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

BRUNO GIULIANO NICOLAU

**Estudos Espectroscópicos de Misturas Líquido
Iônico/Sal de Lítio**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

14/02/2011

BRUNO GIULIANO NICOLAU

**Estudos Espectroscópicos de Misturas Líquido
Iônico/Sal de Lítio**

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

Orientador(a): Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro

São Paulo
2011

Bruno Giuliano Nicolau

Estudos Espectroscópicos de Misturas do Tipo Líquido Iônico/Sal de Lítio:
Observações Estruturais e Dinâmicas

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

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*À minha namorada Camila por me incentivar
A seguir meus objetivos;
Aos meus pais Sérgio e Lydia
Que sempre forneceram todos
os meios para atingi-los;
Aos meus avôs Sérgio e Leda que
me acolheram em seu lar nos últimos anos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de Mestrado, e também à FAPESP e ao CNPq pelo fornecimento das verbas necessárias para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro pela apoio dado mesmo quando decidi prolongar o Mestrado realizando experimentos em Stanford.

Ao Prof. Michael Fayer por me acolher em seu laboratório no Departamento de Química da Stanford University possibilitando a realização de experimentos indisponíveis no Brasil.

Ao Prof. Roberto Torresi e a Profa. Fernanda Ferraz Camilo (UNIFESP) pelo fornecimento das primeiras amostras de líquidos iônicos e possibilidade de utilização de seus equipamentos bem como pelas valiosas opiniões fornecidas.

Agradeço ainda os demais professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular: Dalva L. A. Faria, Márcia A. Temperini, Paulo Sérgio Santos, Oswaldo Sala, Yoshio Kawano, Paola Corio pelas condições oferecidas para a realização do trabalho.

Aos meus colegas de laboratório que sempre me ajudaram, desde a realização de medições até a discussão de resultados, Deborah R. C. Matazo, Fábio Rodrigues, Diego P. dos Santos, Leonardo J. A. Siqueira e Rômulo A. Ando.

A todos os meus amigos, principalmente a Camila por todo o apoio dado nos últimos quatro anos da minha vida. Todos aqueles que tornaram minha experiência no Instituto de Química da USP algo especial: Carlos, André, Renato, Thiago, Mauricio, Rodrigo, Aline, Marília, Marina, Deborah, Diego, Fábio, Michele, Ricardo, Gustavo, Marcelo, Nicole e Vitor.

Finalmente, agradeço a minha família por possibilitar a realização deste trabalho fornecendo apoio financeiro e emocional.

RESUMO

Nicolau B. G. **Estudos Espectroscópicos de Misturas Líquido Iônico/Sal de Lítio**. 2011. 111p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A adição de sais de lítio à líquidos iônicos gera mudanças em propriedades físicas relevantes, que comprometem sua possível aplicação em baterias de lítio, como aumento de viscosidade e redução da condutividade iônica. Possíveis causas para tais efeitos foram estudadas através da utilização de Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Efeito Óptico Kerr. Foram estudadas as misturas dos líquidos iônicos: 1-butil-3-metilimidazólio, N-(3-etóxi-etil)-N-metilmorfolínio e cátion 1-(3-etóxi-etil)-2,3-dimetilimidazólio possuindo em comum o contra-íon bis(trifluorometanosulfonil)imideto com diferentes concentrações de bis(trifluorometanosulfonil)imideto de lítio.

O trabalho se dividiu em duas etapas principais, na primeira utilizou-se a espectroscopia Raman e observou-se o desdobramento da banda referente ao ânion em aproximadamente 740 cm^{-1} , em dois diferentes picos, após a adição de lítio ao sistema. Esta observação forneceu indícios da ocorrência de mudanças estruturais possivelmente relacionadas a formação de agregados entre os ânions e o Li^+ . A partir destes resultados a obtenção de um valor aproximado para o número de coordenação médio dos cátions Li^+ foi possível através da comparação da intensidade relativa dos dois picos para diferentes concentrações de sal. Foi ainda estudado o efeito da adição de água no sistema, causando o desaparecimento do pico Raman formado após a adição do sal de lítio, o que evidencia a capacidade da mesma de reduzir o efeito de agregação dos ânions ao redor do Li^+ .

Na segunda etapa do trabalho, a técnica de espectroscopia de efeito óptico Kerr via detecção heterodina foi utilizada para a observação do perfil de relaxação orientacional nos sistemas descritos acima, a fim de examinar mudanças nos processos dinâmicos presentes após a adição sal inorgânico ao sistema. Os resultados foram analisados no contexto da teoria de acoplamento de modos, de maneira que utilizou-se um modelo fenomenológico desenvolvido através da observação de diferentes sistemas e da aplicação das equações propostas no modelo esquemático de Sjögren para a descrição da função de correlação polarizabilidade-polarizabilidade obtida pelo experimento. Os parâmetros encontrados demonstraram um alto grau de concordância com as observações estruturais observadas na primeira etapa, fornecendo evidências de que o lítio é capaz de afetar as estruturas locais presentes no líquido iônico puro de uma maneira similar ao efeito Chemla.

O trabalho demonstrou que os mesmos princípios necessários para a síntese de líquidos iônicos a temperatura ambiente, primando a redução das interações atrativas entre os cátion e ânions para a estabilização da fase líquida, possui como efeito colateral o fato de que diversas moléculas apresentam interações mais fortes com seus íons alterando suas propriedades, neste caso prejudicando a utilização de líquidos iônicos como solventes alternativos em baterias de lítio.

Palavras-chave: Líquidos Iônicos, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Efeito Óptico Kerr, interações interiônicas.

ABSTRACT

Nicolau B. G. **Spectroscopic Studies of Ionic Liquids/Lithium Salt Mixtures**. 2011. 111p
Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The introduction of lithium salts to room temperature ionic liquids causes unwanted changes to the electrochemically relevant properties of these compounds, such as increase in viscosity and the reduction of ionic conductivity. Possible causes for these effects were studied with spectroscopic techniques such as Raman spectroscopy and Optical Kerr Effect spectroscopy. Mixtures of three different ionic liquids containing the cations: 1-butyl-3-methylimidazolium, N-(3-etoxyethyl)-N-methylmorpholinium and cation 1-(3-etoxyethyl)-2,3-dimethylimidazolium and possessing the common counter ion bis(trifluoromethane sulfonyl)imide with lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide.

This work was divided in two parts, the first consisting of the use of Raman spectroscopy and the observation of the changes in the 740 cm^{-1} peak, pertaining to anion vibration after the introduction of lithium to the system, shown as the appearance of a new peak at higher frequencies. The approximate average lithium coordination number was determined by comparison of the relative intensities for different salt concentrations. The effect of water absorption in this system was also observed, showing that water molecules tend to hinder the formation of aggregates between the anion and Li^+ .

The second step was carried out with the use of optically heterodyne detected optical Kerr effect spectroscopy to the analysis of the orientational relaxation profile for the systems described above. Results were analyzed through the application of Mode Coupling Theory models, both a phenomenological model obtained by the observation of different classes of liquids and the Mode Coupling Schematic model proposed by Sjögren were used to describe the polarizability-polarizability correlation function obtained from the experiments. The parameters obtained showed a high degree of correlation with the results obtained in the first part indicating that the introduction of a highly polarizing cation to the pure ionic liquid causes an effect similar to the Chemla effect observed in inorganic salt mixtures.

The work showed evidences that the same principles used for the synthesis of room temperature ionic liquids, i.e. the reduction of attractive interactions between cation and anion or the addition of alkyl chains to reduce symmetry, result in various different compounds showing stronger interactions with the different ions resulting in changing properties, in this case hindering the use of ionic liquids as alternative green solvents for lithium ion batteries.

Keywords: Ionic Liquids, Raman Spectroscopy; Optical Kerr Effect Spectroscopy, Interionic Interactions

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- IL = Líquido Iônico à temperatura ambiente, abreviação de “*ionic liquid*” a utilização da abreviatura em inglês serve para se reduzir a semelhança com a abreviatura do cátion lítio .
- [bmIm]⁺ = cátion 1-butil-3-metilimidazólio
- [bmPip]⁺ = cátion N-butil-N-metilpiperidínio
- [btmAm]⁺ = cátion butiltrimetilamônio
- [eOemMor]⁺ = cátion N-etóxietyl-N-metilmorfolínio
- [eOemIm]⁺ = cátion 1-etóxietyl-3-metilimidazólio
- [Tf₂N]⁻ = ânion bis(trifluorometanosulfonil)imideto, também comumente abreviado como TFSI⁻
- Li⁺ = cátion lítio
- LiTf₂N = sal puro, bis(trifluorometanosulfonil)imideto de lítio
- OKE = Efeito Óptico Kerr abreviado do inglês “*Optical Kerr Effect Spectroscopy*”
- OHD-OKE = Espectroscopia de Efeito Óptico Kerr via Detecção Heterodina, abreviado do inglês “*Optically Heterodyne Detected Optical Kerr Effect Spectroscopy*”
- IR = Espectroscopia no Infravermelho
- MCT = Teoria de Acoplamento de Modos, abreviado do inglês “*Mode Coupling Thoery*”
- uni. arb. = unidade arbitrária

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas alguns dos cátions e ânions mais comumente empregados em ILs. Imagem reproduzida da referencia 4.....	Pg 15
Figura 2: Representação do diagrama de fase para $[C_2py]Br-AlCl_3$. Imagem reproduzida da referencia 7.....	Pg 17
Figura 3: Representação do diagrama de fase do IL $[C_2mim]Cl-AlCl_3$. Imagem reproduzida da referencia 12.....	Pg 18
Figura 4: Representação da janela eletroquímica alguns dos ILs mais comuns. Imagem reproduzida da referencia 1.....	Pg 19
Figura 5: Gráfico da evolução da produção científica envolvendo líquidos iônicos nos últimos 40 anos. Dados obtidos por meio de pesquisa na base de dados IsiWeb of Knowledge, consultada em 01/02/2010 para publicações cujo tópico continha o termo "líquidos iônicos".....	Pg 20
Figura 6: Gráfico da produção de baterias de pequeno porte de Ni-Cd, Ni-MH e Li-ion no período de 1993 a 2002. Imagem reproduzida da referencia 22.....	Pg 24
Figura 7: Esquema que traz o princípio do funcionamento de baterias de íon lítio. Imagem reproduzida da referencia 24.....	Pg 25
Figura 8: Funções de distribuição radial parciais para sistemas $[bmmIm][Tf_2N] / LiTf_2N$. Linhas representam o IL puro e os círculos representam a mistura e concentração $\chi = 0,20$. Ilustração retirada da referencia 35.....	Pg 29
Figura 9: Variação do pico em 740 cm^{-1} para o sistema $[emIm][Tf_2N]$ com o aumento da concentração. ilustração retirada da referência 37.....	Pg 31
Figura 10: Representação de diversos efeitos de interação entre a luz e a matéria. A grossura da linha representa qualitativamente a seção de choque do respectivo efeito.....	Pg 35
Figura 11: Estruturas e nomenclatura dos líquidos iônicos estudados.....	Pg 44

Figura 12: Esquema da mesa experimental modelando os feixes de prova para três diferentes escalas de tempo.....	Pg 47
Figura 13: Determinação do número de coordenação do cátion lítio através da intensidade integrada obtida para a banda referente aos ânions livres. (A figura foi retirada na ref. 37, e possui um erro; a legenda do eixo y deve ser lida $(A_0 - A) / A_0$). A reta diagonal possui uma inclinação igual a 2 e mostra o valor ideal se o número de coordenação se mantivesse constante para as diversas concentrações.....	Pg 54
Figura 14: Exemplos de espectros nos quais houve o aparecimento de efeitos não relacionados à reorientação das moléculas no sistema causando diminuição na qualidade do espectro final. Em (A) pode ser observada variação devido a material particulado e em (B) tem-se um aumento de sinal após o mesmo atingir valor nulo.....	Pg 58
Figura 15: Espectros OHD-OKE do $[\text{bmIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ em temperatura ambiente após a remoção de dados corrompidos por poeira, sendo (A) o intervalo de 0 - 15 ps, (B) 0 - 550 ps e por final (C) 0 - 5 ns.....	Pg 59
Figura 16: Intersecção entre os espectros OHD-OKE na escala longa (-1 a 5 ns), curva preta, e escala intermediária de tempo (-50 a 550 ps), curva vermelha, para o $[\text{bmIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$	Pg 62
Figura 17: Espectro HD-OKE completo do composto $[\text{bmIm}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ à temperatura ambiente.....	Pg 63
Figura 18: À esquerda tem-se a flutuação de uma quantidade A que pode ser analisada no período para a formulação de uma função de correlação, à direita um diagrama demonstrando flutuações locais de densidade.....	Pg 64
Figura 19: A. Espectros Raman das misturas do IL $[\text{eOemIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ com LiTf_2N em diferentes concentrações - $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0$ (preto), 0,24 (azul) e 0,38 (vermelho). B. mostra a região demarcada em A para facilitar a visualização; são demonstrados sobrepostos os	

espectros para as concentrações entre $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0$ e 0,38. O aumento da intensidade na banda de frequência mais alta segue o aumento da concentração.....Pg 74

Figura 20: A. Espectros Raman das misturas do IL [eOemMor][Tf₂N] com LiTf₂N em diferentes concentrações - $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0$ (preto), 0,24 (azul) e 0,38 (vermelho). B. mostra a região demarcada em A para facilitar a visualização; são demonstrados sobrepostos os espectros para as concentrações entre $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0$ e 0,38. O aumento da intensidade na banda de frequência mais alta segue o aumento da concentração.....Pg 76

Figura 21: Representação gráfica da porcentagem dos ânions presentes nos agregados em função da concentração de LiTf₂N para os dois ILs estudados quando o ajuste de curva é realizado para dois picos. A inclinação da reta descrita pelos pontos deve fornecer o número de coordenação médio do Li⁺. os valores obtidos para o IL [eOemMor][Tf₂N] são representados por ■ e o [eOemIm][Tf₂N] por ○. A reta diagonal representa a tendência no caso ideal $n = 2$, e as linhas tracejadas representam os casos limite $n = 1$ e 3.....Pg 78

Figura 22: Ajuste de curvas realizado para a mistura do líquido [eOemMor][Tf₂N] com o sal LiTf₂N para a fração molar $\chi = 0,24$ utilizando-se dois picos. A curva experimental se encontra em preto, as curvas verdes representam os picos obtidos através do ajuste de curva, e a resultante calculada em vermelho.....Pg 79

Figura 23: Representação gráfica da porcentagem dos ânions presentes nos agregados em função da concentração de LiTf₂N para os dois ILs estudados quando o ajuste de curva é realizado para três picos. A inclinação da reta descrita pelos pontos deve fornecer o número de coordenação médio do Li⁺. os valores obtidos para o IL [eOemMor][Tf₂N] são representados por ■ e o [eOemIm][Tf₂N] por ○. A reta diagonal representa a tendência no caso ideal $n = 2$, e as linhas tracejadas representam os casos limite $n = 1$ e 3.....Pg 82

Figura 24: Perfil de alteração das bandas referentes ao ânion do IL [eOemIm][Tf₂N] em diferentes concentrações de sal de lítio para as amostras de [eOemIm][Tf₂N] possivelmente

contaminadas com água. As curvas representadas possuem concentrações de LiTf_2N variando entre $\chi = 0$ e 0.2, sendo que a posição do pico observado indica um deslocamento para a direita com o aumento da concentração.....Pg 83

Figura 25: Representação gráfica da porcentagem dos ânions livres no sistema para diferentes concentrações de lítio em dois conjuntos de amostras do IL $[\text{eOemIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Os valores obtidos para a amostra contaminada são representados por ■ e os obtidas para a amostra pura são representadas por ○.....Pg 85

Figura 26: Espectros OHD-OKE para o $[\text{bmIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ em diferentes temperaturas (preto). Os espectros foram deslocados no eixo y de maneira a facilitar sua visualização. Os resultados do ajuste de curva são mostrados em vermelho. As linhas abaixo do espectro em 257 K são um auxílio visual para que o leitor possa observar os diferentes regimes de relaxação.....Pg 87

Figura 27: Expoentes das leis de potência intermediária (z) e de von Schweidler (b) em função da temperatura. Ambos demonstram-se independentes da temperatura dentro do erro experimental.....Pg 90

Figura 28: Diagramas de retificação para a amplitude da lei de potência de von Schweidler d (acima) e para a constante do tempo de relaxação α , τ_α . As linhas apresentadas são ajuste de curvas lineares para os dados.....Pg 93

Figura 29: Diagrama de fase MCT representando a variação dos parâmetros ν_1 e ν_2 com a temperatura. As transições de fase entre o regime ergódico (líquido) e não ergódico (vidro ideal) são representadas no gráfico como Tipo-A e Tipo-B. A linha horizontal é obtida através de um ajuste de curva e permite a obtenção dos parâmetros críticos (ν_1^c, ν_2^c).....Pg 96

Figura 30: Comportamento dos expoentes das leis de potencia intermediária e de von Schweidler com a variação de $\chi(\text{LiTf}_2\text{N})$Pg 98

Figura 31: A constante de difusão resultante da relaxação orientacional completa, multiplicada pela viscosidade em função da concentração de sal. A natureza do desvio em

relação ao comportamento hidrodinâmico apresenta uma inversão no ponto de fração molar $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,2$Pg 101

Figura 32: Variação da constante de amortecimento do modelo esquemático da MCT para a função de correlação orientacional versus a temperatura (acima) e concentração de LiTf_2N abaixo.....Pg 103

Figura 33: Diagramas representativos da mudança na estruturação presente no IL para diferentes concentrações de sal. A. $[\text{bmIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro. B. $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,2$. C. $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,4$Pg 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de ponto de fusão para diferentes sais de imidazólio, adaptado da referência 14.....	Pg 21
Tabela 2: Propriedades físicas de alguns ILs de 1-alkil-3-metilimidazólio, adaptado da referência 15.....	Pg 22
Tabela 3: Resultados do ajuste de curvas, utilizando-se dois picos gaussianos, para o IL [eOemIm][Tf ₂ N] em função da concentração de LiTf ₂ N.....	Pg 75
Tabela 4: Resultados do ajuste de curvas, utilizando-se dois picos gaussianos, para o IL [eOemMor][Tf ₂ N] em função da concentração de LiTf ₂ N.....	Pg 77
Tabela 5: Resultados do ajuste de curvas, utilizando-se três picos gaussianos, para o IL [eOemMor][Tf ₂ N] em função da concentração de LiTf ₂ N.....	Pg 80
Tabela 6: Resultados do ajuste de curvas, utilizando-se três picos gaussianos, para o IL [eOemIm][Tf ₂ N] em função da concentração de LiTf ₂ N.....	Pg 81
Tabela 7: Resultados do ajuste de curvas, utilizando-se três picos gaussianos, para a amostra contaminada do IL [eOemIm][Tf ₂ N] em função da concentração de LiTf ₂ N.....	Pg 84
Tabela 8: Parâmetros MCT ideal para o IL [bmIm][Tf ₂ N] em diferentes temperaturas obtidos através da utilização da equação 4.1 alterada.....	Pg 89
Tabela 9: Parâmetros de escala da MCT ideal para o IL [bmIm][Tf ₂ N] em diferentes temperaturas.....	Pg 92
Tabela 10: Parâmetros obtidos através do modelo esquemático da MCT para o [bmIm][Tf ₂ N] puro.....	Pg 95
Tabela 11: Parâmetros MCT ideal para diferentes concentrações de LiTf ₂ N em [bmIm][Tf ₂ N].....	Pg 97
Tabela 12: Parâmetros da Relaxação Orientacional versus Concentração do Sal.....	Pg 100
Tabela 13: Parâmetros obtidos através do modelo esquemático da MCT em diversas concentrações de misturas [bmIm][Tf ₂ N] / LiTf ₂ N.....	Pg 102

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1. Líquidos Iônicos	15
1.1.1. HISTÓRICO	16
1.1.2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS IÔNICOS	20
1.1.3. FUNCIONAMENTO DE BATERIAS DE ÍONS LÍTIO E POSSÍVEL UTILIZAÇÃO DE ILS	23
1.2. MISTURAS DO TIPO IL / Li⁺	28
1.2.1 EFEITO NAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS	28
1.2.2 EFEITO NO ESPECTRO RAMAN	30
1.3. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	33
1.4 FUNDAMENTOS DO EFEITO ÓPTICO KERR	36
2. OBJETIVOS	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS	43
3.2 ESPECTROSCOPIA OHD-OKE - APARATO EXPERIMENTAL	46
3.3 FERRAMENTAS DE ANÁLISE DE DADOS	52
3.3.1 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE COORDENAÇÃO DO Li ⁺ EM MISTURAS IL / Li ⁺	52
3.3.2 ANÁLISE DO ESPECTRO OHD-OKE	56
3.3.3 ANÁLISE DO ESPECTRO OHD-OKE VIA MCT	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE COORDENAÇÃO DO Li ⁺ EM MISTURAS DE LiTf ₂ N E LÍQUIDOS IÔNICOS CONTENDO O ÂNION [Tf ₂ N] ⁻	74
4.2 OBSERVAÇÃO DO EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA NO ESPECTRO RAMAN DE MISTURAS IL/LiTf ₂ N	83
4.3. ESTUDO DINÂMICOS DE MISTURAS DO TIPO [BMIM][Tf ₂ N] / LiTf ₂ N POR OHD-OKE	87
4.3.1. DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA NA DINÂMICA DO LÍQUIDO PURO	87
4.3.2. A INFLUÊNCIA DOS ÍONS LÍTIO	97
5. CONCLUSÕES	105
6. REFERÊNCIAS	108

1. INTRODUÇÃO

1. Líquidos Iônicos

Líquidos Iônicos (ILs) têm sido alvo de extensivos estudos, intensificado na última década devido às suas interessantes propriedades, incluindo o fato de não serem inflamáveis, possuírem pressões de vapor quase nulas, serem um meio reacional seletivo, etc.¹⁻³. A convenção vigente classifica como líquidos iônicos substâncias formadas pela associação de cátions – geralmente orgânicos – e ânions, cuja temperatura de fusão se encontra abaixo da temperatura de ebulição da água (100 °C). A figura 1 traz a estrutura dos principais cátions e ânions utilizados nos ILs mais comuns⁴.

Figura 1- Estruturas alguns dos cátions e ânions mais comumente empregados em ILs. Imagem reproduzida da referência 4.

1.1.1. Histórico

O início da história dos líquidos iônicos data de 1914, ano em que Paul Walden publicou o primeiro trabalho relatando a síntese e caracterização das propriedades físicas do nitrato de etilamônio ($[\text{etNH}_3][\text{NO}_3]$) formado pela neutralização de etilamida com ácido nítrico concentrado⁵. Nessa publicação, determinou o ponto de fusão do sal entre 13 e 14 °C, marcando assim a origem do estudo dos ILs.

