribuição de mecanismos não homogêneos à largura à meia altura das bandas Raman. Em geral, a relaxação vibracional advém de interações (acoplamento) em picosegundos da partícula prova e sua vizinhança. Termos diagonais no Hamiltoniano de perturbação descrevem o defasamento puro, ou seja, processo no qual as amplitudes dos diferentes estados se tornam descorrelacionadas. Termos fora da diagonal descrevem processos de relaxação de população (energia). Um tratamento detalhado desse fenômeno pode ser encontrado nos artigos de revisão de Oxtoby^{78, 79, 80}.

O chamado defasamento rápido contribui para a parte homogênea da largura da banda enquanto o defasamento lento contribui para a parte não-homogênea. Costuma-se assumir que a relaxação de energia é um processo relativamente lento e que eles contribuem para a parte não homogênea da banda. Finalmente, é útil lembrar que a largura de uma banda relaciona-se de maneira inversa ao respectivo tempo de relaxação. Não há uma metodologia trivial proposta para estudo individual dessas contribuições (homogêneas e não-homogêneas) as quais são importantes em líquidos precursores de vidros. Os modelos normalmente envolvem o formalismo de funções memória como o modelo de Gbursky⁸¹, aplicado previamente para a solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ cujo ajuste ao dado experimental foi considerado uma evidência para o alargamento predominantemente homogêneo. De acordo com a proposta de Cohen e Wilde⁸², a aproximação de função memória que considera a expansão até a segunda ordem trata predominantemente os mecanismos de alargamento homogêneos à banda Raman isotrópica.

$$I_{iso}(\omega) \propto \frac{M_2(4M_2 - \omega^2)^{1/2}}{((M_4 / M_2) - 2M_2)\omega^2 - M_2^2} \quad \text{VII.1}$$

De fato, em soluções em líquidos moleculares simples os mecanismos de alargamento homogêneos predominam. Os dois primeiros termos são suficientes para o ajuste aos contornos experimentais para a solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ e para a solução 0,07 M de CTBA em acetonitrila, conforme mostrado na Figura VII.1. Porém, para o CTBA em temperaturas acima da T_g , o modelo Gburski não apresentou bons ajustes aos dados experimentais, o que sugere a presença de mecanismos não-homogêneos de alargamento da banda isotrópica.

Figura VII.1 – Os melhores ajustes utilizando o modelo dado pela equação VII.1 aos contornos espectrais do modo ν_2 da solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ e na solução 0,07M de CTBA em acetonitrila.

A qualidade dos ajustes utilizando o modelo de Gburski ao contorno do modo de respiro na solução 0,07M de CTBA em acetonitrila é uma curiosa similaridade deste sistema em relação à solução aquosa de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$. Essa similaridade será devidamente explorada em trabalhos futuros, bem como porque o modelo Gbursky não descreve o contorno da banda do sistema CTBA à temperatura ambiente e sua verdadeira correlação com os mecanismos de alargamento homogêneos na relaxação vibracional.

A miscibilidade do CTBA em outros solventes será aproveitada para o estudo da relaxação vibracional em outros solventes, fornecendo novos testes para as propriedades

do oxocarbono como sonda de interações em fase líquida. Dentre os solventes considerados interessantes citamos benzeno, piridina e dissulfeto de carbono. Há também o interesse na tentativa de estudos da relaxação vibracional do croconato em complexos de inclusão em ciclodextrina, uma vez que muitos autores correlacionam a dinâmica das espécies confinadas à dinâmica das partículas em vidros⁸³.

O croconato de benzil trifenil fosfônio é um sólido cristalino amarelo sintetizado recentemente no LEM-IQ-USP. Em função do estudo da interação entre os anéis oxocarbônicos empilhados na estrutura do sólido³¹ entre as quais a interação conhecida como “ *π -stacking*”, esse sal terá a sua estrutura cristalina elucidada e comparada com as demais estruturas cristalinas formados pelo ânion croconato reportadas na literatura.