Por cerca de 30 anos após o trabalho de Walden, nada se publicou a respeito dos ILs até o requerimento de uma patente, em 1934, por Charles Graenacher⁶ relatando que sais de haletos de bases contendo nitrogênio (por exemplo cloreto de 1-benzilpiridínio, cloreto de 1-etilpiridínio etc.) quando misturados com celulose em temperaturas abaixo de 100 °C, dissolviam-na e uma solução de diferente viscosidade se formava. Nessa solução a celulose se encontrava em forma muito reativa, favorecendo diversas reações químicas e sugerindo uma importante aplicação destes sistemas.

Novamente houve um período de silêncio em relação a trabalhos sobre os ILs, que foram retomados após a II Guerra Mundial, novamente com uma patente requerida em 1948, assim como um artigo científico: Hurley e Wier descreveram a síntese e aplicações de misturas de cloreto de alumínio III e brometo de 1-etilpiridínio em eletrodeposição de alumínio⁷. Na Figura 2 encontra-se o diagrama de fase para o $[\text{C}_2\text{py}]\text{Br}-\text{AlCl}_3$, em que é possível verificar que no intervalo entre 63% a 68% de fração molar de AlCl_3 , a mistura é líquida a temperatura ambiente.

Figura 2 - Representação do diagrama de fase para [C₂py]Br-AlCl₃. Imagem reproduzida da referencia 7.

Devido à complexidade do sistema descrito, seu detalhamento só se deu dali a cerca de 25 anos, quando Osteryoung ⁸ e Gilbert ⁹ estudaram minuciosamente as propriedades químicas e físicas dos ILs constituídos de cloreto de 1-butilpiridino e cloreto de alumínio III, um grande avanço no estudo dos líquidos iônicos à temperatura ambiente (ILs).

Apesar do impacto e relevância desse trabalho, o sistema desenvolvido por Osteryoung e Gilbert apresentava grandes limitações, como o pequeno intervalo composicional em que se apresenta líquido à temperatura ambiente, além da grande susceptibilidade à redução apresentada pelo cátion, restringindo as possibilidades de estudos eletroquímicos. Contudo, estudos realizados por Wilkes e Hussey ^{10,11} empregaram cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares com a finalidade de determinar as energias dos orbitais LUMO de diversos cátions heterocíclicos e a correlação com os respectivos

potenciais de redução o que resultou posteriormente na síntese e caracterização do sistema $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$, um líquido iônico misto ¹¹, a partir da constatação de que os cátions 1,3-dialquilimidazólio seriam substancialmente menos suscetíveis à redução do que os cátions do grupo 1-alkilpiridínio. O diagrama de fase desse sistema está representado na figura 3¹², na qual é possível notar um intervalo muito maior de fração molar de AlCl_3 – entre 30% e 70% - no qual o sistema se encontra líquido à temperatura ambiente em comparação ao sistema $[\text{C}_2\text{py}]\text{Br}-\text{AlCl}_3$ (Figura 3) ampliando significativamente as possibilidades de sua utilização.

Figura 3 - Representação do diagrama de fase do IL $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$. Imagem reproduzida da referência 12.

Importantes avanços no esclarecimento de propriedades e possibilidade de aplicações dos ILs derivaram do estudo líquidos iônicos de cloreto de alumínio. Contudo, são sistemas muito higroscópicos e sua elevada instabilidade e reatividade com água apresenta-se como uma grande desvantagem, dificultando sua manipulação e sua utilização em diversos processos industriais nos quais poderia fazer parte.

Uma alternativa ao problema relatado surgiu em 1992, a partir do trabalho de Wilkes e Zaworotko, em que publicaram os resultados da preparação e caracterização de um novo conjunto de ILs formados pelo cátion 1-etil-3-metilimidazólio com uma gama de possíveis ânions alternativos (CH_3CO_2 , NO_2 , BF_4)¹³. Esses novos sais, ao contrário dos anteriores, são

estáveis na presença de ar e água, o que abriu caminho para a preparação de diversos outros líquidos iônicos a partir da incorporação destes diferentes ânions, gerando sais não apenas menos reativos à umidade, mas também com maiores janelas eletroquímicas, como apresentado na figura 4.

Figura 4 - Representação da janela eletroquímica alguns dos ILs mais comuns. Imagem reproduzida da referencia 1.

Ao longo dos anos que se seguiram, novas classes de cátions foram desenvolvidas e ficou evidente que mais de um milhão de líquidos iônicos simples poderiam ser sintetizados, bem como novas aplicações foram sugeridas, principalmente com o advento da química verde, conferindo ao assunto a visibilidade e importância atribuídas a ele na atualidade. É possível avaliar a evolução dos estudos relacionados a líquidos iônicos acompanhando-se o número de publicações ao longo dos anos (Figura 5). É interessante notar o primeiro

momento de crescimento a partir da década de 90 e a significativa intensificação dessa tendência na última década.

Figura 5 - Evolução da produção científica envolvendo líquidos iônicos nos últimos 40 anos. Dados obtidos por meio de pesquisa na base de dados IsiWeb of Knowledge (www.isiknowledge.com), consultada em 01/02/2011 para publicações cujo tópico continha o termo "Ionic Liquid*".

1.1.2. Estrutura e Propriedades de Líquidos Iônicos

A propriedade que dá nome aos líquidos iônicos – substâncias compostas apenas por cátions e ânions que se encontram no estado líquido a temperaturas próximas a temperatura ambiente (até 100 °C segundo a convenção vigente) – pode ser explicada em função da constituição dessa classe de compostos.

Em geral, substâncias com forte caráter iônico apresentam elevados pontos de fusão, em função da forte atração eletrostática entre os portadores de carga, o que confere uma alta energia ao retículo cristalino, justificando suas estruturas sólidas. Contudo, os ILs são formados por cátions orgânicos, grandes e geralmente pouco simétricos e ânions, orgânicos ou inorgânicos, pouco coordenantes, de maneira que as distâncias entre o cátions e ânions são

muito maiores do que em sais comuns, bem como há uma delocalização maior das cargas, resultando em uma baixa densidade de carga no composto. Essa situação leva ao enfraquecimento das interações eletrostáticas resultando em uma baixa energia reticular e alta entropia, possibilitando a existência de estruturas líquidas, termodinamicamente estáveis a temperaturas relativamente baixas. Como essa relação é fortemente dependente da distância entre os íons, um aumento do volume tanto dos cátions quanto dos ânions resulta na diminuição no ponto de fusão dos ILs, como é possível notar pela observação do efeito do aumento do tamanho do ânion para sais de imidazólio apresentados na tabela 1¹⁴.

Tabela 1 - Valores de ponto de fusão para diferentes sais de imidazólio, adaptado da referência 14.

Sal de imidazólio	Ponto de Fusão [°C]
[EMIM]Cl	87
[EMIM]NO ₂	55
[EMIM]NO ₃	38
[EMIM]AlCl ₄	7
[EMIM]CF ₃ SO ₃	-9

Outras propriedades também derivam da estrutura verificada nos líquidos iônicos. A condutividade iônica, por exemplo, é geralmente inferior a encontrada em soluções eletrolíticas concentradas, pois apesar de serem constituídos apenas por íons, os grandes cátions presentes nos líquidos iônicos, bem como a pareação dos íons e formação de agregados prejudica a mobilidade iônica, resultando portanto em uma condutividade reduzida. A viscosidade, por sua vez, comporta-se de maneira inversa, apresentando-se maior do que em soluções eletrolíticas, devido aos mesmos efeitos que justificam a condutividade.

Muitas outras propriedades dos líquidos iônicos foram determinadas experimentalmente para diversas combinações de cátions e ânions, como pode ser verificado

na tabela 2 ¹⁵. Contudo, estima-se que mais de 10^{18} compostos pertencentes a essa classe possam, teoricamente, ser sintetizados, e apesar de muito se ter evoluído em acerca de aplicações e caracterização dos ILs, ainda pouco se desenvolveu em torno de ferramentas capazes de prever as propriedades e o comportamento de novos líquidos iônicos.¹⁶

Tabela 2 - Propriedades físicas de alguns ILs de 1-alkil-3-metilimidazólio, adaptado da referência 15.

R	X	T _v (°C)	P. F. (°C)	T _d (°C)	η (mPa s)	σ (mScm ⁻¹)
Et	BF ₄	-92	13	447	37	14
ⁿ Pr	BF ₄	-88	-17	435	103	5,9
ⁿ Bu	BF ₄	-85		435	180	3,5
ⁿ Bu	PF ₆	-61	10	-	219	1,6
ⁿ Bu	AlCl ₄	-88		-	(294)	(24,1)
ⁿ Bu	CF ₃ SO ₃	-	16	-	90	3,7
ⁿ Bu	N(Tf) ₂	-	-4	>400	69	3,9
ⁿ Bu	CF ₃ CO ₂	-30		-	73	3,2

T_v= Temperatura de transição vítrea, P.F.=Ponto de fusão, T_d= Temperatura de decomposição, η= viscosidade, σ= condutividade

Métodos como relação quantitativa estrutura-propriedade (QSPR) foram utilizados por diversos grupos na tentativa de relacionar pontos de fusão com a estrutura dos cátions presentes nos ILs com relativo sucesso, contudo, muitos dados experimentais são necessários, inviabilizando sua utilização em sistemas pouco explorados ¹⁷⁻¹⁹. Simulações de dinâmica molecular foram empregadas por Alavi e Thompson, o que permitiu uma previsão de ponto de fusão razoável para o sistema estudado ([EMIM][PF₆]), mas ainda muito deficiente na caracterização de novos líquidos iônicos (cerca de 40°C de desvio do valor real)²⁰. Outras propriedades físicas fundamentais desses compostos também foram alvo de estudo, como por exemplo a relação existente entre a densidade e a tensão superficial, investigadas por Seddon e colaboradores, para líquidos iônicos baseados em imidazólio.

Apesar desses esforços, trabalhos ²¹ tem se questionado as constatações mais fundamentais sobre as propriedades dos ILs como um grupo, como a pressão de vapor praticamente nula, alta polaridade, não-coordenação, entre outros, sendo apresentado como contrapartida exemplos de sistemas em que essas propriedades comportam-se de maneira distinta do estabelecido para essa classe de compostos.

A implicação desses resultados, em primeiro lugar, fortalece a noção de que líquidos iônicos podem ser projetados para atender uma imensa gama de necessidades diferentes, visto que suas propriedades oferecem ainda a possibilidade de sua utilização em um número ainda maior de aplicações. Além disso, essas observações justificam e incentivam a pesquisa em aspectos fundamentais da físico-química de líquidos iônicos, visando entender mais profundamente os efeitos e interações que resultam em suas propriedades, bem como instrumentalizar as metodologias que buscam prever tais propriedades e assim desenvolver a capacidade de síntese de líquidos iônicos arquitetados para determinados fins.

1.1.3. Funcionamento de Baterias de Íons Lítio e Possível Utilização de ILs

A partir da década de 90 a popularização de equipamentos eletrônicos portáteis, como telefones celulares, notebooks, dispositivos de som e vídeo, entre outros, levou ao crescimento no interesse e investimento na tecnologia de baterias recarregáveis. Nesse momento, a única opção comercialmente disponível para tal fim eram as baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd), mas rapidamente os sistemas de hidreto metálico de níquel (Ni-MH) e íons-lítio (Li-ion) foram introduzidos com sucesso no mercado ²².

Dentre as três tecnologias, as baterias de íon-lítio tem despontado como a principal escolha comercial, atingindo um grande volume de produção e movimentando uma significativa quantia de seu nicho de mercado (cerca de 3 milhões de dólares no ano de 2000),

como é possível verificar na figura 6. Em grande parte, esse sucesso se deve às suas características diferenciadas, como grande densidade de energia, ausência de efeito memória, pouca perda de carga quando fora de uso, possibilidade de variedade de tamanho e formatos, entre outras.

Figura 6 - Gráfico da produção de baterias de pequeno porte de Ni-Cd, Ni-MH e Li-ion no período de 1993 a 2002. Ilustração reproduzida da referência 22.

Apesar da popularização relativamente recente desse sistema, as baterias de íon-lítio tem sido objeto de pesquisa desde a década de 70, impulsionada após a descoberta e desenvolvimento dos processos de intercalação eletroquímica, fundamentais no funcionamento dessas baterias em sua configuração atual ^{23,24}.

As baterias de íon-lítio são usualmente constituídas por um eletrodo negativo de carbono e um eletrodo positivo de óxido de cobalto e lítio, conectados por uma solução líquida ou contida em gel, de um sal de lítio (geralmente LiPF_6) em solvente orgânico (carbonato de etileno misturado com propileno)². Essa composição pode variar e muitas pesquisas são realizadas em função da otimização ou personalização desse sistema. Por exemplo, o cátodo pode ser constituído de substâncias dos tipos espinelas (LiTi_2O_4 , LiMn_2O_4), olivinas (LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$), estruturas lamelares (Li_xTiS_2) entre outras, enquanto novas ligas de lítio (Li-Sn, Li-Sb, Li-Bi, Li-Ga, entre outras) e compostos de silício tem sido estudados como alternativas para a constituição do ânodo ^{25,26}.

Um importante processo que governa a escolha dos materiais constituintes dos eletrodos, bem como fundamenta o funcionamento da bateria é conhecido como intercalação. Nele, os sólidos que compõem tanto o cátodo como o ânodo atuam como “receptores” dos íons, que se difundem através dos eletrodos que, para tanto, precisam ter estruturas organizadas em camadas ou túneis, permitindo tal movimentação. O processo de intercalação é reversível, o que confere a possibilidade de recarga da bateria.

Durante o período de recarga (sob aplicação de voltagem externa) ocorre o processo de desintercalação de parte dos íons lítio do cátodo para o eletrólito líquido, enquanto simultaneamente uma quantidade equivalente de íons lítio contidos no eletrólito se intercalam no ânodo de carbono. O processo reverso ocorre espontaneamente durante a descarga, e em ambos os processos o balanço da carga se dá através do circuito externo, promovendo o funcionamento da bateria, como mostrado na figura 7 ²⁴.

Figura 6 - Esquema de funcionamento da bateria de íon lítio. Ilustração reproduzida da referência 24.

Apesar de sua extensa aplicabilidade, a utilização de baterias de íon lítio em equipamentos de grande porte, principalmente em áreas de grande interesse comercial, como os veículos elétricos, tem encontrado obstáculos devido a questões de segurança relacionada a esse sistema. A alta volatilidade e inflamabilidade dos solventes orgânicos utilizados na constituição do eletrólito é a principal causa de preocupação, visto que foram relatadas reações indesejadas, altamente exotérmicas, entre componentes da bateria e o solvente do eletrólito em condições de curto-circuito ou super aquecimento local, levando a um rápido aumento da temperatura e, em último caso, a combustão ou explosão do sistema ².

Como alternativa aos solventes orgânicos na composição dos eletrólitos, o emprego de líquidos iônicos em baterias de íon lítio tem sido extensivamente estudado com resultados muito interessantes ^{3,27,28}. A pressão de vapor quase nula da maioria dos ILs, aliada ao fato de não serem inflamáveis e apresentarem-se relativamente estáveis a reações com componentes da bateria elimina grande parte das preocupações acerca da segurança.

Pesquisas focadas na determinação das propriedades eletroquímicas dos líquidos iônicos mostraram a sua aplicabilidade nas condições necessárias ao funcionamento das baterias de lítio. A condutividade elétrica a temperatura ambiente dos ILs varia de 0,1-18 mS/cm, sendo que líquidos formados pelo cátion 1-etil-3-metilimidazólio, por exemplo, apresentam valores na faixa de 10 mS/cm, comparáveis com os valores obtidos para os carbonatos usualmente empregados como solventes nos eletrólitos. Já a estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos se apresenta satisfatória, variando de 4 a 6V, bem como foi verificada a formação da camada protetora nos eletrodos (SEI - importante característica das baterias de íon lítio) em testes realizados com a adição de aditivos e mesmo com alguns ILs puros ²⁷.

Além da questão da segurança, a utilização de ILs apresenta outra vantagem se comparado a seu concorrente orgânico. Com a utilização dos líquidos iônicos há a

possibilidade da utilização de lítio metálico como ânodo da bateria, o que é inviabilizado na presença de carbonatos devido a instabilidade do sistema e formação de estruturas dendríticas o que pode causar curtos-circuitos e reações inesperadas. O mesmo comportamento não se verifica com a utilização dos líquidos iônicos que permitem então o emprego de lítio metálico, permitindo a construção de baterias com elevadíssima densidade energética quando comparadas com os sistemas tradicionais.

Assim sendo, a utilização dos ILs como eletrólitos de baterias de íon lítio se apresenta como uma opção muito interessante, não apenas para sanar os problemas apresentados pelo emprego de solventes orgânicos, mas para promover o desenvolvimento de baterias mais potentes e seguras, atendendo a grande demanda do mercado.

1.2. Misturas do tipo IL / Li⁺

Como mencionado na seção anterior, a adição de líquidos iônicos às baterias de íons pode se apresentar como uma excelente alternativa "verde" aos solventes orgânicos atualmente utilizados. Um obstáculo para essa utilização, entretanto, é o fato de que a introdução do lítio ao sistema causa mudanças relevantes às propriedades eletroquímicas do sistema. Outra possibilidade, de crescente interesse, é a utilização dos ILs nas baterias de matriz polimérica, nesse sistema ternário tem-se interações entre os três componentes, mas torna-se ainda necessária uma compreensão maior dos efeitos encontrados para ambos os sistemas binários IL / Li⁺ e IL / Polímero. Esta seção pretende relatar as observações da alteração de propriedades macroscópicas relevantes, bem como as possíveis explicações microscópicas para os sistemas binários líquido iônico / sal de lítio.

1.2.1 Efeito nas Propriedades Eletroquímicas

A adição do cátion lítio ao IL apresenta características que demonstram a existência de uma forte interação entre o Li⁺ e os ânions do líquido iônico. A evidência mais relevante encontra-se no grande aumento de viscosidade apresentado pelo sistema com adição de crescentes concentrações do sal inorgânico, que alcança até 5 ordens de grandeza para altas concentrações de lítio em certos líquidos iônicos, e é normalmente superior ao efeito observado pela redução de temperatura no sistema²⁹⁻³². Além da viscosidade, verifica-se também uma redução aparente na condutividade iônica medida para o Li⁺ e resultados obtidos através dos espectros RMN dos sistemas IL/Li⁺ demonstraram que o aumento na concentração do lítio reduz ainda a mobilidade dos cátions, levando então a possível perda de rendimento energético se utilizado em baterias íons lítio.

Simulações de dinâmica molecular (MD) foram utilizadas para a explicação microscópica dos efeitos observados^{33,34}. Por meio da observação das funções de distribuição radial obtidas, nota-se de que a introdução do cátion ao sistema leva inicialmente a uma desestruturação, como visto na fig. 8 (função de distribuição radial parcial Tf₂N-Tf₂N). A observação das estruturas médias revela ainda a formação de agregados referentes aos ânions coordenados ao Li⁺³⁵. No caso de líquidos iônicos possuindo o ânion [Tf₂N]⁻ é foi observada a coordenação dos cátions pelos grupos SO₂ presentes (de maneira similar a um quelante), formando possivelmente ligações monodentadas e bidentadas.

Figura 8 - Funções de distribuição radial parciais para sistemas [bmmIm][Tf₂N] / LiTf₂N. Linhas representam o IL puro e os círculos representam a mistura e concentração $\chi = 0,20$. Ilustração retirada da referencia 35

Os resultados de simulações MD foram discutidos extensivamente ^{33,34} para diferentes sistemas IL possuindo o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Um fator constante é a formação de estruturas do tipo $[\text{Li}(\text{Tf}_2\text{N})_2]^-$ com a introdução do lítio. No caso de misturas onde há uma maior concentração do sal de lítio existe uma certa divergência nas estrutura propostas, sendo que alguns resultados apontam para a formação de agregados onde há um maior número de ânions ao redor do lítio (sendo possível a formação de agregados com forma $[\text{Li}(\text{Tf}_2\text{N})_3]^{2-}$ ou até mesmo $[\text{Li}(\text{Tf}_2\text{N})_4]^{3-}$) e outras sugerem a formação de agregados mais complexos nos quais os ânions se encontram interagindo simultaneamente com mais de um cátion lítio formando ligações do tipo $\text{Li}^+ \cdots \text{O} = \text{S} = \text{O} \cdots \text{Li}^+$, resultando então em agregados do tipo $[\text{Li}_n(\text{Tf}_2\text{N})_m]^{n-m-}$. Muitas das observações foram confirmadas através de resultados obtidos por meio da espectroscopia Raman, devido a existência de uma forte dependência do espectro vibracional com a concentração do sal ³⁶⁻⁴⁰.

1.2.2 Efeito no Espectro Raman

O espectro Raman de líquidos iônicos nos quais o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ se encontra presente possuem um modo vibracional com alta atividade Raman responsável por um pico observado na região de $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$. A natureza desse pico foi extensivamente discutida considerando-se observações experimentais e simulações de mecânica quântica. Observações experimentais revelam que compostos possuindo ânions com múltiplos átomos de flúor, comumente apresentam uma intensa banda referente ao modo de *rocking* do grupo CF_x .

Figura 9 - Variação do pico em 740 cm^{-1} para o sistema $[\text{emIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ com o aumento da concentração.

ilustração retirada da referência 37.

Na figura 9 acima pode-se observar que essa banda apresenta uma intensa variação com a concentração de sal de lítio, fornecendo indício da formação de um novo ambiente no sistema. O único problema encontra-se no fato de que a atribuição puramente experimental não é capaz de explicar completamente a formação de agregados.

Os resultados obtidos por simulações de mecânica quântica revelaram que apesar de haver uma certa contribuição do movimento de *rocking* descrito acima, a intensidade da banda se deve principalmente ao movimento de deformação angular da ligação S-N-S do ânion. Dessa maneira tem-se que em conjunto com a observação obtida pelas simulações de MD, que demonstram que os ânions interagem com o lítio através dos seus pares de oxigênio, uma imagem completa mais completa pode ser formada: o pico presente em $\sim 747\text{ cm}^{-1}$ se refere a formação dos agregados ao redor do lítio, sendo que o modo vibracional responsável é atribuído a movimentos de contração do ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ao redor dos cátions lítio.

As observações estruturais que podem ser obtidas através da variação de intensidades das bandas mencionadas e os métodos utilizados para tal observações serão descritos na seção 3.3.1.

1.3. Fundamentos de Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada na utilização do espalhamento de luz para a observação dos modos vibracionais de substâncias. De maneira similar a técnica de espectroscopia no infravermelho (IR) a técnica Raman fornece informações sobre os níveis energéticos vibracionais da molécula. Ambas, entretanto, possuem algumas diferenças, sendo comumente utilizadas em conjunto para que uma visão mais completa do sistema estudado possa ser obtida, o que se deve principalmente à propriedade de que moléculas que apresentam centro de inversão não apresentam bandas ativas ao mesmo tempo no espectro Raman e IR, caso no qual as duas técnicas se tornam complementares.

Enquanto a espectroscopia IR se baseia num evento de absorção do fóton incidente que possua ressonância com certo modo vibracional, o espalhamento Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz. Enquanto a maior parte da luz incidida sofre um espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) é possível que em alguns casos após atingirem um estado excitado virtual quando em contato com a luz, uma certa quantidade de moléculas volte ao primeiro nível excitado vibracional. Da mesma maneira, mas em menor intensidade devido ao fato de que moléculas seguem a distribuição de Boltzman, algumas moléculas presentes no primeiro nível vibracional excitado podem retornar ao estado fundamental após o espalhamento. O efeito na qual a radiação espalhada possui um comprimento de onda diferente do da luz incidente se chama espalhamento Raman. No primeiro caso tem-se a obtenção do espectro Raman Stokes e no segundo caso a obtenção do espectro Raman Anti-Stokes. A equação 1.1 abaixo descreve os dois casos de espalhamento Raman:

$$E_i = E_f \pm h\nu \quad (1.1)$$

na qual E_i se refere a energia do fóton incidente, E_f a energia do fóton espalhado e $h\nu$ se refere à diferença energética entre o estado vibracional fundamental e o primeiro estado excitado.

Tem-se ainda que embora a regra de seleção para a absorção no IR seja $\Delta v = \pm 1$, o fato que define se um modo vibracional é ativo no espectro IR é a geração de uma variação no momento de dipolo da molécula, ou seja $(\delta\mu/\delta Q) \neq 0$. No caso do efeito Raman, a existência de atividade Raman é definida pela possibilidade da variação no momento de dipolo induzido da molécula $(\delta\alpha/\delta Q) \neq 0$. Dessa maneira, a técnica Raman depende da facilidade que a nuvem eletrônica tem de se deformar com a incidência do campo elétrico da luz. Devido as diferentes regras de seleção, a intensidade de alguns modos vibracionais é significativamente diferente para cada um dos espectros. Por exemplo, a água é um sério contaminante na obtenção do espectro IR devido a alta intensidade da banda referente a sua vibração, mas no espectro Raman se mostra muito pouco intensa.

A intensidade do espectro Raman para um equipamento no qual a configuração de obtenção da luz pelo detector se encontra a 90° da luz incidente é dada pela seguinte equação:

$$I_f(\pi/2) = \frac{\pi^2}{\epsilon_0} (v_0 - v_f)^3 v_0 I_0 \sum_{\rho\sigma} [\alpha_{\rho\sigma}]_f [\alpha_{\rho\sigma}]_{fi}^* \quad (1.2)$$

na qual se pode observar que a intensidade total é dada pela diferença entre a radiação incidente e espalhada, pela intensidade da luz incidente e pela somatória da contribuição de todos os estados virtuais. É importante ressaltar que os chamados estados virtuais existem durante um período muito curto (na faixa dos femtossegundos), sendo que embora não sejam auto-estados obtidos para a molécula, são obtidos como auto-estados do sistema partícula-radiação.

É importante ressaltar que em função da espectroscopia Raman utilizar-se de uma fonte monocromática de luz intensa, normalmente na região visível, é possível que outros efeitos de absorção comecem a competir com a mesma gerando interferências no espectro. É muito comum que o espectro Raman apresente-se encoberto pelo espectro de luminescência da amostra quando a radiação incidente é absorvida. Isso se deve ao fato de que a seção de

choque da fluorescência é muito maior do que a do espalhamento de luz. Um diagrama demonstrando os efeitos mencionados anteriormente está representado na figura 10.

Figura 10 - Representação de diversos efeitos de interação entre a luz e a matéria. A grossura da linha representa qualitativamente a seção de choque do respectivo efeito.

Para que a interferência da fluorescência pudesse ser evitada nos ensaios realizados durante o presente trabalho, optou-se pela utilização de uma fonte de excitação na região do infravermelho próximo (~ 1064 nm). A utilização da técnica Raman para a obtenção informações estruturais nas misturas de ILs com sais de lítio e a metodologia experimental utilizadas serão descritas em futuras seções.

1.4 Fundamentos do Efeito Óptico Kerr

O efeito óptico Kerr baseia-se em uma resposta não linear do sistema quando o campo eletromagnético oscilante da luz entra em contato com a nuvem eletrônica dos átomos presentes. Um fenômeno não linear é aquele no qual os efeitos de uma perturbação no sistema tornam-se tão intensos que deixam de possuir a mesma magnitude da perturbação. Um exemplo muito comum de efeito não linear encontrado no cotidiano é o da distorção no som de saída de um equipamento de som quando o volume ultrapassa a capacidade dos auto-falantes, ou seja, a saída do equipamento deixa de possuir a mesma magnitude da voltagem aplicada. Nesse caso, após certo ponto a capacidade dos auto-falantes é ultrapassada e novas frequências são geradas interagindo com as frequências originais e gerando distorções.

O efeito Kerr foi descoberto por John Kerr, em 1875, ao perceber que propriedades ópticas de materiais sofriam mudanças quando submetidas a um forte campo elétrico. Essa observação é explicada pelo fato de que embora a maioria dos materiais apresente um comportamento isotrópico sua estrutura é geralmente anisotrópica. Dessa maneira, quando o sistema é exposto ao campo elétrico as moléculas tendem a se alinhar no sentido do mesmo, seja de acordo com seu momento de dipolo ou com seu momento induzido. Essa formação de um meio anisotrópico gera uma mudança na birrefringência da amostra que pode ser detectada pela utilização de lasers ou outra fonte de luz polarizada. O efeito Kerr obtido através da aplicação de um campo elétrico pode ser descrito como mostrado na equação ⁴¹ (1.4):

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = KE^2\lambda_0 \quad (1.4)$$

onde Δn é a birrefringência medida, $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$ são os índices de refração do líquido paralelo e perpendicular ao campo elétrico, K a constante Kerr do líquido (altamente dependente do

comprimento de onda), E a magnitude do campo elétrico e, por final, λ_0 o comprimento de onda da luz utilizada para determinar a birrefringência.

A constante Kerr é uma medida aproximada que representa o quão sensível o líquido é à presença do campo elétrico. No caso de líquidos que apenas possuem dipolo induzido o valor de K será maior para moléculas mais polarizáveis, nas quais os elétrons possuem uma maior mobilidade e são capazes de arrastar o resto da estrutura no processo.

O Efeito Kerr D.C. é medido utilizando-se dois eletrodos ao redor da amostra para a criação de um campo elétrico, seguido da utilização de uma fonte de luz polarizada para observar a mudança na birrefringência. Embora a propriedade observável do experimento seja a birrefringência, que é uma grandeza macroscópica, o fato de que tal variação seja causada pelo movimento orientacional das moléculas individuais faz com que informações microscópicas sobre a reorientação molecular sejam obtidas por meio do experimento. No caso do Efeito Kerr D.C. a resolução temporal da medida é limitada pelo tempo necessário para o desaparecimento do campo elétrico e, devido a efeitos capacitivos inerentes da própria amostra, limita-se a escala temporal de milissegundos ⁴².

O desenvolvimento de sistemas laser pulsados possibilitou um grande avanço na área de estudos relacionados à medidas resolvidas no tempo. Um laser que possua um pulso de duração curta o suficiente e com alta intensidade possuirá um campo elétrico muito intenso capaz de gerar o efeito Kerr na amostra. Este efeito é o chamado efeito óptico Kerr (OKE).

No experimento OKE a observável experimental é a mesma encontrada no Efeito Kerr D.C., mas a resolução temporal das medidas é limitada apenas pela compressão dos pulsos usados no experimento. Uma diferença notável entre os dois experimentos é o campo elétrico. Quando um pulso de luz é utilizado o campo elétrico oscila rapidamente, de maneira que não há tempo suficiente para que os núcleos atômicos reajam. Os elétrons se movimentam ao longo do campo e arrastam o resto da molécula. Ao final do pulso, os elétrons encontram-se

livres para retornar a sua posição de equilíbrio, porém o alinhamento total das moléculas se apresenta fora do equilíbrio e mantém certo grau de birrefringência por algum tempo. O decaimento dessa birrefringência é capaz de fornecer informações sobre a reorientação das moléculas no sistema.

Um bom sumário da natureza do sinal medido pelo OKE foi fornecido por McMorro⁴³. Pretende-se apresentá-lo brevemente a seguir. Para um pulso laser rápido e intenso a resposta de um líquido $Q(t)$ é dada pela equação (1.5):

$$Q(t) = \Delta n(t) = \int_{-\infty}^t \Phi_{ijkl}^{\text{Re}}(t-t') I_{\text{bombeio}}(t') dt' \quad (1.5)$$

na qual $I_{\text{bombeio}}(t)$ é a intensidade do pulso de bombeio e $\Phi_{ijkl}^{\text{Re}}(t-t')$ é a parte real da função resposta do impulso de polarização óptica não-linear, que é relacionada a susceptibilidade não linear. Em uma expressão mais geral Φ é uma função complexa na integral, contudo, se for considerado que há muito pouca absorção na amostra o termo imaginário deverá se tornar uma função delta que apenas possui efeito em tempos muito curtos. Se um experimento for realizado observando a região próxima a $t = 0$ esse termo deverá ser considerado, mas nos experimentos realizados neste trabalho, onde apenas se considera o decaimento após cerca de um picossegundo, é razoável se adotar a aproximação em questão. Na faixa temporal em que a afirmação é válida, a função resposta de impulso pode ser reduzida apenas à função resposta nuclear, Φ_{nuc} , que é dada pela equação (1.6).

$$\Phi_{\text{nuc}}(t) \propto \langle \chi_{ij}(0) \chi_{ij}(t) \rangle H(t) \quad (1.6)$$

Nesse sistema os termos χ representam as susceptibilidades lineares e $H(t)$ é a função degrau de Heaviside. Utilizando essa função resposta simplificada para o cálculo da resposta $Q(t)$, o sinal medido pode ser calculado.

Na técnica experimental com a utilização da detecção heterodina (OHD-OKE) o sinal obtido é linear em relação a função resposta e é medido como mostrado na equação (1.7):

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \dot{E}_{OL}(t - \tau) E_{bombeio}(t - \tau) Q(t) \quad (1.7)$$

na qual E_{OL} é o campo elétrico de um oscilador local, que é usado como o feixe de prova. A utilização dessa técnica promove uma relação sinal ruído muito satisfatória, devido ao fato de que a amplitude do sinal é multiplicada pelo termo do oscilador local. Esclarecendo, o sinal medido no detector é proporcional a equação (1.8).

$$I_{OL} + I_S + I_B + I_{espalhado} + (nc/8\pi)(\dot{E}_S E_{LO} + E_S \dot{E}_{LO}) \quad (1.8)$$

onde I_{OL} é a intensidade do oscilador local, I_S é o sinal homodino, I_B é a radiação de fundo (*background*), $I_{espalhado}$ refere-se a qualquer luz espalhada proveniente do pulso de bombeio e o último termo representa o sinal obtido via detecção heterodina. I_B e I_{OL} podem ser subtraídos do sinal e $I_{espalhado}$ é proporcional à intensidade do pulso de bombeio e pode ser retirado dos dados a partir de uma normalização. Os outros dois termos aparecem através das interações entre campos elétricos. O campo elétrico total é igual a $E_T = E_{OL} + E_S$ tanto para o oscilador local quanto para o sinal (entretanto, tecnicamente é possível se ajustar a fase de maneira que $E_T = E_{OL} - E_S$). Quando medidos em um detector como intensidade, ignorando-se complexos conjugados, isto pode ser descrito como $I_T = (E_{OL})^2 + 2 E_{OL}E_S + (E_S)^2$ de maneira que $I_{OL} = (E_{OL})^2$ e $I_S = (E_S)^2$. Se a magnitude de E_{OL} é ajustada de maneira que $E_{OL} \gg E_S$, o que significa praticamente que E_S deve ser menos de 10% de E_{OL} , então tem-se o termo quadrático I_S encoberto pelo termo linear, sendo o sinal final referente apenas ao termo linear na resposta.

O experimento OHD-OKE mede a função resposta de impulso do sistema, que se refere à derivada da função de correlação polarizabilidade-polarizabilidade (orientacional) ⁴⁴. A transformada de Fourier do sinal OHD-OKE é diretamente relacionada aos dados resultantes de experimentos de espalhamento de luz despolarizada, mas ainda assim o experimento OHD-OKE, no domínio temporal, proporciona uma relação sinal ruído melhor

dentro de um intervalo de tempo mais amplo para experimentos conduzidos em escalas de tempo moderadas e muito rápidas ⁴⁵.

Neste experimento as polarizações selecionadas são ($0^\circ/45^\circ/90^\circ$), onde o pulso de prova se encontra polarizado verticalmente, o pulso de bombeio em 45° em relação a ele e a polarização do detector horizontal. Uma lâmina de $1/4$ de onda logo após o feixe de prova é utilizada para a criação de um pequeno sinal heterodino. É através do posicionamento correto dessa lâmina que apenas o sinal heterodino é detectado, descartando-se o sinal homodino.

Quando os pulsos são curtos, a ampla largura do pulso de bombeio é o fator responsável pela criação da anisotropia óptica através do espalhamento Raman estimulado. O espalhamento Raman, junto com os pulsos de alta intensidade são o suficiente para causar excitações vibracionais que se encontram orientadas na mesma direção do campo $\vec{E}$. Os elétrons na amostra movimentam-se rapidamente e, sendo considerada a aproximação de Born-Oppenheimer, seguem o movimento do campo $\vec{E}$ muito bem. Quando as moléculas estudadas apresentam alta polarizabilidade, a amplitude do movimento eletrônico é ainda maior. Se a estrutura eletrônica da molécula é espacialmente anisotrópica um dipolo será induzido que então gera um torque nos núcleos da molécula. A orientação geral se torna então anisotrópica durante um período relativamente mais lento; nesse caso o processo tende a se completar antes de que se passem algumas centenas de femtossegundos, mas ainda é lento em comparação ao tempo de reação dos elétrons. Quando os movimentos vibracionais desaparecem, um grau de anisotropia ainda resta nas moléculas como um todo e o decaimento dessa anisotropia é o que será medido.

Para tempos de decaimento mais compridos a anisotropia óptica é causada por um mecanismo diferente, mas com mesmo resultado. Em geral, quando o decaimento é mais lento, o aumento de anisotropia tende a tomar mais tempo. Se um pulso de bombeio mais longo é utilizado, é preciso mais tempo para que um maior número de

moléculas se alinhe em relação ao feixe e a relação sinal/ruído torna-se melhor para esses decaimentos. Para garantir a melhor relação possível entre sinal e ruído para todas as escalas do experimento são utilizadas três diferentes configurações do equipamento, fornecendo três intervalos de tempo, cada uma utilizando pulsos de diferente duração.

Devido ao fato de o OKE ser um experimento não ressonante, a frequência da luz não é importante, assumindo que a mesma não seja alta o suficiente para causar efeitos de absorção de dois fótons. Entretanto como o pulso utilizado geralmente se encontra centralizado na faixa dos 800 nm, isso geralmente não é um problema. Na escala intermediária do experimento (~550 ps) o pulso é desajustado dentro do compressor de maneira que sua duração seja prolongada para algumas centenas de femtossegundos. Este pulso possui uma distribuição espacial de frequências altamente heterogênea sem apresentar nenhuma mudança nos dados obtidos; para os experimentos mais longos o feixe é jogado para a mesa experimental sem passar pelo compressor. Os pulsos saídos diretamente do amplificador possuem uma distribuição de frequências extremamente heterogênea durante sua duração, de aproximadamente 150 ps, mas ainda assim é ideal para o experimento. Sem a dependência da frequência verificada na natureza do decaimento observável, os dados de cada intervalo de tempo geralmente se sobrepõem aos os dados obtidos para o intervalo seguinte. Os procedimentos para a obtenção da curva total serão descritos detalhadamente na seção 3.3.2.

2. OBJETIVOS

Com o grande crescimento da utilização de baterias de íons lítio nas últimas décadas e principalmente devido a possibilidade de utilização dessa fonte de energia em dispositivos de grande porte, como carros elétricos, a preocupação com a utilização de materiais mais seguros e eficazes como componentes tornou-se cada vez maior. Dentro do contexto da utilização de líquidos iônicos como solventes alternativos para aplicação em baterias de íons lítio, o objetivo desse trabalho foi a observação e elucidação dos efeitos encontrados após a adição de sais de lítio a líquido iônicos. Especificamente:

- Inicialmente focou-se o trabalho no uso da espectroscopia Raman, visando a observação de mudanças estruturais nos ILs, para compreensão da natureza microscópica de mudanças observadas em propriedades macroscópicas, como o aumento de viscosidade com a adição do lítio.
- Em seguida, procurou-se estudar líquidos iônicos possuindo o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ com diferentes cátions com o objetivo de analisar o efeito da variação do cátion nas mudanças estruturais observadas. Dessa maneira, buscando elucidar fatores relevantes à formação de agregados ao redor dos cátions lítio, assim fornecendo dados para a síntese de futuros líquidos iônicos visando minimizar tal efeito.
- Por fim, a última etapa foi direcionada ao uso da informação dinâmica obtida através da espectroscopia OHD-OKE para misturas do tipo IL/Li^+ com a finalidade de fornecer suporte e complementação às informações estruturais obtidas nas etapas anteriores, compondo assim um quadro geral do efeito de agregação dos ânions ao redor dos íons lítio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação de Amostras e Arranjos Experimentais

Para a etapa do trabalho realizada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo os líquidos iônicos utilizados foram sintetizados através de métodos já reportados na literatura³³ e as misturas com sais de lítio (com as frações molares: 0, 0.06, 0.12, 0.24, 0.38) preparadas e armazenadas em uma atmosfera de argônio em uma *glove box* MBRAUN Unilab (1200 / 780) na qual a concentração de água no ambiente é mantida na faixa dos 0,5 ppm. Os procedimentos acima foram realizados pelos integrantes do grupo do prof. Dr. Roberto Torresi (IQ - USP) e as amostras fornecidas prontas para a análise por espectroscopia Raman.

As amostras estudadas foram misturas de bis (trifluorometanosulfonil)imideto de lítio com os líquidos iônicos: bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-(3-etóxi)etil-2,3-dimetilimidazólio e bis(trifluorometanosulfonil)imideto de n-(3-etóxi)etil-n-metilmorfolínio; as estruturas referentes aos ILs utilizados e as respectivas abreviações de seus nomes podem ser observadas na figura 11 a seguir.

Os espectros Raman foram obtidos com a utilização de um espectrofotômetro FT-Raman de modelo Bruker RFS 100/S com a fonte de excitação sendo um laser de Nd/YAG com comprimento de onda igual a 1064 nm.

Os parâmetros utilizados para a obtenção dos espectros Raman foram: potência de 400 mW (nenhuma degradação da amostra é observada), faixa de 100 - 4000 cm^{-1} , resolução de 0,5 cm^{-1} e foram realizadas 512 acumulações durante um período de ca. 3 horas.

Figura 11 - Estruturas e nomenclatura dos líquidos iônicos estudados.

Os testes realizados com a secagem de líquidos iônicos apresentaram dois distintos arranjos experimentais: utilização de uma bomba de vácuo comum e banho térmico de 50°C atingindo pressões de $1,3 \times 10^{-2}$ atm; e as secagens mais intensas foram realizadas utilizando-se o criostato como suporte de amostra conectado a uma bomba de vácuo comum e uma bomba difusora, atingindo pressões de até $6,5 \times 10^{-6}$ atm.

Ajustes de curva foram realizados com a utilização do software Origin® 6.0 escolhendo-se a opção de ajuste para múltiplas funções gaussianas. A porcentagem de pares iônicos fracos presentes na solução é dada pela divisão da área integrada do pico presente em 740 cm^{-1} pela soma das áreas de todos os picos; o resultado pode ser portanto, comparado para diversas amostras.

Os estudos relacionados aos processos dinâmicos foram realizados no Departamento de Química da *Stanford University*. Nos experimentos resolvidos no tempo foi utilizada a técnica OHD-OKE que consiste da utilização de um laser ultra-rápido para a observação do efeito Kerr em substâncias. Ela consiste da utilização de um pulso de bombeio inicial para a geração de uma anisotropia orientacional na amostra que causará birrefringência. O segundo pulso de prova deslocado temporalmente é usado para a medição da birrefringência induzida.

O sinal decai com o tempo devido a processos de relaxação orientacional. A teoria por trás do significado dos dados obtidos será discutida mais à frente na seção 3.3.3.

O equipamento consiste no uso de um sistema laser baseado no acoplamento de um laser de Ti:Safira a um amplificador regenerativo para a geração dos pulsos de bombeio e de prova. Um compressor foi utilizado para o controle da duração do pulso de bombeio (de 50 fs a 125 ps). A duração alongada do pulso fornece dados de melhor qualidade para as dinâmicas de tempos longos. Um pulso de 60 fs foi utilizado para a obtenção de dados até 15 ps e um pulso de duração de 2,5 ps foi usado para a obtenção do espectro OHD-OKE até 550 ps. Ambos os esquemas utilizaram um motor de passo contínuo para a geração da defasagem temporal entre os dois pulsos. Por fim, foi utilizado um pulso não comprimido de 125 ps com uma linha de defasagem comprida (utilizando um trilho *Gaertner*) para a observação da dinâmica até 16 ns. Todos os conjuntos de dados foram sobrepostos e somados para a obtenção do espectro OHD-OKE completo. Uma descrição mais aprofundada do aparato experimental e do método de tratamento de dados será dada nas seções 3.2 e 3.3.2 respectivamente.

O líquido iônico [bmIm][Tf₂N] utilizado nos experimentos temporais foi comprado da empresa *Iolitec* e passou por um processo de secagem aquecido a temperatura de 65°C sob vácuo durante um período de 24 horas. Após esse processo a quantidade residual de água foi determinada por titulação Karl-Fischer e sua concentração foi determinada em 50 ppm. O LiTf₂N foi comprado da empresa *Aldrich* e usado sem purificações posteriores. Ambos foram armazenados em uma *glove box* em atmosfera de nitrogênio (com o conteúdo de água e oxigênio mantidos abaixo de 1 ppm). As amostras foram usadas apenas após filtração utilizando-se filtros de 0,5 a 1,5 µm (dependendo de sua viscosidade) para a remoção de material particulado.