Referências

- ¹ T. Welton, *Chem. Rev.* **99**, 2071 (1999).
- ² P. Bonhôte, *et al Inorg. Chem.* **35**, 1168 (1996).
- ³ J. Sun, M. Forsyth, R. D. MacFarlane, *J. Phys. Chem.* **102**, 8858 (1998).
- ⁴ K.R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **68**, 351 (1997).
- ⁵ K.R. Seddon, T. Welton, A. K. Abdul-Sada, A. W. Greenway, *Org. Mass. Spectrom.*, **24**, 917 (1989).
- ⁶ J.F. Brennecke, E.J. Bechman, L. A. Blanchard, D. Hancu, *Nature* **399**, 28 (1999).
- ⁷ J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **13**, 965 (1992).
- ⁸ T. J. Melton, A. Sethi, T. Fischer, J. Woolf, *Tetrahedron Letters* **40**, 793 (1999).
- ⁹ S.D. Jones, G. E. Blomgren, *J. Eletrochem. Soc.* **136**, 424 (1989).
- ¹⁰ D.R. McFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, M. Forsyth, *Eletrochimica Acta* **45**, 1271 (2000).
- ¹¹ J. Dupont, C.M.S. Piatnicki, *et al Electrochimica Acta* **42**, 2533 (1996).
- ¹² Hagiwara et al; *Journal of Fluorine Chemistry* **99**, (1999) 1.
- ¹³ S. Takahashi, L.A. Curtiss, D. Gosztola, N. Koura, M.L. Sabounji, *Inorg. Chem.* **34**, 2990 (1995).
- ¹⁴ B. J. Berne, H. A. Stern, C. J. Margulis, *J. Phys. Chem. B* **106**, 12017 (2002).
- ¹⁵ S. P. Wang, I. Sun, P. Chen, J. Huang, *Inorg. Chim. Acta* **320**, 7 (2001).
- ¹⁶ R.M. Lynden-Bell, C.G. Hanke, N.A. Atamas, *Green Chem.* **4**, 107 (2002).
- ¹⁷ H. Stassen, E. S. Böes, J. Andrade, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3546 (2002).
- ¹⁸ H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, *Thermochimica Acta* **357**, 97 (2000).

-
- ¹⁹ S. B. Yamaki, A. G. Pedroso, T. D. Z. Atwars, *Quim. Nova* **25**, 330 (2002).
- ²⁰ W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- ²¹ C.A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
- ²² A. Hunt, *Journal of non-crystalline solids* **160**, 183 (1993).
- ²³ R. Shuker, R. W. Gammon, *Phys. Ver. Lett.* **25**, 222 (1970).
- ²⁴ A.P. Sokolov, W. Steffen, E. Rössler, *Phys. Rev. E* **52**, 5150 (1994).
- ²⁵ P. R. Schleyer, K. Najafian, B. Kiran, H. Jiao, *J. Org. Chem* **65**, 426 (2000).
- ²⁶ G. Seitz; P. Imming, *Chem. Rev.* **92**, 1227, (1992).
- ²⁷ H. Bettermann, I. Dasting, U. Wolff, *Spectrochimica Acta Part A* **53**, 233 (1997).
- ²⁸ L. Gmelin, *Ann. Phys. Chem.* **4**, 31, (1825).
- ²⁹ D. Semmingsen, P. Groth, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7238 (1987).
- ³⁰ Y. Wang, G. D. Stucky, J. M. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **35**, 2 (1974).
- ³¹ D. Braga, C. Bazzi, L. Maini, F. Grepioni, *CrystEngComm* **6** (2001).
- ³² M. Ito, K. Kaya, Y. Udagawa, M. Iijima, *Chem. Phys.* **9**, 229 (1975).
- ³³ M. Ito, K. Kaya, M. Takahashi, *Chem. Phys.* **35**, 293 (1978).
- ³⁴ L.F.C. De Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.* **263**, 59 (1991).
- ³⁵ L.F.C. De Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.* **245**, 215 (1991).
- ³⁶ K. L. Law, *Chem. Rev.* **93**, 449 (1993).
- ³⁷ D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.* **8**, 1084 (2002).
- ³⁸ C.K. Lam, T.C.W. Mak, *Chem. Comm.* **17**, 1568 (2001).
- ³⁹ M.C.C. Ribeiro, L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, *Chem. Phys.* **217**, 71 (1997).
- ⁴⁰ Martins, L.R.; Ribeiro, M.C.C.; Skaf, M.S.; *J. Phys. Chem.* **106**, 5492 (2002).
- ⁴¹ M.C.C. Ribeiro, L.F.C. de Oliveira, N. S. Gonçalves, *Phys. Rev. B* **63**, 104303 (2001).