As medidas de viscosidades foram realizadas com a utilização de um reometro comercial de marca *Texas Instruments AR-G2*. Durante as medidas de viscosidades procurou-se manter as amostras numa atmosfera de N_2 para se prevenir a absorção de água.

3.2 Espectroscopia OHD-OKE - Aparato Experimental

De maneira contrária às técnicas espectroscopias comuns, a espectroscopia resolvida no tempo, com a utilização de pulsos de laser ultra-rápidos (na escala de femtossegundos) não possui aparelhos comerciais à disposição. Dessa maneira, o objetivo desta seção é uma breve descrição do aparato utilizado para a obtenção do espectro OHD-OKE que será usado para o estudo dos processos dinâmicos nas misturas IL / Li^+ .

O experimento OHD-OKE em si é altamente complexo. Embora sejam apenas usados dois feixes de laser, o feixe de "bombeio" e o de prova, muitos aspectos como foco, tamanho, polarização e calibração temporal precisam ser controlados. Além disso, o experimento é realizado em diversas escalas temporais, cada uma utilizando um diferente feixe de prova, que devem ser cuidadosamente alinhados da mesma maneira. A seguir será discutido o arranjo experimental e o diagrama da mesa óptica segue na figura 12.

O sistema laser pulsado utilizado se baseia na utilização de um oscilador óptico para formação de um laser pulsado do tipo *modelocked* de Ti:Safira empregando um laser de Argônio de onda continua para o bombeio do bastão de Ti:saf^{46,47}. A saída do oscilador é enviada a um amplificador regenerativo baseado na interação do feixe com um laser de Nd:YAG do tipo *Q-switched* para a formação do feixe final. Após essa etapa o feixe é enviado para um compressor no qual o usuário tem a opção de ajustar a duração do pulso em função da faixa temporal que será estudada. A descrição da mesa de laser é bastante longa e não será o foco da sessão. Tem-se então que o feixe diretamente saído da mesa de laser pode ser comprimido até a duração de 50 fs em sua largura a meia altura.

Esse feixe é transmitido através da sala experimental até a mesa óptica em um espelho e levado a uma combinação de polarizador/lâmina de meia onda. Esse tipo de arranjo é usualmente utilizado para a atenuação da potência; no caso deste experimento foi empregado para a melhoria da qualidade do feixe. A polarização na saída do laser é horizontal (P), mas para o experimento necessita-se de uma polarização vertical (S). A lamina de meia onda é usada para a rotação da polarização em 90° e o polarizador, localizado em seguida, é utilizado para a limpeza do feixe. Mais a frente na mesa óptica o feixe será atenuado a níveis bem mais baixos. Em geral, na saída do laser o formato do feixe é gaussiano e circular, mas existe certo grau de despolarização e, portanto uma pequena porcentagem da potência se encontra verticalmente polarizada. Essa pequena parte possui um formato pior e características divergentes. A potência de certos feixes será reduzida novamente com a utilização de um conjunto lâmina de meia/polarizador, mas se o feixe não foi limpo anteriormente a maior parte desses feixes de baixa potência terão baixa qualidade.

Figura 12 - Esquema da mesa experimental modelando os feixes de prova para três diferentes escalas de tempo.

O laser atinge, a seguir, mais um espelho e é refletido para um *beam splitter*. Como o feixe será separado neste ponto para utilizações diferentes posteriormente, e é importante que se controle seu alinhamento de maneira que cada parte do experimento se manterá consistente com as outras, até no caso das flutuações do laser. Dos dois pulsos, um será utilizado para a formação do pulso de prova para as escalas curtas de tempo. Esse componente óptico é montado de maneira que possa ser retirado quando outras escalas de tempo são medidas.

Após este primeiro *beam splitter*, um novo componente de maior espessura é utilizado para a separação do feixe no pulso de bombeio e prova para a linha de deslocamento temporal longa. Cada feixe segue seu próprio caminho, mas os três até agora descritos devem percorrer exatamente a mesma distância do ponto de divisão até a amostra. $t = 0$ deverá ser o mesmo para ambas as linhas de deslocamento temporal, mesmo que as duas não sejam utilizadas ao mesmo tempo em nenhum momento; isso é verdade devido ao fato de que o feixe de bombeio usado será sempre o mesmo.

O processo de alinhamento se torna o mais simples quando o pulso utilizado é o não comprimido de duração ~ 100 ps. Um pulso de 100 fs possui um comprimento espacial curto e portanto torna-se bastante difícil de se encontrar uma sobreposição correta tanto no espaço quanto no tempo. Cada um dos três feixes deverá passar através de um certo número de componentes ópticos em seu caminho até a amostra. Apesar dos procedimentos de alinhamento descritos a seguir apresentem a descrição dos três feixes separadamente, existe uma certa estruturação a ser seguida. O valor dos ângulos exatos que os feixes devem possuir entre si não é um fator tão importante para a obtenção do sinal OHD-OKE, mas mantê-los o mais próximo do desejado traz benefícios. Geralmente, se um cartão for colocado em qualquer ponto do caminho óptico de maneira que os três feixes sejam bloqueados, deverá ser formado um padrão remanescente a um triângulo retângulo, no qual os dois feixes de prova devem se encontrar em um alinhamento horizontal e o feixe de bombeio em uma posição

vertical em relação ao feixe de prova da linha de deslocamento temporal curta. Essa configuração possui diversas vantagens, sendo uma delas o fato de que se torna bastante rápido realizar um alinhamento entre os feixes a olho nu. Tem-se ainda que se um dos feixes sair de alinhamento, ele pode ser facilmente movido de volta ao caminho correto pela comparação com os outros dois feixes sem que seja necessário o realinhamento total.

O feixe de prova rápido é utilizado quando o pulso passa pelo compressor de pulsos. Ele é forçado a passar por um conjunto de espelhos para criar um certo atraso e então passado duplamente por uma linha de deslocamento temporal com um retro-refletor cúbico de canto e um espelho de teto. O cubo é montado em cima de uma linha de translação controlada por um motor de passo contínuo com um deslocamento máximo de 5 cm e passos de 0,1 micron. Na configuração de passagem dupla isso fornece um atraso máximo de 660 ps com resolução de 13.3 fs por passo. Para o alinhamento da linha de deslocamento é primeiro utilizada uma configuração de passagem única. O feixe é então refletido para o cubo refletor através de uma íris. O espelho localizado logo antes da linha de deslocamento temporal é ajustado no eixo X e Y de maneira que o feixe não se mova para fora da íris durante a varredura do deslocamento máximo da linha de translação. O feixe de saída deve ser ajustado de maneira a seguir uma trajetória mais baixa do que a do feixe de entrada. Quando isso é feito, um espelho de teto, alinhado horizontalmente, é então colocado no caminho do feixe resultante.

A posição da linha de translação é ajustada de maneira que $t=0$ se encontra próximo de um dos fins da linha de deslocamento de maneira que existam aproximadamente 30 ps de tempo para a observação da linha base antes de $t=0$ e de maneira que sobrem aproximadamente 600 ps para a observação dos decaimentos. O feixe de prova rápido é então alinhado através de uma lâmina de meia onda, uma lente de foco de 1 m aproximadamente localizado na amostra, e um polarizador. Uma lâmina de meia onda final é colocada logo

antes do ponto no qual o feixe atinge amostra. O conjunto a lâmina de meia onda e do polarizador é utilizado para se definir a potência do pulso e a polarização correta para o pulso de prova. Nessa configuração os dois pulsos de prova possuem polarização vertical, e o pulso de bombeio possuirá uma polarização de 45° em relação a isso. O raio aproximado dos feixes de prova é aproximadamente $w_0 = 170$ microns.

O pulso de prova mais lento é utilizado apenas quando o compressor não é utilizado. Após o *beam splitter* ele passa imediatamente por dois telescópios de lentes focalizadoras projetadas de maneira a expandir e colimar o feixe. O feixe principal chegando à mesa experimental já é bem colimado. No entanto, o feixe de prova deve passar por uma linha de deslocamento temporal que pode varrer uma distância maior do que nove metros em comprimento. O formato do feixe deve ser bastante robusto para que o mesmo se desloque tal distância sem que haja uma mudança significativa em seu formato. O telescópio é composto de cinco lentes de 10 cm localizadas aproximadamente há 15 cm de distância entre si, as lentes se encontram dispostas de maneira que o feixe esteja bem centralizado. Inicialmente o telescópio é colocado em uma distância aproximada de maneira que o feixe pareça bem colimado ao olho nu, o feixe de prova lento é então enviado a uma linha de deslocamento temporal, numa configuração de passagem dupla montada num trilho Gaertner.

O processo de alinhamento do feixe lento é bastante similar ao utilizado para a linha de deslocamento rápida e fornece ao final uma faixa temporal de atraso máximo de 16 ns. Após essa etapa o feixe de prova lento é enviado através sua própria lente focalizadora. Ela também possui uma distância focal de 1 m. Diferentemente essa lente não é disposta de maneira que o foco esteja diretamente no ponto em que o feixe atinge a amostra, mas um pouco acima desse ponto. Apesar de pequenas mudanças na curvatura do spot do laser serem permissíveis, mudanças mais pronunciadas poderiam resultar em uma sobreposição errada

entre pulso de bombeio e o de prova, resultando em pequenas mudanças no sinal. Quando o feixe é bem colimado, essa mudança na curvatura não ocorre.

Agora todos os três feixes precisam ser sincronizados no espaço e no tempo durante o experimento. Para que isso seja feito, um obturador de diâmetro de 200 micron localizado dentro de uma cela de amostra de vidro montada na posição da amostra é utilizado. Sua posição é escolhida de maneira que represente a posição exata de uma amostra real. Inicialmente a abertura é movida de maneira que o feixe de sonda passe. A posição no eixo Z do suporte de amostra é alterada em uma linha de translação de maneira que a posição da amostra se encontre a 1 m das lentes de focalização. Em seguida os espelhos controlando o alinhamento dos pulsos de bombeio e prova são ajustados de maneira que ambos passem pela abertura do obturador. Um novo obturador é colocado um pouco a frente da posição da amostra em conjunto com um cartão para a observação dos três feixes. Assim tem-se uma maneira de checar o alinhamento entre os feixes antes de cada experimento, garantindo a sincronização e facilitando o realinhamento.

Com os pulsos alinhados é agora possível a realização do experimento, sendo um polarizador utilizado entre a amostra e o detector para que apenas o pulso de prova que sofreu a rotação em sua polarização após o contato com a amostra birrefringente seja detectado no final. O formato da curva de decaimento, os procedimentos para o tratamento dos dados obtidos e a interpretação dos mesmos serão descritas em seções futuras.

3.3 Ferramentas de Análise de Dados

3.3.1 Determinação do número de coordenação do Li^+ em misturas IL / Li^+

O efeito da adição de sais de lítio no espectro Raman do líquido puro foi brevemente discutido na seção 1.3. Como mencionado, a natureza do pico presente no espectro na frequência aproximada de 740 cm^{-1} foi estudada com a variação na concentração de sal de lítio na mistura. A banda foi atribuída a movimentos de contração e relaxação dos ânion como um todo (Seção 1.3), indicando que seu desdobramento em dois picos após a adição de Li^+ ao sistema, se deve a formação de agregados do tipo $[\text{Li}(\text{Tf}_2\text{N})_x]^-$. A presente seção tem como objetivo discutir profundamente as informações que podem ser obtidas sobre os sistema através da análise dessa região do espectro Raman bem como os métodos utilizados para obtê-las.

Estudos realizados por Lassègues e colaboradores ³⁷, apresentaram indícios da formação de estruturas nas quais múltiplos ânions $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ estariam localizados ao redor dos cátions Li^+ após sua adição a um líquido iônico, interagindo através dos pares de oxigênios presentes nos grupos SO_2 do ânion. Considerando-se que a banda presente em 740 cm^{-1} fornece a quantidade de "ânions livres" (como serão chamados os ânions presentes no ambiente referente ao líquido iônico puro, ou seja, apenas interagindo com o cátion orgânico) e que a banda em 747 cm^{-1} nos fornece uma quantidade relacionada aos agregados junto ao lítio a análise mais simples que pode ser realizada é a observação da porcentagem de ânions livres presentes em solução através da relação

$$\%[\text{ânions livres}] = A_{740}/(A_{740}+A_{747}) \quad (3.1)$$

Apesar de essa informação ser interessante, foi mostrado que informações mais relevantes podem ser obtidas a partir dos mesmos dados. Teorizando-se que a nova banda

presente na região de $\sim 747 \text{ cm}^{-1}$ se refere aos agregados, foi proposta a possibilidade da obtenção do número médio de coordenação do Li^+ através da relação entre intensidades presentes na amostra. A obtenção desse valor se dá, então, através da utilização dos valores de concentração de sal em conjunto com as intensidades integradas dos picos presentes no espectro vibracional da amostra.

Durante a definição do procedimento foi primeiro postulado que, para se evitar a possibilidade das atividades Raman dos ânions livres e dos presentes em agregados serem diferentes, não permitindo portanto a comparação direta de suas intensidades, os resultados seriam apenas observados em relação à redução de intensidade das bandas referentes a ânions livres. Nesse caso, tem-se que o valor obtido pela área integrada da banda presente em 740 cm^{-1} no líquido iônico puro é dado por

$$A_0 = KC_0 \quad (3.2)$$

na qual K é uma constante de proporcionalidade que leva em consideração a atividade Raman do modo vibracional considerado e C_0 é concentração de ânions livres no líquido puro, que depende apenas da massa molar do líquido iônico utilizado e de sua densidade (no caso do líquido [bmIm][Tf₂N] presente no trabalho de Lassègues, $C_0 = 3,41 \text{ mol/L}$). Quando o lítio é adicionado e uma parte dos ânions livres sofre a agregação a nova intensidade da banda presente em 740 cm^{-1} , A , torna-se então

$$A = K(C_0 - C) = K(C_0 - nm) \quad (3.3)$$

em que m se refere a concentração molar do LiTF_2N e n o número de ânion agregados que não mais contribuem para a intensidade da banda em 740 cm^{-1} . A partir da combinação das equações 3.2 e 3.3, observa-se então a possibilidade de uma relação linear na qual o número de ânions agregados representa a inclinação da reta está representado pela equação 3.4.

$$(A_0 - A) / A_0 = nm / C_0 \quad (3.4)$$

A construção de um gráfico de $(A_0 - A)/A_0$ contra (m/C_0) é portanto, capaz de fornecer um valor aproximado para o número de coordenação médio dos cátions lítio presentes na mistura. A figura 13 abaixo demonstra o procedimento efetuado por Lassegues para o IL [bmIm][Tf₂N], evidenciando a inclinação $n=2$ como resultado obtido para o número de coordenação médio, e também sugerindo a possibilidade de uma mudança estrutural para frações molares maiores de 0,2 devido a uma quebra no padrão linear observado para concentrações mais baixas.

Figura 13 - Determinação do número de coordenação do cátion lítio através da intensidade integrada obtida para a banda referente aos ânions livres. (A figura foi retirada na ref. 37, e possui um erro; a legenda do eixo y deve ser lida $(A_0 - A)/A_0$). A reta diagonal possui uma inclinação igual a 2 e mostra o valor ideal se o número de coordenação se mantivesse constante para as diversas concentrações.

Apesar de sua relevância, o procedimento tem sua aplicabilidade direta prejudicada em função do método mais comumente empregado na preparação de amostras ao se trabalhar com misturas de líquidos iônicos e outros materiais: adição de massas definidas dos componentes para se atingir uma definida fração molar desejada. Isso significa que, para a

aplicação do procedimento descrito acima, regularmente é necessário que sejam realizados experimentos extras para a obtenção do valor das densidades das amostras para cada ponto de concentração de lítio de maneira que sua molaridade possa ser calculada. Há ainda a preocupação com o fato de que a utilização de apenas uma das bandas para o cálculo torna necessária a normalização de cada espectro, gerando ainda mais um passo que precede a obtenção dos dados. Seria possível então a dedução de equações que permitissem uma relação direta entre a fração molar de Li^+ e o número de coordenação do cátion?

A resposta para essa questão foi demonstrada em um trabalho posterior realizado pelo mesmo grupo⁴⁸, onde foi gerado um novo procedimento no qual são comparadas as intensidades integradas das duas bandas Raman, de maneira que uma relação direta com a fração molar possa ser encontrada. Nesse caso, como anteriormente, tem-se que a intensidade da banda referente aos ânions agregados (747 cm^{-1}) é dada por:

$$A_a = K s_a n x C_T \quad (3.5)$$

onde A_a é a intensidade integrada da banda referente ao modo vibracional dos ânions agregados, K a constante de proporcionalidade, s_a o coeficiente de espalhamento Raman molar para o componente estudado e a concentração de ânions agregados C_a dada por $C_a = n x C_T$ (onde n é o número de ânions $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ presentes nos agregados, x sua fração molar e C_T a concentração total de ânions no sistema) é introduzida na equação acima. A concentração dos ânions livres, responsável pela intensidade da banda em 740 cm^{-1} , de maneira similar a anterior é dada pela relação $C_l = C_T - n x C_T$, ou seja, a concentração total de ânions $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ no sistema menos aqueles que formaram agregados. Dessa maneira, tem-se:

$$A_l = K s_l (C_T - n x C_T) \quad (3.6)$$

e, considerando-se a porcentagem de ânions agregados com lítio dada pela relação $A_{748}/(A_{740}+A_{748})$, pode-se unir as equações 3.5 e 3.6, obtendo-se então a relação:

$$A_a / (A_a + A_l) = S n x (S n x - n x + 1) \quad (3.7)$$

no qual o S foi definido como a razão s_a/s_l .

Tem-se então que no caso limite, no qual o coeficiente de espalhamento Raman molar para os dois componentes do espectro são iguais, o valor de S torna-se igual a 1. Nesse caso a relação encontrada em 3.7 reduz-se de tal maneira que:

$$A_a/(A_a + A_l) = nx \quad (3.8)$$

Pode-se notar pela equação acima que, caso a atividade Raman das duas bandas seja a mesma, inclinação de uma curva representativa da variação da porcentagem de ânions agregados em função da fração molar de LiTf_2N fornecerá também o valor do número de coordenação do médio dos cátions lítios. Esse pressuposto sobre as atividades Raman mostra-se razoável, sendo que resultados experimentais demonstram que o valor verdadeiro de S encontra-se em um intervalo de 10% do caso limite. Foi demonstrado que uma variação em 10% do valor resulta em curvas teóricas para o caso $n=2$ com baixo desvio da idealidade (caso $S = 1$). Dessa maneira, durante a realização deste trabalho optou-se pela utilização da equação 3.8 para a observação do número de coordenação e os resultados provenientes dessa análise serão descritos posteriormente.

3.3.2 Análise do Espectro OHD-OKE

O espectro OHD-OKE, que representa a derivada da função de correlação polarizabilidade-polarizabilidade, é obtido através da utilização de três diferentes configurações do equipamento como mencionado na seção 3.2.2. Na prática, os três diferentes conjuntos de dados obtidos devem ser tratados e unidos para a obtenção do perfil de decaimento como um todo. Esta seção demonstrará as técnicas de tratamento de dados adotadas para a obtenção do espectro OHD-OKE final e os modelos utilizados para a análise dos mesmos.

Inicialmente são obtidos três diferentes conjuntos de dados nos intervalos: -50 – 15 ps com resolução de aproximadamente 60 fs; -50 – 550 ps com resolução de 2.5 ps; e por fim na faixa de -1.0 – 16 ns com resolução de 150 ps. Justifica-se o uso destas diferentes configurações do equipamento em função dos limites encontrados em cada uma. Inicialmente utiliza-se pulsos altamente comprimidos que geram uma resposta eletrônica curta no sistema, permitindo, então, a visualização da resposta nuclear ainda na faixa dos femtossegundos, entretanto tendo como contrapartida o fato de que esta resposta se tornará indistinguível do ruído antes do final da reorientação das moléculas (fato evidenciado pela não observação do efeito de relaxação β , que será discutido na próxima seção). De maneira similar, a configuração na qual pulsos descomprimidos, isto é, usados diretamente depois de gerados no regenerador óptico, é utilizada para possibilitar a observação dos efeitos dinâmicos em escalas maiores de tempo (faixa de nanossegundos), contudo, apresenta duas desvantagens principais: primeiramente a largura máxima a meia altura dos pulsos é grande o suficiente para que a resposta eletrônica do sistema eclipse a escala de tempo inicial sondada na configuração anterior; já a segunda limitação consiste no fato de que a utilização de pulsos largos (na faixa dos 150 ps) gera conjuntos de dados onde o intervalo de tempo entre cada ponto tem uma grandeza similar, o que se apresenta como um problema quando a faixa de tempo intermediária de 15 ps a aproximadamente 500 ps é considerada, pois haverá uma grande incerteza devida a baixa resolução de grandeza similar à mesma. Dessa maneira, a terceira configuração com pulsos de largura máxima a meia altura de aproximadamente 2 ps fornece um complemento para a observação dos efeitos dinâmicos na escala de tempo intermediária.

Para cada uma das faixas mencionadas, o número de acumulações necessárias para a obtenção de um espectro com boa relação sinal ruído varia entre 30 e 500. Esse número é afetado por fatores intrínsecos ao sistema, como a polarizabilidade anisotrópica da molécula que definirá a intensidade do sinal, e por fatores de preparo de amostras, como a existência de

material particulado na amostra mesmo após a filtração. Posteriormente a primeira etapa de aquisição, o conjunto de dados é filtrado em um programa no qual se checa a existência de varreduras em que haja algum erro. à fins de retirá-las da soma final, dessa maneira melhorando a qualidade do espectro final. Na figura 14 são apresentados dois exemplos de dados nos quais houve algum tipo de erro e que, portanto não devem ser somados aos outros.

Figura 14 - Exemplos de espectros nos quais houve o aparecimento de efeitos não relacionados à reorientação das moléculas no sistema causando diminuição na qualidade do espectro final. Em (A) pode ser observada variação devido a material particulado e em (B) tem-se um aumento de sinal após o mesmo atingir valor nulo.

A variação anômala da intensidade do espectro demonstrada acima ocorre predominantemente devido a existência de materiais particulados na amostra mesmo após sua filtração. Nesses casos é muito comum que essas partículas movam-se dentro da solução e em alguns curtos intervalos de tempo se encontrem exatamente no local onde o pulso de prova está focado, bloqueando seu caminho e gerando dessa maneira um valor de intensidade equivocado no detector. Isso é resolvido descartando-se esses conjuntos de dados errôneos da soma do espectro final como mencionado acima.

O motivo para a obtenção dos espectros na faixa negativa de tempo, evidente principalmente no conjunto de dados referente a tempos mais curtos onde a faixa de tempo

negativa é mais longa do que a faixa de tempo no qual existe sinal Kerr, se deve ao fato de que antes de qualquer tratamento inicial de dados é necessário garantir que as linhas base estejam todas localizadas em intensidade nula. Para esse fim melhores resultados são obtidos quanto maior for a faixa de intensidade nula (na faixa de tempo negativo) varrida antes do aparecimento da resposta eletrônica da amostra quando atingida pelo pulso de bombeio.

Após a realização da etapa inicial descrita acima para os três diferentes intervalos de varredura do equipamento, encontram-se os espectros demonstrados na figura abaixo. Pode-se notar que existem ainda algumas etapas de tratamento dos dados necessárias para que não existam mais artefatos e para que o sinal expresse apenas a reorientação molecular presente na solução após a introdução do pulso de bombeio; tais procedimentos serão descritos a seguir.

Figura 15 - Espectros OHD-OKE do [bmIm][Tf₂N] em temperatura ambiente após a remoção de dados corrompidos por poeira, sendo (A) o intervalo de 0 - 15 ps, (B) 0 - 550 ps e por final (C) 0 - 5 ns.

A primeira região demarcada na figura 15.A se refere ao sinal Raman induzido pelo laser de excitação que se encontra representado na escala temporal, como descrito na seção 1.4 é muito comum sua utilização para a observação de bandas na frequência de Terahertz que se encontram obscurecidas pelo espalhamento Rayleigh nas técnicas de Espectroscopia Raman comuns. Para fins deste trabalho, devido ao fato de que os pulsos obtidos, quando no limite de compressão do aparelho, possuem uma largura de banda de 60 fs sendo apenas o suficiente para excitar bandas Raman até a faixa de 100 cm^{-1} , a realização dos procedimentos para a deconvolução e obtenção do espectro Raman não foi uma prioridade. Decidiu-se apenas pela priorização do estudo de mudanças no perfil de relaxação orientacional, e neste caso o espectro Raman induzido dificulta o ajuste de curva dos modelos na região onde é intenso o suficiente para ser observado. Usualmente esse fato pode ser resolvido através da utilização da técnica de deconvolução de efeitos de mistura de quarto ondas, proposta por McMorro⁴⁹ e usada para a obtenção do espectro Raman na escala de frequências, a diferença neste caso é de que as bandas Raman são apenas retiradas do espectro após a realização de uma primeira transformada de Fourier para o domínio das frequências e apenas resta o sinal de decaimento gerado pela reorientação das moléculas após uma segunda transformada de volta para o domínio do tempo. No presente trabalho optou-se por realizar ajustes de curvas para os modelos MCT após o 1 ps, tempo no qual todo o sinal Raman não se encontra mais presente.

Nas regiões destacadas em 15.B e 15.C pode-se observar o aparecimento de picos secundários no perfil de decaimento do sinal. Este artefato se deve à existência de reflexões inesperadas (causadas quando a luz entra em contato com o canto de superfícies refletoras ou espelhos de ouro com sinais de envelhecimento) em componentes ópticos do sistema de laser, gerando novos pulsos em faixas de tempo intermediárias entre os pulsos principais do sistema. Em muitos casos é possível encontrar o exato componente óptico causando a

reflexão inesperada e o aparecimento de tais pulsos errantes apenas através da relação entre o intervalo de tempo entre tais pulsos e o pulso de bombeio principal, e a distância percorrida pela luz neste tempo. Em vias de regra um intervalo de 1 ns está relacionado à existência de uma reflexão inesperada há uma distância de 30 cm. Em sistemas ópticos complexos, como os montados a realização de experimentos espectroscópicos não-lineares, torna-se especialmente difícil a localização exata de todas as superfícies refletoras responsáveis pelos pulsos errantes.

Neste caso o procedimento adotado para a remoção do artefato presente no espectro OHD-OKE devido às reflexões inesperadas foi a utilização do próprio espectro a partir do princípio de que um novo pulso após um intervalo de tempo apenas seria responsável por recriar o sinal do pico inicial com uma menor intensidade. A rotina criada no programa MATLAB® para a realização da correção se baseia inicialmente na duplicação do espectro que possui o pulso errante fornecendo ao usuário o controle sobre a intensidade e deslocamento no eixo temporal da duplicata. Após o ajuste das duas variáveis é possível transformar o espectro duplicado em uma cópia exata do sinal causado pelo pulso errante, que pode então ser subtraído do espectro inicial gerando o sinal OHD-OKE sem o artefato.

Após a obtenção dos três conjuntos de dados livres de artefatos a última etapa para a obtenção do perfil total de relaxação orientacional é o acoplamento dos mesmos. É imperativo nesta etapa que todos os espectros possuam um alto grau de superposição quando representados na mesma escala para que seja possível a união dos mesmos, caso isso não se verifique, é necessário que os experimentos sejam refeitos. A figura 16 abaixo exemplifica os casos onde a superposição permite a união dos espectros (à esquerda) e onde há desvio em relação ao decaimento real (à direita). É comum não ser necessária a repetição do experimento sendo que muitas vezes a falha na superposição se deve a erros durante as etapas de tratamento do espectro e não durante a aquisição de dados, sendo erros na definição de linha base a causa mais comum. Considerando o tempo necessário para a obtenção de

novos espectros que na configuração que é capaz de sondar a região de nanossegundos, por exemplo, chega a ser de dois dias, é recomendável que o tratamento dos dados seja realizado múltiplas vezes para a observação da reprodutibilidade dos espectros resultantes.

Figura 16 - Intersecção entre os espectros OHD-OKE na escala longa (-1 a 5 ns), curva preta, e escala intermediária de tempo (-50 a 550 ps), curva vermelha, para o [bmIm][Tf₂N].

A soma dos três espectros é realizada através do deslocamento no eixo da intensidade da faixa espectral onde supostamente os dados se interceptam de maneira que haja um alto grau de superposição entre as curvas, de maneira que se escolhe então um valor de tempo intermediário no qual o ruído ainda não se tornou excessivo no espectro de maior resolução. Os pontos a esquerda desse valor são copiados do espectro de maior resolução e aqueles a direita são obtidos do espectro que atinge valores mais altos de tempo; dessa maneira cria-se um arquivo híbrido no qual o decaimento orientacional em ambas as faixas de tempo dos espectros originais está presente. O processo é então repetido para a criação de um híbrido entre o resultante da etapa anterior e o espectro OHD-OKE na obtido na terceira configuração resultando no perfil de decaimento referente apenas à resposta nuclear do sistema representado na figura 17 abaixo.

Figura 17 - Espectro HD-OKE completo do composto $[\text{bmIm}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ à temperatura ambiente.

O significado dos componentes da curva obtida e os procedimentos e modelos necessários para quantificá-los serão discutidos na seção seguinte.

3.3.3 Análise do Espectro OHD-OKE via MCT

O sinal referente a derivada da função de correlação polarizabilidade-polarizabilidade obtido no experimento está relacionado ao relaxamento orientacional das moléculas presentes no sistema após seu alinhamento durante a interação com o pulso de bombeio (seção 1.4). É necessária a utilização de um modelo que consiga descrever a movimentação de partículas em um líquido para que o espectro OHD-OKE possa ser interpretado e nesta seção será ilustrada a utilização da Teoria de Acoplamento de Modos (MCT) para tal fim.

Um sistema no estado líquido possui partículas próximas o suficiente para que existam interações de curta distância e um certo grau de estruturação, mas ainda permitindo a movimentação das mesmas com o passar do tempo. Se uma certa área for traçada dentro do

sistema e as moléculas nela contida forem observadas, diferentemente da fase sólida, na qual as partículas possuem posições relativamente estáveis dentro de um retículo cristalino, as moléculas de um líquido são capazes de deixar área com certa facilidade e, da mesma maneira, outras são capazes de se mover para dentro. Esse efeito gera flutuações locais de densidade (representadas na figura 18) e o desenvolvimento de uma equação de movimento capaz de descrever as flutuações apresentou-se como um desafio até meados da década de 1990.

Figura 18 - À esquerda tem-se a flutuação de uma quantidade A que pode ser analisada no período para a formulação de uma função de correlação, à direita um diagrama demonstrando flutuações locais de densidade.

A MCT foi criada para descrever a dinâmica em líquidos simples, e em particular o que é conhecido como efeito gaiola⁵⁰. O efeito em questão modela o comportamento de uma molécula em tempos curtos dentro de um líquido. Nesses períodos de tempo não existe propriamente um grau de movimentação relevante no conjunto de moléculas; de certa maneira as moléculas ao redor de uma certa molécula aparentam estar congeladas e portanto, para fins práticos, a molécula se encontra presa dentro de uma gaiola que restringe sua movimentação. De certa maneira esse efeito se mostra similar a um líquido super resfriado e a MCT encontrou seu maior uso no estudo desses sistemas e em teorias de transição vítrea. Além disso, a MCT prevê descontinuidades nas propriedades de um líquido ao se atingir uma temperatura crítica T_c . Originalmente imaginava-se ser essa a temperatura de transição vítrea,

T_g , mas medições subseqüentes provaram não ser o caso. Quando a temperatura crítica pôde ser medida, notou-se que freqüentemente obedecia a relação $T_c \sim 1,2 T_g$. Essas observações iniciais provocaram um grande interesse na relação entre a MCT e líquidos super resfriados reais o que levou a uma grande intensificação em seu estudo. Existem descontinuidades muito similares em temperaturas mais altas do que a temperatura de transição vítrea, e nessas ocasiões a MCT aparenta possuir a maior relevância em líquidos super resfriados. Para que se possua um entendimento desse fenômeno é necessário primeiro que a função de correlação densidade-densidade seja descrita. Uma demonstração detalhada da dedução dessa equação de movimento foi publicada por Reichman ⁵¹, e será resumida a seguir.

A função de correlação densidade-densidade, $F(\bar{q}, t)$, para um líquido simples uma função de autocorrelação é definida pela equação (3.9).

$$F(\bar{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \delta \rho(\bar{q}, t) \delta \rho(\bar{q}, 0) \rangle \quad (3.9)$$

na qual N é o número de partículas, e $\rho(\bar{q}, t) = \sum_{j=1}^N \exp(i\bar{q} \cdot \bar{r}_j(t))$, sendo $\bar{r}_j(t)$ a posição de cada partícula. A função de auto-correlação de densidade está relacionada a dinâmica do sistema por suas equações de movimento. Para um sistema isotrópico isso é dado pela equação a seguir (3.10):

$$\ddot{F}(q, t) + \Omega^2(q)F(q, t) + \int [M^0(q, t - t') + \Omega^2(q)m(q, t - t')] \dot{F}(q, t') dt' = 0 \quad (3.10)$$

na qual $\Omega(q)$ pode ser definido como o termo de freqüência dependente do fator de estrutura de maneira que $\Omega^2(q) = q^2 k_B T / (mS(q))$. $M^0(q, t)$ e $m(q, t)$ são as funções memória que servem para modelar a correlação da dinâmica.

Na MCT ideal todos esses termos são utilizados em uma forma simplificada. $M^0(q, t)$ é aproximado como uma função delta e $m(q, t)$ como um polinômio de baixa ordem dentro de $F(q, t)$, usualmente segunda ordem. Essas substituições são chamadas de aproximações de acoplamento de modos e resultam em uma equação que deveria, ao menos qualitativamente,

descrever a movimentação de uma molécula dentro da gaiola bem como a subsequente movimentação e quebra dessa gaiola em períodos de tempo maiores. Ajustes de curva quantitativos para sistemas reais são de grande complexo pois as aproximações utilizadas retiram as correspondências com o domínio microscópico.

Para a obtenção de uma solução analítica para as equações de movimento (que originalmente demonstram-se complexas demais e necessitam de soluções numéricas) uma nova suposição deve ser feita. Tem-se o fator de estrutura, $S(q)$ aproximado como mais uma função delta em q_0 . À partir da equação 3.11

$$\ddot{\Phi}(t) + \Omega^2 \Phi(t) + \dot{\Phi}(t) + \Omega^2 \int m[\Phi(t - t')] \dot{\Phi}(t') dt' = 0 \quad (3.11)$$

A solução para esse tipo de equação é chamado modelo esquemático. A função $m[\Phi]$ é escolhida para replicar a forma da teoria completa. Essa não é uma escolha simples, mas torna-se possível de resolver se for adotado um sistema modelo simples (como por exemplo esferas rígidas) para o qual a MCT completa possa ser resolvida. À partir desses resultados é possível se obter uma forma muito mais simples para a função $m[\Phi]$ que funcione para sistemas mais complexos.

Quando a dinâmica de líquidos formadores de vidro é medida acima da temperatura de transição vítrea dois tipos de relaxação são usualmente observados, chamados de relaxação α e β . Existe ainda um terceiro regime de relaxação chamado de decaimento microscópico, mas que ocorre em tempos muito curtos (< 1 ps), sua medição é muito difícil e geralmente o mesmo não corresponde às previsões realizadas pela MCT. A relaxação β é relativamente rápida e quase independente da temperatura enquanto a relaxação α é muito mais lenta e altamente dependente da temperatura, apresentando um comportamento hidrodinâmico. Quando o processo de relaxação está se concluindo, pode existir uma pausa, após a qual a própria gaiola começa a mudar de forma. Essa mudança de forma da gaiola, também conhecida como relaxação estrutural é responsável pela relaxação α . A MCT realiza diversas

previsões sobre esses dois domínios que serão mencionadas à seguir. (As deduções dessas previsões podem encontradas na referência⁵²)

Para a relaxação β procura-se por uma função dependente do tempo e temperatura, $G(t)$, que é usada para a descrição do correlador β , de maneira que $\Phi_\beta(t) = f_q^c - h_q G(t)$. A MCT prevê a existência de duas leis de potência que são relacionadas entre si por uma escala de tempo t_σ . A forma funcional de parte do decaimento β possui a forma de uma lei de potência descrita pela equação (3.12).

$$\Phi(t) = f_q^c + h_q |\sigma|^{1/2} (t/t_\sigma)^{-a} \quad (3.12)$$

Nesse caso, $G(t) = |\sigma|^{1/2} (t/t_\sigma)^{-a}$. A primeira lei de potência, denominada decaimento crítico descreve o decaimento inicial de uma molécula dentro de sua gaiola. f_q^c é chamado de fator crítico Debye-Waller e é também conhecido como o parâmetro de não ergodicidade; h_q é a amplitude crítica, a qual é dependente de temperatura e também da observável experimental sendo medida; σ é a temperatura reduzida definida como $\sigma = (T_c - T)/T_c$; t_σ é o tempo de escala que separa as duas leis de potência definido como $t_\sigma = t_0 |\sigma|^{-1/2a}$. Aqui t_0 é a constante de tempo microscópica ajustada aos dados, e a é a mesma equação representada na equação 3.12 com a condição de que $0 \leq a \leq 0,395$. Nessa forma aproximada da teoria a função decai até f_q^c e permanece nesse patamar por um curto período.

A seguir, a segunda lei de potência termina o decaimento e possui a seguinte forma: (equação (3.13))

$$\Phi(t) = f_q^c - h_q |\sigma|^{-1/2} B(t/t_\sigma)^b, \quad B > 0 \quad (3.13)$$

Essa segunda lei de potência é conhecida como lei de potência de Von Schweidler. A parte final da relaxação β e descreve a transição dos movimentos individuais das moléculas dentro da gaiola para o início da relaxação estrutural e subsequente quebra da gaiola. Na equação b é uma constante que deve se encontrar dentro do intervalo $0 \leq b \leq 1$. Ela é

relacionada a constante a através de um parâmetro expoente λ pela função gama representada na equação (3.14) abaixo:

$$\lambda = \frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-2a)} = \frac{\Gamma^2(1+b)}{\Gamma(1+2b)} \quad (3.14)$$

λ , e portanto a e b , são geralmente independentes da temperatura para cada líquido formador de vidro. Devido a essa relação, se qualquer um dos três componentes puder ser determinado, os outros dois podem ser calculados. Em particular, em sistemas reais, a lei de potência crítica usualmente ocorre em tempos inferiores a dois picossegundos. Nessa faixa temporal diversos outros efeitos podem aparecer nos dados obtidos no experimento OHD-OKE, e a lei de potências se torna obscura e difícil de se determinar por meio do ajuste de curva. Se a lei de potência de von Schweidler for medida corretamente, a outra lei de potência pode ser determinada.

A porção intermediária entre as duas leis de potência foi prevista como um patamar durante o período anterior a relaxação estrutural, contudo não se observa esse patamar na prática. Ao invés disso, observa-se a presença constante de um decaimento mais complexo. Apesar de uma função de correlação temporal estar sendo discutida ⁴⁵, a maioria dos trabalhos prévios realizados medindo-se propriedades de líquidos super-resfriados foi realizada com a utilização de métodos que observam o domínio da frequência como, por exemplo, espalhamento de luz, constantes dielétricas etc. A informação obtida através dessas medidas no domínio da frequência é a mesma contida nos experimentos descritos neste trabalho. Por exemplo, no espalhamento de luz, a susceptibilidade dinâmica $\ddot{\chi}(\omega)$ pode ser diretamente medida. O sinal proveniente de experimentos OHD-OKE é relacionado a susceptibilidade dinâmica da seguinte maneira (equação (3.15)):

$$\chi''(\omega) \propto \text{Im} FT\{S(t)\} \quad (3.15)$$

Teoricamente, calculando a transformada de Fourier inversa dos dados de susceptibilidade no domínio da frequência, é possível se extrair o decaimento temporal da função de correlação. Cada experimento possui certos tipos de medida nas quais o mesmo produz melhores resultados, e as medidas temporais mostram-se mais adequadas para a medição detalhada da porção do decaimento referente as leis de potência. A porção do decaimento referente as leis de potência, quando obtidas através de medições no domínio da frequência, são ajustadas em seu mínimo à seguinte função representada na equação (3.16):

$$\chi''(\omega) = \chi_{mm} = \frac{b(\omega/\omega_{mm})^a + a(\omega/\omega_{mm})^{-b}}{a+b} \quad (3.16)$$

Os detalhes sobre a região intermediária da função de correlação podem ser encontrados entre as duas leis de potência no espectro de frequências, essa função não é comumente usada para ser ajustada entre as duas; o que se faz na realidade é ajustar a curva para em cada lado separadamente para se obter os expoentes a e b. Qualquer entendimento real sobre essa região intermediária é então, perdido tornando-se muito difícil a extração de dados dessa maneira.

No caso de experimentos temporais, em contraste, especialmente em temperaturas mais baixas, próximas de T_c , uma terceira lei de potências pode claramente ser observada. Essa região pode ser descrita pela equação (3.17).

$$\Phi_{int}(t) = f_q^c \left(2 - \left(\frac{t}{t_\xi} \right) \right)^\xi \quad (3.17)$$

na qual, f_q^c é o fator crítico de Debye-Waller, t_ξ é o tempo de reajuste, e ξ é o expoente dependente de temperatura. Apesar dessa lei de potência não ser prevista ou usada na MCT, ela pode ser extremamente útil para a compreensão da natureza do decaimento.

A porção intermediária do decaimento pode ser descrita corretamente pela MCT quando é realizada uma expansão completa das Equações 3.12 e 3.13. Anteriormente foi

apenas considerado o termo inicial dessas expansões. As equações completas descritas por Götze⁵³ são apresentadas abaixo: (Equação (3.18))

$$\Phi(t) = f_q^c + h_q |\sigma|^{1/2} \left[(t/t_\sigma)^{-a} + A_1(t/t_\sigma)^a + A_2(t/t_\sigma)^{3a} + A_3(t/t_\sigma)^{5a} + \dots \right] \quad (3.18)$$

quando $t_0 \leq t \leq t_\sigma$, e pela equação (3.19).

$$\Phi(t) = f_q^c + h_q |\sigma|^{1/2} \left[-B(t/t_\sigma)^b + (B_1/B)(t/t_\sigma)^{-b} + \dots \right] \quad (3.19)$$

no intervalo $t_\sigma \leq t \leq t_\alpha$. Os termos A_n e B_n não são ajustáveis mas são fixos para qualquer valor de λ . Eles foram obtidos através da integração numérica das equações de movimento (Equação 3.10). Essa equação descontínua é chamada de curva mestra do correlador β e não parece demonstrar descontinuidade em t_σ , mas esse não é realmente o caso. O valor absoluto da inclinação das duas equações com os valores finais de A_n e B_n em t_σ são menos de 1%. Quando o desenho total da curva mestra é observado torna-se muito difícil a determinação do exato local onde se encontra a descontinuidade e, para os propósitos dessa discussão, será tratada como uma única função descontínua, $\Phi_\beta(t)$. Nesse caso a definição de $G(t)$ permanece similar. Apesar dessa função ser nomeada usualmente curva mestra β pode existir alguma confusão, rigorosamente, a lei de potência de von Schweidler descreve o começo da relaxação estrutural, ou relaxação α . Isso simplesmente mostra que é extremamente difícil a separação total do comportamento desses modos de relaxação devido a sua tendência de se misturar. De uma maneira geral, essa representação possui diversas vantagens, já que a dependência de temperatura na equação aparece apenas na amplitude como parte de t_σ . Além disso os parâmetros a e b se tornam mais simples de medir devido a região estendida na qual a curva mestra é válida. Em contraste, quando apenas se analisa apenas o parâmetro b (com a equação 3.13), é necessária a escolha de um intervalo de tempo bastante limitado no eixo x da variável medida no experimento para que seja possível o ajuste de curva da lei de potência.

Nesse caso, se o intervalo for largo demais a interferência dos outros decaimentos gera distorções no valor obtido.

A MCT também possui previsões sobre os parâmetros de escala; t_σ e c_σ que são relacionados as amplitudes da relaxação β , possuem uma relação linear com a temperatura. Isto é, $t_\sigma^{-2a} \propto c_\sigma^2 \propto (T - T_c)$. Se algum desses valores fosse representado graficamente contra a temperatura em um chamado diagrama de retificação, ambos deveriam ser descritos por uma linha reta interceptando o eixo x na temperatura crítica. A capacidade de se prever a T_c (que pode ter sua qualidade verificada através da comparação com a T_g obtida experimentalmente) pode, portanto, ser usada para a observação da concordância do dado experimental com a MCT.