-
- ⁴² Herzberg, G.; *II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, D. Van Nostrand (1962).
- ⁴³ A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **34**, 1476 (1960).
- ⁴⁴ S. R. Brueck, R. M. Osgood, *J. Chem. Phys. Lett.* **39**, 568 (1976).
- ⁴⁵ A. Laubereau, D. von der Linde, W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1162 (1974).
- ⁴⁶ P. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford, 6th edition (1998).
- ⁴⁷ W. Rothschild, R. M. Cavanat, *J. Chem. Phys.* **97**, 2900 (1992).
- ⁴⁸ D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **68**, 5528 (1978).
- ⁴⁹ D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books (2000).
- ⁵⁰ L. A. Nafie, W. L. Peticolas, *J. Chem. Phys.* **57**, 3145 (1972).
- ⁵¹ C. H. Wang, *Spectroscopy of Condensed Media. Dynamics of Molecular Interactions*, Academic Press. Inc. Londres (1984).
- ⁵² D. W. Hess et al, *J. Chem. Phys.* **63**, 422 (1975).
- ⁵³ W. Witko, *J. Mol. Liq.* **92**, 227 (2001).
- ⁵⁴ W. G. Rothschild, *Dynamics of Molecular Liquids*, Wiley New York, 1984.
- ⁵⁵ W. G. Rothschild et al, *J. Chem. Phys.* **79**, 3002 (1983).
- ⁵⁶ W. G. Rothschild, H. C. Yao, *J. Chem. Phys.* **74**, 4186 (1981).
- ⁵⁷ Veja a Figura 2 da referência 41.
- ⁵⁸ C.A. Angell, *Chem. Rev.* **107**, 2627 (2002).
- ⁵⁹ a) Veja os artigos de revisão, referências 1 e 4 b) T. Welton, comunicação pessoal.
- ⁶⁰ K. Hermansson, *J. Phys. Chem. A* **106**, 4695 (2002).
- ⁶¹ B. A. Wofford, J. W. Bevan, W. B. Olson, W. L. Laffert, *J. Chem. Phys.* **83**, 155 (1985).
- ⁶² U. Dinur, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 399 (1992).
- ⁶³ R. E. Miller, R. O. Watts, A. Ding, *Chem. Phys.* **72**, 5019 (1980).

-
- ⁶⁴ G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.* **552**, 1 (2000).
- ⁶⁵ M. Perrot, W. G. Rothschild, *J. Mol. Struct.* **80**, 367 (1982).
- ⁶⁶ G. N. Papatheodorou, S. A. Solin *Phys. Rev. B* **13**, 1741 (1976).
- ⁶⁷ V. G. Akhtyrsky, S. A. Kirillov, V. D. Prisyazhnyi, *Fiz. Khim. Stekla* **5**, 56 (1979).
- ⁶⁸ S. A. Kirillov, S. N. Yannopoulos, *J. Chem. Phys.* **117**, 1220 (2002).
- ⁶⁹ Veja a figura 4 da referência 41.
- ⁷⁰ Veja a figura 13 da referência 39.
- ⁷¹ G. Paliani *et al*, *Chem Phys.* **243**, 323 (1999).
- ⁷² Y. Guissani, J. C. Leicknam, *Can. J. Phys.* **51**, 938 (1973).
- ⁷³ W. Schinder, H. A. Posch, *Chem. Phys.* **43**, 9 (1979).
- ⁷⁴ Ilya Chorny, John Vieceli, Ilan Benjamin, *J. Chem. Phys.* **116**, 8904 (2002).
- ⁷⁵ B. M. Ladanyi, B. Perng, *J. Phys. Chem. A* **106**, 6922 (2002).
- ⁷⁶ E. Mrazkova, P. Hobza *J. Phys. Chem. A* **107**, 1032 (2003).
- ⁷⁷ H. Abramczyk, K. Paradowska-Moszkowska *J. Chem. Phys.* **115**, 11221 (2001).
- ⁷⁸ D. W. Oxtoby, *Adv. Chem. Phys* **40**, 1 (1979).
- ⁷⁹ D. W. Oxtoby, *Adv. Chem. Phys* **47**, 487 (1981).
- ⁸⁰ D. W. Oxtoby, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**, 77 (1981).
- ⁸¹ Z. Gburski, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 236 (1985).
- ⁸² S. S. Cohen, R. E. Wilde, *J. Chem. Phys.* **68**, 1138 (1978).
- ⁸³ S. A. Kirillov, S. N. Yannopoulos, *J. Chem. Phys.* **117**, 1220 (2002).