Próximo ao fim da lei de potência de von Schweidler, a relaxação α começa a ser observável já que as gaiolas ao redor das moléculas começam a se quebrar. A MCT prevê que esse decaimento deve apresentar um perfil quase exponencial. Usualmente a função de correlação referente a relaxação α pode ser ajustada como uma função exponencial alongada, apresentada na equação (3.20).

$$\Phi_\alpha(t) \propto e^{-(t/t_\alpha)^\beta} \quad (3.20)$$

no experimento OHD-OKE os dados deverão ser ajustados para a derivada disso, o que resultará na equação (3.21)

$$\frac{\partial \Phi_\alpha(t)}{\partial t} \propto -\frac{\beta}{t_\alpha} \left(\frac{t}{t_\alpha} \right)^{\beta-1} e^{-(t/t_\alpha)^\beta} \quad (3.21)$$

É importante ressaltar que o β é a notação convencional para o expoente alongado, não possuindo relação alguma com a relaxação β .

Na realidade, é somente mandatório pela MCT que a função de decaimento alfa possua uma grande assimetria temporal, e que possua a propriedade de superposição tempo-temperatura. Isso significa que em diferentes temperaturas, o eixo temporal do decaimento

pode ser colocado na mesma escala de maneira que as funções utilizadas para o ajuste mantenham sua sobreposição com os dados em toda a faixa temporal. Essencialmente isso significa que o formato da relaxação permanece imutável. Para que a equação 3.20 seja aplicável o valor de β deve ser constante para todas as temperaturas, mas esse não é o caso na realidade, a função proposta para o uso, similar a equação 3.21, será (Equação (3.22))

$$\frac{\partial \Phi_{\alpha}(t)}{\partial t} \propto t^p e^{-(t/t_{\alpha})} \quad (3.22)$$

Essa equação é bastante similar à exponencial alongada mas possui uma forma mais simples. A integral da mesma, e portanto a função de correlação orientacional é relacionada a seguinte função gama incompleta (Equação (3.23))

$$\gamma(p+1, t/\tau_{\alpha}) = \quad (3.23)$$

que é normalizada através do seguinte procedimento. A função de correlação total é escrita da seguinte maneira

$$\Phi_{\alpha}(t) = 1 - C_{\alpha} \gamma(p+1, t/\tau_{\alpha}) \quad (3.24)$$

sendo que C_{α} é a constante de normalização determinada pelas condições de contorno $\Phi_{\alpha}(t) \rightarrow 0$ quando $t \rightarrow \infty$ e $\Phi_{\alpha}(t) = 1$ em $t = 0$.

Essa função (3.22) possui por fim a forma correta para uma função de correlação temporal e foi demonstrado por meio de soluções numéricas e analíticas, através de expansões em séries, manter a sobreposição com os dados ao longo do eixo temporal. Essa função possui mais uma vantagem: se o expoente p na lei de potência possui alguma similaridade com o expoente b da lei de potência de von Schweidler na relaxação β é possível que essa descrição esteja ainda mais próxima de resultar numa curva mestra capaz de descrever o decaimento completo.

A MCT também ainda possui previsões sobre a dependência do tempo de relaxação α com a temperatura crítica. Se γ for definido como $\gamma = (1/2a) + (1/2b)$, então $\tau_{\alpha} \propto |\sigma|^{-\gamma}$. Outro

diagrama de retificação pode ser construindo representando-se graficamente $\tau_a^{-1/2}$ versus T . Novamente o resultado deveria ser uma linha reta interceptando o eixo x na temperatura crítica; fornecendo novamente um excelente teste de qualidade da MCT e ainda por cima mais uma conexão entre os regimes α e β .

Apesar dos resultados do experimento OHD-OKE serem comparados com as previsões realizadas através do uso da MCT uma pergunta ainda permanece: Por que deveríamos comparar uma teoria criada para descrever funções de correlação de densidade com uma técnica experimental que mede correlações orientacionais? Outra grande preocupação é o fato de que o modelo pode apenas ser completamente resolvido para sistemas simples como esferas rígidas. Uma possível resposta pode estar na função de correlação translacional-rotacional. Como observa-se um líquido denso onde existem diversas interações é razoável considerar que mudanças que afetem a densidade, e portanto a translação das moléculas, também afetariam a reorientação e rotação das mesmas. Existe precedente para esse tipo de acoplamento em diversos tipos de observáveis que não são funções de correlação de densidade, como por exemplo espectroscopia de perda dielétrica ⁵⁴, espalhamento de luz dinâmico ^{55,56}, espalhamento Raman ⁵⁷ e outros. Todos esses sistemas mostram diferentes acoplamentos com a densidade, e ainda assim mostram excelente concordância com a MCT. Além disso, embora a maioria dos sistemas sejam muito mais complexos que esferas rígidas, efeitos gaiola em moléculas reais reagem qualitativamente de maneira muito similar à simulação. Por final, a utilização de uma curva mestra, e o modelo esquemático MCT para a descrição do espectro OHD-OKE será demonstrada na seção 4.3.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação do número de coordenação do Li^+ em misturas de LiTf_2N e líquidos iônicos contendo o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$

Nesta etapa do trabalho os procedimentos descritos na seção 3.3.1 foram aplicados ao estudo do efeito da adição de lítio em diferentes líquidos iônicos, a fim de observar o efeito da mudança do cátion orgânico do IL nas estruturas dos agregados formados. Para tanto, o sal adicionado possui em todos os casos o mesmo contra íon do IL.

Figura 19 - A. Espectros Raman das misturas do IL [eOmIm][Tf_2N] com LiTf_2N em diferentes concentrações - $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0$ (preto), 0,24 (azul) e 0,38 (vermelho). B. mostra a região demarcada em A para facilitar a visualização; são demonstrados sobrepostos os espectros para as concentrações entre $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0$ e 0,38. O aumento da intensidade na banda de frequência mais alta segue o aumento da concentração.

O primeiro líquido iônico estudado foi o bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-etóxi-etil-3-metilimidazólio, para concentrações de LiTf_2N variando entre $\chi = 0$ e 0,38. A figura 19.A acima mostra os espectros vibracionais obtidos para três diferentes concentrações. As alterações observadas nos espectros foram consistentes com a literatura, sendo o efeito

mais pronunciado encontrado na banda presente em 740 cm^{-1} , comumente atribuída ao modo vibracional de contração e relaxação do ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ como um todo. A figura 19.B mostra a grande variação observada na intensidade do pico, bem como o aparecimento de uma nova banda em $\sim 747\text{ cm}^{-1}$, evidenciando então a formação de um novo ambiente presente para os ânions; efeito atribuído regularmente a formação de agregados entre o ânion e os cátions lítio adicionados ao sistema.

As bandas foram analisadas por meio de um ajuste de curva considerando-se dois picos com caráter amalgamado Gaussiano e Lorentziano (a escolha do perfil das bandas foi largamente estudada^{48,58} e o perfil amalgamado mostra-se o ideal para a obtenção do melhor ajuste). Os resultados obtidos para as áreas integradas dos picos nos sistemas, com diferentes concentrações de sal, foram então comparadas utilizando as equações 3.1 e 3.8 para a obtenção da porcentagem dos ânions livres e pertencentes a agregados presentes na amostra. Os resultados podem ser observados na tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Resultados do ajuste de curvas, utilizando-se dois picos, com caráter gaussianos e lorentzianos, para o IL $[\text{eOemIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ em função da concentração de LiTf_2N

Amostra $\chi(\text{LiTf}_2\text{N})$	% Área do Pico	
	741 cm^{-1}	747 cm^{-1}
0	100,00	0,00
0,06	88,44	11,56
0,12	84,38	15,62
0,24	63,47	36,53
0,38	44,04	55,96

Os dados encontrados para a porcentagem de ânions presentes em agregados foram submetidos a um ajuste linear de maneira a se obter o número de coordenação médio dos cátions lítio (n) de acordo com a equação 3.8. O valor obtido $n = 1,48$ apresenta divergência em relação aos resultados publicados para outras líquidos iônicos imidazólicos (possuindo os

cátions [bmIm]⁺, [emIm]⁺ e [bmmIm]⁺) para os quais encontra-se um valor de $n \sim 2$ (para concentrações de sal menores que $\chi = 0,20$). Essa divergência é um indicio de que a adição do grupo funcional éter à cadeia lateral do anél imidazólio gera novas interações capazes de reduzir a formação de agregados nas misturas. O valor obtido para a coordenação mostra uma variação linear dentro do erro experimental, não apresentando o desvio de idealidade observado em trabalhos anteriores para concentrações mais altas de LiTf₂N. O valor obtido dá indícios de que o lítio em solução tem mais dificuldade para formar os agregados. Esse fato poderia ser evidenciado com a realização de medidas de coeficientes de transporte para o lítio em diversas concentrações para esse sistema e comparação com os valores anteriormente obtidos para o bmImTf₂N³³.

A seguir, o mesmo procedimento foi realizado para o líquido iônico bis (trifluorometanosulfonil)imideto de 1-etóxi-etil-3-metilimidazólio e os espectros obtidos podem ser observados na figura 20 abaixo.

Figura 20 - A. Espectros Raman das misturas do IL [eOemMor][Tf₂N] com LiTf₂N em diferentes concentrações - $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0$ (preto), 0,24 (azul) e 0,38 (vermelho). B. mostra a região demarcada em A para facilitar a visualização; são demonstrados sobrepostos os espectros para as concentrações entre $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0$ e 0,38. O aumento da intensidade na banda de frequência mais alta segue o aumento da concentração.

De maneira similar ao líquido estudado anteriormente, o efeito mais visível da concentração pode ser encontrado na banda referente à contração do ânion. Os ajustes de curva foram realizados utilizando os mesmos parâmetros anteriores e a quantidade de ânions livres e pertencentes a agregados pode ser observada na tabela 4 abaixo.

Tabela 4 - Resultados do ajuste de curvas, utilizando-se dois picos gaussianos, para o IL [eOemMor][Tf₂N] em função da concentração de LiTf₂N

Amostra $\chi(\text{LiTf}_2\text{N})$	% Área do Pico	
	741 cm ⁻¹	745 cm ⁻¹
0	100	0
0,06	92,93	7,07
0,12	80,06	19,94
0,24	62,6	37,4
0,38	43,78	56,22

Os valores encontrados para a concentração de ânions em agregados foram novamente ajustados para a equação 3.8 e o número de coordenação obtido foi $n = 1,51$. O valor encontrado diverge novamente em relação aos líquidos previamente estudados e proporciona mais evidências de que a inserção de grupos funcionais no lugar dos carbonos presentes na molécula gera interações mais fortes capazes de dificultar a formação de agregados. É importante notar que a formação de estruturas ainda é substancial e causa um grande aumento nas viscosidades e, portanto, redução das propriedades de transporte da mesma maneira que nos líquidos iônicos previamente estudados^{33,48,58,59}. Os resultados obtidos para os dois líquidos iônicos estudados nesta etapa do trabalho se encontram representados no diagrama à seguir (figura 21). Evidências da influência da utilização de diferentes cátions podem ser encontradas à partir da análise do mesmo.

Figura 21 - Representação gráfica da porcentagem dos ânions presentes nos agregados em função da concentração de LiTf_2N para os dois ILs estudados quando o ajuste de curva é realizado para dois picos. A inclinação da reta descrita pelos pontos deve fornecer o número de coordenação médio do Li^+ . Os valores obtidos para o IL $[\text{eOemMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ são representados por ■ e o $[\text{eOemIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ por ○. A reta diagonal representa a tendência no caso ideal $n = 2$, e as linhas tracejadas representam os casos limite $n = 1$ e 3.

É interessante notar que apesar dos líquidos iônicos utilizados possuírem cátions com estruturas bastante diferentes, o número de coordenação médio do lítio e sua variação com a concentração do sal de lítio se mostram basicamente os mesmos. Apesar dos dados apresentados por Lassègues ⁴⁸ para diferentes líquidos imidazólicos também revelarem o comportamento independente do número de coordenação em relação à variação do cátion orgânico utilizado, o mesmo tipo de efeito para cátions de estruturas tão diferentes não é trivial.

Uma explicação que pode ser encontrada é o fato de que o fator comum entre ambos os IL utilizados é a substituição da cadeia hidrofóbica presente nos cátions estudados por

Lassègues pelo grupo éter. É possível que a não existência de domínios hidrofóbicos no meio tenha um impacto maior na nano-estruturação do líquido do que a variação do anel.

Outra explicação plausível para o efeito observado é proveniente da observação do conjunto de bandas Raman estudado com maior resolução e seus ajustes de curva. A figura 22 abaixo mostra que a qualidade do ajuste de curvas para a mistura do [eOemMor][Tf₂N] / LiTf₂N deixa a desejar. Uma certa assimetria da banda em 740 cm⁻¹ é observada e parece ser o motivo. Quando resoluções espectrais maiores são utilizadas é possível a observação de um pequeno ombro aparecendo nessa banda, o que dá indícios da existência de mais um ambiente presente no sistema, que não estava sendo levado em consideração. A natureza das bandas observadas possui uma discussão bastante documentada, e recentemente, à partir da realização de cálculos quânticos foi gerada a hipótese de que na realidade a banda referente ao ânion livre deveria ser interpretada como a convolução de dois picos referentes à diferentes conformações do [Tf₂N]^{-48,59}. Foi então decidido tomar-se uma diferente rota para o ajuste de curvas, aumentando o número de gaussianas utilizadas para o ajuste de curvas para três.

Figura 22 - Ajuste de curvas realizado para a mistura do líquido [eOemMor][Tf₂N] com o sal LiTf₂N para a fração molar $\chi = 0,24$ utilizando-se dois picos. A curva experimental se encontra em preto, as curvas verdes representam os picos obtidos através do ajuste de curva, e a resultante calculada em vermelho.

Os resultados obtidos para o ajuste de três picos mostram uma correlação maior entre a curva total calculada e a curva experimental, o que se mostra como um indício da necessidade

de se alterar o procedimento descrito na seção 3.3.1 para se levar em consideração a existência de confômeros do ânion no sistema. Os resultados obtidos para o [eOemMor][Tf₂N] se encontram na tabela 5 abaixo. A análise através da equação 3.8 ainda é a mesma, já que se adotou a hipótese de que as duas bandas de menor frequência são referentes aos confômeros do ânion livre. O resultado para o ajuste linear da porcentagem de ânions presentes em agregados nos fornece um novo número de coordenação médio $n = 1,39$.

Tabela 5 - Resultados do ajuste de curvas, utilizando-se três picos gaussianos, para o IL [eOemMor][Tf₂N] em função da concentração de LiTf₂N

Amostra $\chi(\text{LiTf}_2\text{N})$	% Área do Pico		
	741 cm ⁻¹	744 cm ⁻¹	747 cm ⁻¹
0	100	0	0
0,06	84,445	8,12	7,44
0,12	69,00	13,31	17,69
0,24	44,78	21,87	33,35
0,38	26,39	22,95	50,65

Antes de uma nova comparação entre os números de coordenação obtidos para ambos os líquidos iônicos é necessário determinar se a comparação dos dados utilizando as diferentes metodologias de ajuste de curva é o melhor caminho. Embora o efeito de redução de qualidade e o aparecimento de ombros não tenham sido observados para o [eOemIm][Tf₂N], foi realizada uma comparação de seu pico calculado para a frequência de 740 cm⁻¹ com ambos os picos em 741 e 744 cm⁻¹ obtidos para os confômeros de ânions livres do [eOemMor][Tf₂N]. Foi possível notar, através dessa comparação, que ambos os picos obtidos para o [eOemMor][Tf₂N] são facilmente englobados pelo pico dos ânions livres do [eOemIm][Tf₂N].

Dessa maneira optou-se por uma nova realização do ajuste de curva considerando-se a existência dos picos dos dois confômeros do ânion livre para as misturas [eOemIm][Tf₂N] /

LiTf₂N, resultando no dados demonstrados na tabela 6 abaixo. O número de coordenação médio do Li⁺ foi novamente calculado, levando-se em consideração apenas o pico em 747 cm⁻¹, resultando em um valor de $n = 1,19$.

Tabela 6 - Resultados do ajuste de curvas, utilizando-se três picos gaussianos, para o IL [eOemIm][Tf₂N] em função da concentração de LiTf₂N

Amostra $\chi(\text{LiTf}_2\text{N})$	% Área do Pico		
	741 cm ⁻¹	745 cm ⁻¹	747 cm ⁻¹
0	100	0	0
0,06	86.8	6.67	6.53
0,12	81.51	8.74	9.75
0,24	57.64	13.22	29.14
0,38	31.38	22.06	46.55

Os resultados foram comparados novamente em um gráfico da porcentagem de ânions em agregados e podem ser observados na figura 23. Nesse caso, encontram-se valores diferentes, evidenciando um efeito existente na alteração do anel do cátion orgânico. Para ambos os líquidos iônicos estudados, o valor de n encontrado mostra-se bastante inferior aos apresentados para misturas de ILs imidazólicos e LiTf₂N⁴⁸. No caso dos líquidos imidazólicos, uma mudança na inclinação da reta referente ao número de coordenação médio do lítio pode ser observada para frações molares de Li⁺ maiores de 0,2; foi observada uma mudança na inclinação tornando-a mais próxima de $n = 1$. Essa mudança pode ser explicada pela suposição de que provavelmente para concentrações mais baixas de sal são formadas estruturas do tipo [Li(Tf₂N)₂]⁻ mas que após uma certa faixa de concentração há a formação de agregados do tipo [Li_n(Tf₂N)_m]^{n-m}. Ainda assim, alguns trabalhos realizados com simulações de dinâmica molecular apontam a existência da formação de estruturas nas quais o lítio se encontra interagindo com 3, ou até 4 ânions para concentrações mais altas de sal através de ligações monodentadas³⁴.

Figura 23 - Representação gráfica da porcentagem dos ânions presentes nos agregados em função da concentração de LiTf_2N para os dois ILs estudados quando o ajuste de curva é realizado para três picos. A inclinação da reta descrita pelos pontos deve fornecer o número de coordenação médio do Li^+ . Os valores obtidos para o IL [eOemMor][Tf₂N] são representados por ■ e o [eOemIm][Tf₂N] por ○. A reta diagonal representa a tendência no caso ideal $n = 2$, e as linhas tracejadas representam os casos limite $n = 1$ e 3.

Os resultados obtidos para os sistemas [eOemIm][Tf₂N] / LiTf_2N e [eOemMor][Tf₂N] / LiTf_2N , demonstram então a possível existência de efeitos estruturais mais complexos mesmo em concentrações mais baixas de LiTf_2N . Da mesma maneira, é possível que o número de coordenação inferior ao obtido para líquidos imidazólicos presente nas misturas estudadas seja um indício de que há uma redução na formação de agregados. Como o número de coordenação médio apenas nos fornece informações estruturais sobre as amostras, a utilização de estudos dinâmicos, comparados com informações sobre a variação de viscosidade, pode auxiliar na elucidação da verdadeira natureza das mudanças estruturais causadas pela adição de lítio ao sistema.

4.2 Observação do efeito da absorção de água no espectro Raman de misturas IL/LiTf₂N

A tentativa de reprodução de dados para as amostras com diferentes concentrações de LiTf₂N em [eOemIm][Tf₂N] guardadas fora de um dessecador por duas semanas, mesmo que seladas antes de serem retiradas da *glove box* onde foram preparadas, revelou severas alterações na região do espectro Raman referente a banda dos ânions livres e na banda dos ânions presentes em agregados. A figura 24 abaixo mostra os resultados obtidos para as mesmas amostras representadas na figura 19.B da seção anterior. A hipótese da absorção de água foi testada através da exposição da amostra ao vácuo. Notou-se que após um período de 4 dias, sujeita à pressões de 10⁻⁶ atm, a amostra tem seu espectro revertido ao formato original, corroborando a hipótese de infiltração de pequenas quantidades de água.

Figura 24 - Perfil de alteração das bandas referentes ao ânion do IL [eOemIm][Tf₂N] em diferentes concentrações de sal de lítio para as amostras de [eOemIm][Tf₂N] possivelmente contaminadas com água. As curvas representadas possuem concentrações de LiTf₂N variando entre $\chi = 0$ e 0.2, sendo que a posição do pico observado indica um deslocamento para a direita com o aumento da concentração.

É possível notar, pela observação da figura, o desaparecimento quase total do pico referente à formação de agregados para as misturas de concentração mais baixa, bem como a formação de um novo e intenso pico na região de $\sim 744 \text{ cm}^{-1}$. Foi realizado para esse caso o mesmo ajuste de curvas para 3 picos que utilizado para as misturas estudadas na seção anterior. Os resultados do ajuste de curva podem ser observados na tabela 7.

Tabela 7 - Resultados do ajuste de curvas, utilizando-se três picos, com caráter gaussianos e lorentzianos, para a amostra contaminada do IL [eOemIm][Tf₂N] em função da concentração de LiTf₂N

Amostra $\chi(\text{LiTf}_2\text{N})$	% Área do Pico		
	741 cm^{-1}	744 cm^{-1}	747 cm^{-1}
0	100	0	0
0,06	90,67	7,65	1,68
0,12	89,40	7,38	3,22
0,24	61,97	25,74	12,29
0,38	39,50	37,70	22,80

Comparando-se a quantidade de ânions livres para as misturas do tipo [eOemIm][Tf₂N] / LiTf₂N com e sem a presença de água é revelado que a adição de uma pequena quantidade de água é capaz de "liberar" os ânions contidos em agregados na mistura seca. Na figura 25 pode-se notar o grande aumento na quantidade de ânions livres para todas as concentrações e sal de lítio. A idéia de que a água é capaz de formar interações mais fortes com os íons presentes em solução é razoável devido a resultados apresentados em trabalhos anteriores ³⁸ nos quais a variação do conjunto de bandas referente aos ânions livres e presentes em agregados foi observada em diversas temperaturas. A construção de um diagrama do tipo Arrhenius forneceu um valor aproximado para a entalpia de formação dos agregados igual a $\Delta H = 1,2 \pm 0,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sendo então demonstrado que a interação entre o

lítio e o $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ é bastante fraca e passível de ser quebrada pela adição de outros compostos ao meio.

Figura 25 - Representação gráfica da porcentagem dos ânions livres no sistema para diferentes concentrações de lítio em dois conjuntos de amostras do IL $[\text{eOemIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Os valores obtidos para a amostra contaminada são representados por ■ e os obtidos para a amostra pura são representadas por ○.

Um fato intrigante encontrado como resultado da absorção de água é o aumento da intensidade relativa da banda intermediária presente em 744 cm^{-1} nesses sistemas. Observando-se a figura 24 é possível notar que para a mistura de fração molar $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,38$ o espectro é dominado pela banda intermediária. Se a hipótese mencionada na seção anterior sobre a existência dos confôrmeros diferentes para o ânion livre for adotada, pode-se inferir que para as misturas de maior concentração de $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, ao invés da reversão para uma estrutura próxima do IL puro, a nano-estruturação presente ganha um novo caráter no qual é muito mais provável a existência da forma cisóide do ânion.

Testes quantitativos para a determinação da quantidade de água necessária para promover a quebra dos agregados mostram-se extremamente difíceis de serem realizados

devido a dois fatores principais: primeiramente as amostras apresentam elevado caráter higroscópico, gerando um alto grau de incerteza em técnicas de determinação de água como a titulação Karl Fischer; em segundo lugar observa-se que uma quantidade muito pequena de água já é capaz de causar o desaparecimento completo da banda em 747 cm^{-1} . Foi então realizado um teste qualitativo, no qual uma amostra de $[\text{eOemIm}][\text{Tf}_2\text{N}] / \text{LiTf}_2\text{N}$ com fração molar $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,24$ foi exposta à atmosfera por intervalos de tempo determinados. Os espectros Raman obtidos demonstram que num ambiente de umidade controlada (umidade relativa $\sim 52\%$) foi absorvida água o suficiente para o desaparecimento da banda referente aos agregados com 4 minutos de exposição da mostra. É importante ressaltar que mesmo para um curto intervalo de tempo (primeiros 30 segundos) a relação de intensidades entre as bandas em 740 e 747 cm^{-1} sofreu uma larga alteração. Esses resultados qualitativos indicam que uma pequena quantidade de água é capaz de alterar drasticamente as propriedades da mistura, provavelmente tornando tais propriedades propícias ao uso em baterias de íons lítio devido a liberação dos cátions no agregado. Um empecilho para a adoção da água no sistema se deve a sua instabilidade eletroquímica no intervalo de voltagem com o qual pilhas de íons lítio trabalham. Dessa maneira sua adição resultaria em um processo de eletrólise e a perda de corrente. Ainda assim, o resultado apresentado tem grande relevância, considerando-se que abre a possibilidade do estudo de moléculas com estruturas semelhantes a da água, como SO_2 ou CO_2 , mais eletroquimicamente estáveis, que podem possuir um efeito similar nos agregados mesmo em menor intensidade.

4.3. Estudo Dinâmicos de misturas do tipo [bmIm][Tf₂N] / LiTf₂N por OHD-OKE

4.3.1. Dependência da Temperatura na Dinâmica do Líquido Puro

A possibilidade da aplicação das técnicas descritas na seção 3.3.3 em misturas do IL bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-butil-3metilimidazólio ([bmIm][Tf₂N]) com o sal bis(trifluorometanosulfonil)imideto de lítio foi primeiramente testada por meio da obtenção do espectro OHD-OKE dependente da temperatura para o líquido iônico puro com o objetivo de determinar se suas propriedades dinâmicas são condizentes com os resultados anteriormente obtidos para outras classes de líquidos (cristais líquidos, líquidos moleculares e outros líquidos iônicos)⁶⁰⁻⁶⁵.

Figura 26 - Espectros OHD-OKE para o [bmIm][Tf₂N] em diferentes temperaturas (preto). Os espectros foram deslocados no eixo y de maneira a facilitar sua visualização. Os resultados do ajuste de curva são mostrados em vermelho. As linhas abaixo do espectro em 257 K são um auxílio visual para que o leitor possa observar os diferentes regimes de relaxação.

Os resultados obtidos podem ser observados na figura 26 e foram determinados para temperaturas variando de 316 K a 257 K. Para períodos de tempo inferiores a 500 fs o sinal encontra-se dominado pela resposta eletrônica da amostra. Além disso, a grande largura de banda do pulso de laser resulta no espalhamento Raman estimulado dos modos vibracionais intermoleculares de baixa frequência. O sinal desses modos vibracionais obscurece as informações dinâmicas para esse líquido em tempos inferiores a ~2ps e previne a obtenção de informações sobre o primeiro regime de reorientação do decaimento β .

Inicialmente os espectros OHD-OKE foram analisados utilizando-se a teoria MCT ideal. Na seção 3.3.3 foram demonstradas equações capazes de descrever separadamente as quatro etapas da relaxação orientacional do sistema. Trabalhos anteriores^{61,66-69} demonstraram empiricamente que uma curva mestra pode ser utilizada para se descrever o espectro OHD-OKE fornecendo como resultado os parâmetros MCT, sendo ela uma amalgamação das três leis de potência referentes a relação β (lei de potência crítica, lei de potência intermediária e lei de potência de von Schweidler) com o decaimento exponencial que se refere a relaxação α . A união das equações 3.12, 3.13, 3.17 e 3.22 resulta na seguinte forma funcional:

$$F(t) = [at^{-s} + pt^{-z} + dt^{b-1}]e^{-t/\tau_\alpha} \quad (4.1)$$

sendo o primeiro termo at^{-s} referente aos processos rápidos β , seguido do tempo referente a lei de potência intermediária (pt^{-z}) e da lei de potência de von Schweidler (dt^{b-1}) acoplados ao decaimento exponencial referente a relaxação alfa, no qual τ_α é o tempo de relaxação. Essa equação fenomenológica é capaz de descrever precisamente a função de correlação orientacional e tem sua aplicação bastante difundida entre os grupos que atuam realizando experimentos OKE. No caso deste trabalho, como mencionado anteriormente, o sinal Raman estimulado aparece com grande intensidade nas regiões abaixo de 1 ps, dessa maneira, o procedimento adotado foi a utilização da equação 4.1 alterada, sem a utilização do primeiro termo, referente aos processos β rápidos. As informações dinâmicas obtidas através deste

processo são as mesmas obtidas através da utilização da MCT esquemática, que será discutida ainda nesta seção. As curvas resultantes da aplicação da equação acima podem ser encontradas na figura 26 na forma de linhas tracejadas vermelhas sobre as linhas pretas que representam os dados obtidos no experimento; essas linhas foram construídas utilizando-se os parâmetros obtidos através do ajuste de curva e podem ser vistos na tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Parâmetros MCT ideal para o IL [bmIm][Tf₂N] em diferentes temperaturas obtidos através da utilização da equação 4.1 alterada.

Temp (K)	p	z	D	-(b+1)	b	τ_α
316	0,016	2,13	0,030	0,544	0,456	375,33
306	0,014	2,13	0,024	0,565	0,435	561,57
296	0,009	2,23	0,011	0,559	0,441	781,73
286	0,015	2,13	0,015	0,550	0,450	1285,05
276	0,016	2,14	0,014	0,557	0,443	2159,14
266	0,010	2,01	0,010	0,556	0,444	3981,30
257	0,013	2,13	0,007	0,558	0,442	7448,84

A observação inicial dos parâmetros obtidos evidencia concordância com algumas das previsões mais gerais da MCT, como a não dependência da temperatura para os expoentes das leis de potência e a existência do tempo de relaxação α fortemente dependente da variação de temperatura. No caso das leis de potências é possível observar o esperado pelas equações 3.12 e 3.13, nas quais o termo relacionado a temperatura durante a relaxação β se encontra relacionado a amplitude. O parâmetro d será discutido mais à frente, mas é importante ressaltar neste momento a variação anômala da amplitude da lei de potências intermediária; em função mesma encontrar-se próxima da região onde ainda há resposta eletrônica da molécula ao pulso de bombeio, é possível que distorções nos valores encontrados para o parâmetro sejam encontradas durante o ajuste de curva.

Figura 27 - Expoentes das leis de potência intermediária (z) e de von Schweidler (b) em função da temperatura.

Ambos demonstram-se independentes da temperatura dentro do erro experimental.

A figura 27 mostra os expoentes das leis de potência intermediária e de von Schweidler (z e b) em função da temperatura. Considerando-se o erro experimental ambos os parâmetros demonstram-se independentes da temperatura e de acordo com uma das previsões da MCT. As linhas traçadas entre os pontos representam o valor médio obtido para os expoentes. Os valores de z e b obtidos são $2,16 \pm 0,09$ e $0,44 \pm 0,01$ respectivamente e podem ser inicialmente comparados com os valores "normais" obtidos para uma variedade de líquidos. O valor obtido para b é bem próximo de 0,49 obtido para o líquido iônico bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-propil-3metilpiridínio, que até a realização deste trabalho era considerado um dado anômalo ⁶⁶. Ambos os valores obtidos para os líquidos iônicos se encontram abaixo do limite inferior da faixa de valores encontradas para líquidos moleculares como o dibutilftalato ($b = 0,57$). A faixa de valores para z em líquidos moleculares, cristais líquidos e também alguns líquidos iônicos varia de 0,63 à 1,00. O valor

encontrado para o [bmIm][Tf₂N] de $z = 2,16$ é bastante diferente dos encontrados para outros sistemas. Esse fato levantou dúvidas sobre a aplicabilidade da MCT para a descrição de sua dinâmica, tornando necessária a realização dos experimentos com variação de temperatura para a verificação da MCT antes que os ensaios de misturas de dois sais pudessem ser realizados. O valor encontrado para z indica ainda que na escala de tempos curta a relaxação das moléculas dentro da gaiola é substancialmente mais rápida do que nos sistemas observados anteriormente. É possível que esse valor alto para z seja encontrado para outros ILs, mas até este ponto o valor sugere uma dinâmica incomum em tempos curtos.

O ajuste de curva realizado com a utilização da equação 4.1 assume que a MCT pode ser aplicada para a descrição dos dados, mas os parâmetros encontrados geram dúvidas. Como mencionado na seção 3.3.3, a MCT fornece relações de escala capazes de provar a qualidade dos resultados através da determinação da temperatura crítica da MCT (T_c), que teoricamente é a temperatura na qual o sistema se torna não ergódico; esse valor pode então ser comparado a T_g (lembrando-se da relação encontrada empiricamente, $T_c \sim 1,2 T_g$) obtida experimentalmente para a determinação da aplicabilidade do modelo.

As relações de escala fornecem a dependência da constante do decaimento exponencial τ_α e da amplitude da lei de potência de von Schweidler, d , com o expoente da mesma, b e o expoente da relaxação crítica a . Lembrando-se que a equação 3.14 pode fornecer uma relação entre o parâmetro a através da utilização do expoente da lei de potência de von Schweidler. Embora ambas as relações de escala tenham sido mencionadas na seção 3.3.3 pretende-se ilustrar abaixo as mesmas dentro da notação adotada na equação 4.1. A MCT prevê:

$$\tau_\alpha \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (4.2),$$

com γ dado por:

$$\gamma = \frac{(a+b)}{2ab} \quad (4.3)$$

Temos ainda a relação de escala de d abaixo:

$$d \propto (T - T_c)^\delta \quad (4.4)$$

na qual δ é dado por:

$$\delta = \frac{(a+b)}{2a} \quad (4.5)$$

Utilizando-se dos valores médios obtidos para $b = 0,44$ e $a = 0,27$ (tabela 9 abaixo), os valores obtidos para δ e γ são 1,33 e 2,99 respectivamente. As relações de escala afirmam que a construção de gráficos do tipo $d^{1/\delta}$ e $\tau_\alpha^{-1/\gamma}$ contra T deveriam fornecer um padrão linear interceptando o eixo da temperatura em T_c . A figura 28 mostra os gráficos das relações de escala, onde pode-se notar que ambos resultam em retas. Os valores da intersecção com o eixo x obtidos são 227 K e 222 K, que fornecem essencialmente o mesmo valor para T_c dentro do erro experimental. Portanto, temos $T_c \sim 225$ K. O valor encontrado na literatura para a temperatura de transição vítrea do [bmIm][Tf₂N] é 187 K, resultando em $T_c/T_g = 1,2$, se encontra dentro do esperado pelas observações das relações entre a MCT e sistemas reais. Essa concordância com as relações de escala da MCT indicam que a mesma pode ser aplicada para o sistema em questão apesar da existência da dinâmica anômala.

Tabela 9 - Parâmetros de escala da MCT ideal para o IL [bmIm][Tf₂N] em diferentes temperaturas

Temp (K)	b	a	γ	δ	$\tau_\alpha^{-1/\gamma}$	$d^{1/\delta}$
316	0,46	0,27	2,95	1,34	0,134	0,072
306	0,44	0,26	3,05	1,32	0,126	0,061
296	0,44	0,27	3,01	1,33	0,109	0,034
286	0,45	0,27	2,96	1,33	0,089	0,044
276	0,44	0,27	3,00	1,33	0,077	0,040
266	0,44	0,27	2,99	1,33	0,063	0,030
257	0,44	0,27	3,00	1,33	0,051	0,024
V. Médio	0,44	0,27	2,99	1,33

Figura 28 - Diagramas de retificação para a amplitude da lei de potência de von Schweidler d (acima) e para a constante do tempo de relaxação α , τ_α . As linhas apresentadas são ajuste de curvas lineares para os dados.

Como mencionado brevemente na seção 3.3.3 (equação 3.11), a MCT esquemática descreve os vetores de onda acoplados para as flutuações de densidade em um líquido em termos de um oscilador harmônico amortecido acoplado a uma função memória. A função memória reflete os efeitos gaiola rápidos que dão origem as leis de potência do modelo ideal e apenas em tempos compridos tende a relaxação estrutural completa. A teoria MCT original descreve apenas flutuações de densidade e, para descrever-se propriamente a função de correlação orientacional, foi necessária a extensão da mesma para que os efeitos orientacionais possam ser explicados. Isso foi realizado através da inclusão de uma função de correlação orientacional de mesmo formato acoplada a função de correlação de densidade. A função de correlação polarizabilidade-polarizabilidade obtida no experimento OHD-OKE possui o mesmo comportamento observado na função de correlação densidade-densidade

descrito pela MCT. O resultado é a utilização de dois osciladores amortecidos, acoplados a duas funções memória.

Existem duas funções de correlação: $\Phi_1(t)$ associada as flutuações de densidade e $\Phi_2(t)$ que representa a função de correlação observável experimentalmente. Tem-se então:

$$\ddot{\Phi}_i(t) = -\Omega_i^2 \Phi_i(t) - \mu_i \dot{\Phi}_i(t) - \Omega_i^2 \int_0^t m_i(t-\tau) \dot{\Phi}_i(\tau) d\tau, \text{ com } i = 1,2 \quad (4.6)$$

onde $\Omega_{1,2}$ são as frequências características e $\mu_{1,2}$ as constantes de amortecimento. As funções memória tiveram a seguinte forma adotada:

$$m_1(t) = \nu_1 \Phi_1(t) + \nu_2 \Phi_1^2(t) \quad (4.7)$$

e

$$m_2(t) = \kappa \Phi_2(t) \Phi_1(t) \quad (4.8)$$

sendo $\nu_{1,2}$ constantes na função memória de densidade e κ a constante de acoplamento translacional-rotacional. O segundo correlador possui um oscilador harmônico amortecido de curta duração governado por μ_2 e Ω_2 e seu comportamento na escala de tempos longos é norteado por seu acoplamento com o correlador de densidade através do parâmetro κ .

Os dados demonstrados na figura 26 foram também analisados com a utilização das equações 4.6-4.8. As curvas resultantes e sua qualidade são essencialmente idênticas as curvas representadas em vermelho na figura 26. A habilidade da MCT de descrever o comportamento dinâmico do espectro OHD-OKE mostrou-se então consistente com as curvas obtidas para outros líquidos previamente estudados.

Durante a etapa de ajuste de curvas notou-se que o valor de Ω_1 e Ω_2 não influenciavam o valor dos outros parâmetros. Como resultado ambos foram fixados em $\Omega_1 = 0,5$ THz e $\Omega_2 = 1,0$ THz de acordo com o procedimento adotado para líquidos moleculares e líquidos iônicos estudados previamente. Um comportamento independente da temperatura foi

observado para a constante de amortecimento da função de correlação densidade-densidade, μ_1 . Seu valor foi fixado na média dos valores obtidos inicialmente e foi, então realizada uma segunda obtenção dos parâmetros restantes. A escolha de μ_1 afeta o valor das outras constantes, mas os padrões observados continuam os mesmos; todas as constantes obtidas estão listadas na tabela 10 abaixo. O valor da constante de acoplamento translacional-rotacional tende a aumentar com a diminuição da temperatura, de maneira similar a todos os sistemas estudados anteriormente.

Tabela 10 - Parâmetros obtidos através do modelo esquemático da MCT para o [bmIm][Tf₂N] puro.

Temp (K)	Ω_1	Ω_2	μ_1	μ_2	ν_1	ν_2	κ
316	0,5	1	1,39	14,04	0,941	0,10	6,68
306	0,5	1	1,59	16,23	0,955	0,13	7,30
296	0,5	1	1,96	20,39	0,965	0,09	8,00
286	0,5	1	1,75	23,18	0,964	0,16	10,59
276	0,5	1	1,66	23,75	0,956	0,32	12,73
266	0,5	1	1,45	26,96	0,963	0,37	17,14
257	0,5	1	1,48	32,52	0,952	0,55	20,37

A transição da fase ergódica (fase líquida) para a não ergódica (vidro ideal), que de acordo com a MCT ocorre na T_c , pode ser descrita em termos da variação das constantes de acoplamento densidade-densidade encontradas na função memória através da construção de uma diagrama de fase onde ν_1 é representado contra ν_2 . Um diagrama do tipo (ν_1, ν_2) representa uma trajetória no espaço ν_1, ν_2 . O ponto de intersecção dos valores experimentais com a região de transição de fase entre o líquido e o vidro ideal fornece os parâmetros críticos ν_1^c, ν_2^c . A MCT prevê valores teóricos para esses parâmetros, que aparecem quando o líquido sofre a transição de fase ideal.

A figura 29 apresenta um diagrama (v_1, v_2) . Os dados foram obtidos para temperaturas muito superiores à temperatura de transição vítrea ideal T_c . Como pode ser visto no diagrama, v_1 é apresentado um comportamento independente da temperatura. A dependência de temperatura pode ser observada em v_2 , o coeficiente do termo quadrático da função de memória do correlador de densidade. A linha tracejada apresenta um ajuste linear para os dados e é usada para se extrapolar os parâmetros críticos. Como mostrado na figura, seus valores são $(v_1^c, v_2^c) = (0,96, 1,46)$.

Figura 29 - Diagrama de fase MCT representando a variação dos parâmetros v_1 e v_2 com a temperatura. As transições de fase entre o regime ergódico (líquido) e não ergódico (vidro ideal) são representadas no gráfico como Tipo-A e Tipo-B. A linha horizontal é obtida através de um ajuste de curva e permite a obtenção dos parâmetros críticos (v_1^c, v_2^c) .

Esses mesmos valores críticos podem ser obtidos com a utilização da MCT ideal utilizando-se apenas o expoente da lei de potência de von Schweidler, b . Definindo-se

$$\lambda = \frac{\Gamma^2(1+b)}{\Gamma(1+2b)} \quad (4.9)$$

tem-se

$$\nu_1^c = \frac{(2\lambda - 1)}{\lambda^2} \quad (4.10)$$

e

$$\nu_2^c = \frac{1}{\lambda^2} \quad (4.11)$$

Utilizando-se os valores experimentais de $b = 0,44$, são obtidos os parâmetros críticos $(\nu_1^c, \nu_2^c) = (0,95, 1,49)$. Os parâmetros críticos experimentais se mostram bastante concordantes com as previsões teóricas. Estes resultados, em conjunto com os resultados anteriores mostram que o comportamento dinâmico do [bmIm][Tf₂N] pode ser descrito apropriadamente pela MCT. Os resultados apresentados até agora mostram então que o estudo do efeito da adição de íons lítio a essa substância podem ser realizados através da aplicação da MCT.

4.3.2. A Influência dos Íons Lítio

Experimentos foram conduzidos para a investigação das mudanças ocorridas na dinâmica do líquido iônico com a introdução do cátion lítio ao meio. As amostras foram preparadas com concentrações de Li⁺ variando de $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0$ até 0,40. Para frações molares acima de 0,40 foi impossível a obtenção de uma mistura homogênea.

Tabela 11 - Parâmetros MCT ideal para diferentes concentrações de LiTf₂N em [bmIm][Tf₂N]

$\chi(\text{LiTf}_2\text{N})$	p	$-z$	D	$-(b+1)$	b	τ_α
0	0,009	2,23	0,011	0,56	0,44	781,73
0.09	0,016	2,46	0,013	0,59	0,41	1125,13
0.19	0,012	2,57	0,012	0,62	0,38	1835,83
0.24	0,007	1,68	0,009	0,62	0,38	2429,45
0.31	0,006	1,57	0,007	0,63	0,37	3730,21
0.39	0,008	1,80	0,009	0,68	0,32	7283,39

Os mesmos procedimentos anteriores foram realizados para a aplicação da MCT ideal e os parâmetros obtidos podem ser encontrados na tabela 11. Os expoentes das leis de potência intermediária, z , e de von Schweidler, b , mostraram comportamento independente da temperatura para o líquido iônico puro. No entanto, o comportamento dos mesmos parâmetros com a variação da concentração de Li^+ mostrou-se bastante diferente. A figura 30 mostra que mudanças substanciais ocorrem no valor dos expoentes das leis de potência intermediária e de von Schweidler com o aumento da concentração de lítio. O expoente de von Schweidler b mostra uma redução com o aumento da concentração. Aparentemente um ponto de inflexão pode ser observado em $\chi=0,2$. A figura 27 mostra que o valor de b pode ser determinado com um desvio padrão bastante reduzido; sendo assim é sensato imaginar-se que o ponto de inflexão agora encontrado seja real. A lei de potência de von Schweidler representa o início da relaxação estrutural completa, que é a relaxação exponencial α , ou seja, representa o decaimento final dos efeitos gaiola que precede a quebra das mesmas. O resultado encontrado sugere então que a adição de cátions lítio ao sistema torna o processo mais lento.

Figura 30 - Comportamento dos expoentes das leis de potencia intermediária e de von Schweidler com a variação de $\chi(\text{LiF}_2\text{N})$.

O expoente da lei de potência intermediária apresenta uma mudança abrupta em $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,2$. Quando a concentração de Li^+ é aumentada, inicialmente z aumenta significativamente. No ponto $\sim 0,2$ há o aparecimento de uma queda brusca, e a seguir um pequeno aumento em seu valor pode ser observado com o aumento da concentração. Como mencionado em seções anteriores, a espectroscopia Raman foi utilizada para examinar mudanças estruturais nesse mesmo sistema como função da concentração de Li^+ . Durante os estudos da obtenção do número de coordenação médio do cátion lítio, Lassègues observou uma quebra na linearidade em $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,2$. A interpretação desse resultado foi atribuída como uma mudança estrutural causada pela variação no número de coordenação do Li^+ . Abaixo de 0,2 agregados iônicos do tipo $\text{Li}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ podem ser formados, mas com o aumento da concentração torna-se mais provável a formação de agregados do tipo $\text{Li}(\text{Tf}_2\text{N})_4$ ou até $\text{Li}(\text{Tf}_2\text{N})_5$. A dependência de ambos os expoentes das leis de potência intermediária e de von Schweidler com a concentração de Li^+ mostram que a dinâmica do IL é bastante influenciada pela adição de lítio de uma maneira bem diferente daquelas associadas a mudança de temperatura. Os trabalhos prévios em espectroscopia Raman sugerem que essas mudanças dinâmicas estão bastante relacionadas a alterações estruturais no líquido.

O decaimento exponencial final (relaxação α) reflete o retorno completo da aleatoriedade na orientação molecular. Frequentemente a relaxação orientacional é bem descrita pelo equação de Debye-Stokes-Einstein (DSE). Identificando τ_α como a constante de tempo da relaxação reorientação, a equação DSE se dá:

$$\tau_\alpha = \frac{V_{ef}\eta}{k_b T}, \quad (4.12)$$

na qual k_b é a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta, η a viscosidade e V_{ef} o volume efetivo. O volume efetivo inclui o fator de formato para partículas não esféricas e as condições de contorno. A constante de tempo da relaxação orientacional está relacionada a

constante de difusão orientacional de maneira que $\tau = 1/6D_\theta$. A equação acima mostra que em uma determinada temperatura τ_α possui uma relação linear com a viscosidade. Se essa relação é obedecida considera-se que a relaxação orientacional apresenta um caráter *hidrodinâmico*.

Tabela 12 - Parâmetros da Relaxação Orientacional versus Concentração do Sal

$\chi(\text{LiTf}_2\text{N})$	η (cP)	τ_α (ps)	D_θ (ps ⁻¹)
0	59.4	782	$2,1 \times 10^{-4}$
0.09	74.2	1125	$1,5 \times 10^{-4}$
0.19	116.1	1836	$0,91 \times 10^{-4}$
0.24	167	2429	$0,69 \times 10^{-4}$
0.31	294.8	3730	$0,45 \times 10^{-4}$
0.39	634.6	7283	$0,23 \times 10^{-4}$

A tabela 12 acima fornece os valores de τ_α , D_θ e η para as misturas com diferentes concentrações de LiTf_2N , sendo a unidade da medida viscosidade centi-Poise (cP). Como pode-se notar pela tabela τ_α cresce substancialmente junto ao aumento da fração molar de sal e, portanto, em conjunto com o aumento de viscosidade. Para se determinar se os efeitos observados com o aumento de concentração poderiam também ser considerados hidrodinâmicos, o produto $D_\theta\eta$ foi representado graficamente como função da fração molar de LiTf_2N na figura 31. Usando o líquido puro como ponto inicial, uma reta foi traçada para estabelecer o que corresponderia ao comportamento hidrodinâmico. Como fica claro através da análise da figura 31, o comportamento apresenta-se bastante divergente em relação ao hidrodinâmico. Inicialmente, o valor do produto diminui com a concentração de LiTf_2N , e depois de certo ponto volta novamente a aumentar. A queda inicial indica que a difusão orientacional tornou-se mais lenta do que o esperado pelo aumento de viscosidade. Uma mudança no padrão pode ser observada no ponto em que a fração molar atinge 0,2, de maneira similar a quebra de linearidade demonstrada pelo expoente da lei de potência intermediária e o ponto de inflexão no expoente de von Schweidler (Figura 30). Esses

resultados indicam que o líquido está sendo modificado pela adição de Li^+ de uma maneira mais complexa do que apenas o aumento da viscosidade.

Figura 31 - A constante de difusão resultante da relaxação orientacional completa, multiplicada pela viscosidade em função da concentração de sal. A natureza do desvio em relação ao comportamento hidrodinâmico apresenta uma inversão no ponto de fração molar $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,2$.

As misturas com diferentes concentrações de LiTf_2N também foram estudadas por meio da aplicação da MCT esquemática para comparação com os resultados obtidos para o efeito da variação de temperatura no IL puro apresentado anteriormente. O procedimento de análise foi exatamente o mesmo com exceção do fato de que nesse caso, μ_1 apresentou um comportamento sensível a concentração de sal e portanto não foi fixado em um valor médio para as iterações seguintes do processo de ajuste de curva. Os dados valores dos parâmetros obtidos podem ser vistos na tabela 13 abaixo. Tanto nos ensaios com variação de temperatura como naqueles onde a concentração de LiTf_2N foi variada, a constante de acoplamento translacional-rotacional, κ , apresentou aumento no sentido em que verifica-se um aumento da viscosidade.

Tabela 13 - Parâmetros obtidos através do modelo esquemático da MCT em diversas concentrações de misturas [bmIm][Tf₂N] / LiTf₂N

χ (LiTf ₂ N)	Ω_1	Ω_2	μ_1	μ_2	ν_1	ν_2	κ
0	0,5	1	1,96	20,39	0,965	0,09	8,00
0.09	0,5	1	1,80	17,70	0,968	0,25	8,64
0.19	0,5	1	1,62	19,32	0,971	0,40	9,62
0.24	0,5	1	1,61	18,83	0,965	0,54	10,00
0.31	0,5	1	1,57	16,84	0,962	0,68	10,53
0.39	0,5	1	1,49	14,24	0,962	0,86	10,52

No entanto, a constante de amortecimento da função de correlação orientacional, μ_2 , (proveniente da equação 4.7) demonstrou um comportamento diferente entre os dois ensaios. Os padrões observados na figura 32, mostram que no líquido puro (quadro superior) a constante de amortecimento tende a aumentar com o aumento de viscosidade (redução de temperatura). Em contraste, quando a fração molar de LiTf₂N é aumentada, e portanto a viscosidade, o valor da constante de amortecimento tende a diminuir. Os resultados apresentados na figura 32 demonstram novamente que a adição de Li⁺ ao IL causa um efeito que vai além da mudança de viscosidade, e reflete possivelmente profundas mudanças estruturais no líquido que não ocorrem com a variação da temperatura (possíveis mudanças estruturais foram indicadas por simulação computacional aplicada em sistemas similares^{33,34}).

Figura 32 - Variação da constante de amortecimento do modelo esquemático da MCT para a função de correlação orientacional versus a temperatura (acima) e concentração de LiTf₂N abaixo.

Quitevis e colaboradores⁷⁰ forneceram bom um esquema para a representação da nano-estruturação em líquidos iônicos que, apesar de não capturar a natureza da estrutura tridimensional presente no meio, é bastante útil para a indicação de possíveis mudanças estruturais que possam ocorrer no IL. Na figura 33 abaixo o mesmo tipo de representação é usado para indicar as mudanças estruturais no líquido iônico estudado com a adição do sal de lítio. A descrição qualitativa fornecida na figura é corroborada por resultados obtidos em simulações de dinâmica molecular. A figura A mostra o líquido puro, refletindo a nano-estruturação que ocorre no meio. Quando representando o sistema em três dimensões, em média cada ânion e cátion encontra ao seu redor o mesmo ambiente local. A figura B representa a mistura de fração molar $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,2$, ponto em que o comportamento anômalo é observado nos parâmetros dinâmicos. A figura ilustra a idéia de que nessa

concentração existe lítio o suficiente para quebrar as estruturas locais. Isso se deve ao fato dos cátions lítio possuírem interações mais fortes com o ânion do que os cátions orgânicos do IL. Essa observação resulta no pareamento mais provável dos ânions ao redor dos íons Li^+ . Dessa maneira os dois tipos de cátions não possuem ambientes locais equivalentes. Na figura C o ponto de maior concentração $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,4$ é representado. Nele os íons de Li^+ podem apresentar-se agregados a um maior número de ânions. Essa agregação ao redor dos cátions lítio torna a estrutura ainda mais distinta da estrutura do líquido iônico puro e também diferente daquela apresentada em B. As mudanças estruturais postuladas teriam um vasto impacto nos processos dinâmicos do líquido e se correlacionam muito bem com as observações demonstradas anteriormente.

Figura 33 - Diagramas representativos da mudança na estruturação presente no IL para diferentes concentrações de sal. A. $[\text{bmIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro. B. $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,2$. C. $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,4$.

5. CONCLUSÕES

O trabalho teve como objetivo o estudo do efeito de aumento de viscosidade e redução da mobilidade iônica observados com a adição de um sal inorgânico de lítio é adicionado a um IL. Essa variação nas propriedades prejudica a aplicação dos líquidos iônicos como solventes alternativos para baterias de lítio, que em todos os outros quesitos se mostram superiores aos solventes orgânicos utilizados atualmente.

Inicialmente foram realizados experimentos com a utilização de espectroscopia Raman em misturas dos líquidos iônicos [eOemIm][Tf₂N] e [eOemMor][Tf₂N] com o sal LiTf₂N. O espectro Raman dos líquidos iônicos possuindo o ânion [Tf₂N]⁻ apresenta uma banda na região de 740 cm⁻¹ que é comumente atribuída a movimentos de contração e relaxação do ânion como um todo. Essa banda possui uma intensidade bastante alta e apresenta um comportamento sensível a adição do Li⁺. Com o aumento da concentração de lítio na solução há o aparecimento de um novo pico localizado em ~747 cm⁻¹ sendo teorizado que o mesmo se refere a formação de agregados do ânion ao redor do lítio. As bandas em questão foram utilizadas para a determinação do número de coordenação médio dos cátions lítio para os sistemas estudados. Foi demonstrado que ambos os líquidos iônicos possuem um número de coordenação menor do que os publicados para outros líquidos iônicos imidazólicos. Esse fato sugeriu que a substituição da cadeia hidrofóbica por uma contendo um grupo funcional éter gera mudanças relevantes na estrutura observada. A baixa qualidade das curvas obtidas após o ajuste de curva para as bandas dos ânions livres e pertencentes a agregados levou a sugestão de uma pequena mudança no processo de análise proposto originalmente.

Foi ainda demonstrado qualitativamente que a adição de pequenas quantidades de água ao sistema possui a capacidade de prejudicar a formação dos agregados, possibilitando então uma melhoria na mobilidade iônica do sistema. Embora a água seja instável dentro da faixa de voltagem onde baterias de íons Li⁺ operam, os resultados fundamentam e incentivam

estudo do efeito de outras moléculas de estrutura similar, como o SO₂ ou CO₂ à procura de uma solução aplicável para a formação de agregados.

No caso dos experimentos OHD-OKE o líquido iônico puro [bmIm][Tf₂N] foi estudado para a realização de medidas da dinâmica orientacional numa faixa de temperatura variando entre 257 e 316 K. Os mediram a dinâmica orientacional na faixa de ~2ps a ~10ns. Os dados foram analisados no contexto do modelo esquemático da teoria de acoplamento de modos. A dinâmica da relaxação orientacional (relacionada a função de correlação polarizabilidade-polarizabilidade) após os 2 ps consiste de duas leis de potência, sendo uma chamada de intermediária e a outra conhecida como lei de potência de von Schweidler; ambas são seguidas pelo relaxamento estrutural completo chamado de relaxação α que descreve o retorno completo das moléculas para o regime isotrópico. Os expoentes das leis de potência encontrados mostraram comportamento independente da temperatura, assim como o previsto pela MCT, e o tempo de relaxação α se mostrou sensível a alteração da temperatura.

Os resultados obtidos para os ensaios de temperatura demonstraram seguir as relações de escala da MCT o que é uma medida da aplicabilidade da mesma ao sistema. Os dados obtidos também foram analisados para o modelo MCT ideal, que forneceu parâmetros capazes da mesma medição de qualidade. O expoente de von Schweidler foi utilizado em conjunto com essas constantes para demonstrar que a transição vítrea ideal pode ser determinada corretamente. Todos esses resultados serviram para provar que apesar do [bmIm][Tf₂N] possuir dinâmicas anômalas na escala de tempo curto (dezenas de picossegundos), a MCT é capaz de descrever-se corretamente. Isso forneceu confiança de que o mesmo processo poderia ser utilizado para o estudo do efeito causado pela adição de íons lítio ao [bmIm][Tf₂N].

Os experimentos OHD-OKE foram então utilizados para o estudo da influência da adição de uma sal inorgânico de lítio ao IL em misturas do tipo [bmIm][Tf₂N] - LiTf₂N. A

adição de lítio gera um aumento na viscosidade do sistema como foi mostrado. Apesar de que tanto a diminuição de temperatura quanto o aumento da concentração de sal levem a um aumento na viscosidade, os resultados obtidos demonstraram que o mecanismo causador do efeito macroscópico é diferente para cada caso. Foi mostrado que ambos os expoentes das leis de potência são sensíveis a variação de concentração, de maneira oposta ao observado para a temperatura. A variação observada nos expoentes com a concentração de lítio não é contínua. O expoente da lei de potências intermediária z demonstrou uma severa quebra na continuidade quando a fração molar $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,2$ é atingida. O tempo de relaxação α demonstrou um desvio do comportamento hidrodinâmico com a concentração de lítio, diferente do esperado puramente pelo aumento de viscosidade. O comportamento não hidrodinâmico foi verificado através do aparecimento de um valor não constante para o produto do tempo de difusão orientacional com a viscosidade. A natureza desse desvio muda de direção quando a concentração atinge o ponto $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = 0,2$. As diversas quebras no padrão encontrado para os vários parâmetros dinâmicos obtidos no ponto $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = \sim 0,2$ sugerem que as mudanças dinâmicas estão relacionadas às variações estruturais observadas nos experimentos de espectroscopia Raman na seção anterior e em trabalhos publicados para o mesmo sistema estudado nessa etapa.

Os resultados apresentados nesse trabalho demonstraram significantes mudanças na natureza dinâmica do líquido com o aumento da concentração de lítio bem como uma possível descontinuidade encontrada $\chi(\text{LiTf}_2\text{N}) = \sim 0,2$. Os resultados experimentais levaram a conclusão de que existe uma diferença fundamental entre o aumento de viscosidade causado pela adição de sal de lítio e aquele causado pela redução de temperatura. Do ponto de vista estrutural, observou-se que mudanças na composição do cátion podem fornecer condições para a melhoria das propriedades eletroquimicamente relevantes das misturas.

6. REFERÊNCIAS

- (1) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chemical Society Reviews* 2008, 37, 123.
- (2) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nature Materials* 2009, 8, 621.
- (3) Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. *Electrochimica Acta* 2006, 51, 5567.
- (4) Galgano, P. D.; El Seoud, O. A. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, 345, 1.
- (5) Huckel, W. *Chemische Berichte-Recueil* 1958, 91, R19.
- (6) Graenacher, C.; *Chem, Ind Basel* , 1934.
- (7) Hurley, F. H.; Wier, T. P. *Journal of the Electrochemical Society* 1951, 98, 207.
- (8) Chum, H. L.; Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A. *Journal of the American Chemical Society* 1975, 97, 3264.
- (9) Gale, R. J.; Gilbert, B.; Osteryoung, R. A. *Inorganic Chemistry* 1978, 17, 2728.
- (10) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Hussey, C. L.; Scheffler, T. B. *Analytical Chemistry* 1982, 54, 2378.
- (11) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Hussey, C. L.; Sheffler, T. B. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 1982, 183, 142.
- (12) Elias, A. M.; Wilkes, J. S. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1994, 39, 79.
- (13) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1992, 965.
- (14) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angewandte Chemie-International Edition* 2000, 39, 3772.
- (15) Dupont, J. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2004, 15, 341.
- (16) Krossing, I.; Slattery, J. M.; Daguenet, C.; Dyson, P. J.; Oleinikova, A.; Weingartner, H. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, 13427.
- (17) Trohalaki, S.; Pachter, R. *Qsar & Combinatorial Science* 2005, 24, 485.

- (18) Trohalaki, S.; Pachter, R.; Drake, G. W.; Hawkins, T. *Energy & Fuels* 2005, 19, 279.
- (19) Katritzky, A. R.; Jain, R.; Lomaka, A.; Petrukin, R.; Karelson, M.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. *Journal of Chemical Information and Modeling* 2005, 45, 533.
- (20) Alavi, S.; Thompson, D. L. *Journal of Chemical Physics* 2005, 122.
- (21) Feng, R.; Zhao, D.; Guo, Y. *Journal of Environmental Protection* 2010, 1, 95.
- (22) Brodd, R. J.; Bullock, K. R.; Leising, R. A.; Middaugh, R. L.; Miller, J. R.; Takeuchi, E. *Journal of the Electrochemical Society* 2004, 151, K1.
- (23) Wakihara, M. *Denki Kagaku* 1998, 66, 1172.
- (24) Wakihara, M. *Materials Science & Engineering R-Reports* 2001, 33, 109.
- (25) Huggins, R. A. *Journal of Power Sources* 1999, 81, 13.
- (26) Idota, Y.; Kubota, T.; Matsufuji, A.; Maekawa, Y.; Miyasaka, T. *Science* 1997, 276, 1395.
- (27) Lewandowski, A.; Swiderska-Mocek, A. *Journal of Power Sources* 2009, 194, 601.
- (28) Hardwick, L. J.; Holzapfel, M.; Wokaun, A.; Novak, P. *Journal of Raman Spectroscopy* 2007, 38, 110.
- (29) Kim, K.-S. *Korean J. Chem. Eng.* 2009, 26, 770.
- (30) Vega, J. A.; Zhou, J.; Kohl, P. A. *J. Electrochem. Soc.* 2009, 156, 253.
- (31) Ferrari, S.; Quartarone, E.; Mustarelli, P.; Magistris, A.; Protti, S.; Lazzaroni, S.; Fagnoni, M.; Albin, A. *Journal of Power Sources* 2009, 194, 45.
- (32) Takada, A.; Imaichi, K.; Kagawa, T.; Takahashi, Y. *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 9660.
- (33) Monteiro, M. J.; Bazito, F. F. C.; Siqueira, L. J. A.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M. *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 2102.
- (34) Borodin, O.; Smith, G. D.; Henderson, W. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 16879.
- (35) Ribeiro, M. C. C. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 4392.
- (36) Lassegues, J. C.; Grondin, J.; Aupetit, C.; Johansson, P. *Journal of Physical Chemistry A* 2009, 113, 305.
- (37) Duluard, S.; J., G.; Bruneel, J.-L.; Pianet, I.; Grélard, A.; Campet, G.; Delville, M.-H.; Lassègues, J.-C. *J. Raman Spectrosc.* 2008, 39, 123

- (38) Lassègues, J.-C.; Grondin, J.; Talaga, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 5629.
- (39) Umebayashi, Y.; Mitsugi, T.; Fukuda, S.; Fujimori, T.; Fujii, K.; Kanzaki, R.; Takeuchi, M.; Ishiguro, S. I. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 13028.
- (40) Umebayashi, Y.; Mori, S.; Fujii, K.; Tsuzuki, S.; Seki, S.; Hayamizu, K.; Ishiguro, S. *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 6513.
- (41) Fowles, G. R. *Introduction to Modern Optics*, 2nd ed.; Dover: New York, 1975.
- (42) Mayer, G.; Gires, F. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* 1964, 258, 2039.
- (43) McMorow, D.; Lotshaw, W. T.; Kenney-Wallace, G. A. *IEEE J. Quant. Elec.* 1988, 24, 443.
- (44) McMorow, D.; Lotshaw, W. T. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10395.
- (45) Kai, Y.; Kinoshita, S.; Yamaguchi, M.; Yagi, T. *Journal of Molecular Liquids* 1995, 65-6, 413.
- (46) Chen, Y. C.; Lin, W. Z. *Applied Physics Letters* 1998, 73, 429.
- (47) Brabec, T.; Spielmann, C.; Krausz, F. *Optics Letters* 1991, 16, 1961.
- (48) Jean-Claude, L.; Grondin, J.; Christian, A.; Johansson, P. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 305.
- (49) McMorow, D.; Lotshaw, W. T.; Kenneywallace, G. A. *Ieee Journal of Quantum Electronics* 1988, 24, 443.
- (50) Gotze, W.; Sjogren, L. *Journal of Physics C-Solid State Physics* 1987, 20, 879.
- (51) Reichman, D. R.; Charbonneau, P. *Condensed Matter* 2005, Preprint Archive, 1.
- (52) Gotze, W.; Sjogren, L. *Reports on Progress in Physics* 1992, 55, 241.
- (53) Götze, W. In *Liquids, Freezing and Glass Transition*; Hansen, D. L. J. P., Zinn-Justin, J., Eds.; North-Holland: Amsterdam, 1991.
- (54) Sjögren, L. *Phys. Rev. A* 1986, 33, 1254.
- (55) Cummins, H. Z. *Progress of Theoretical Physics Supplement* 1997, R13.
- (56) Steffen, W.; Patkowski, A.; Meier, G.; Fischer, E. W. *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 4171.
- (57) Wiedersich, J.; Surovtsev, N. V.; Rössler, E. *J. Chem Phys* 2000, 113, 1143.

- (58) Umebayashi, Y.; Mitsugi, T.; Fukuda, S.; Fugimori, T.; Fujii, K.; Kanzaki, R.; Takeuchi, M.; Ishiguro, S.-I. *J. Phys. Chem. B* 2007, *111*, 13028.
- (59) Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Seki, S.; Fujii, K.; Suenaga, M.; Umebayashi, Y. *Journal of Chemical Physics* 2010, *133*.
- (60) Deeg, F. W.; Stankus, J. J.; Greenfield, S. R.; Newell, V. J.; Fayer, M. D. *Journal of Chemical Physics* 1989, *90*, 6893.
- (61) Gottke, S. D.; Cang, H.; Bagchi, B.; Fayer, M. D. *J. Chem. Phys.* 2002, *116*, 6339.
- (62) Hinze, G.; Brace, D. D.; Gottke, S. D.; Fayer, M. D. *Journal of Chemical Physics* 2000, *113*, 3723.
- (63) Stankus, J. J.; Torre, R.; Fayer, M. D. *J. Phys. Chem.* 1993, *97*, 9478.
- (64) Cang, H.; Novikov, V. N.; Fayer, M. D. *Journal of Chemical Physics* 2003, *118*, 2800.
- (65) Brace, D.; Gottke, S. D.; Cang, H.; Fayer, M. D. *J. Chem. Phys.* 2002, *116*, 1598.
- (66) Li, J.; Wang, I.; Fruchey, K.; Fayer, M. D. *Journal of Physical Chemistry A* 2006, *110*, 10384.
- (67) Gottke, S. D.; Brace, D. D.; Cang, H.; Bagchi, B.; Fayer, M. D. *Journal of Chemical Physics* 2002, *116*, 360.
- (68) Li, J.; Fruchey, K.; Fayer, M. D. *Journal of Chemical Physics* 2006, *125*.
- (69) Hinze, G.; Brace, D.; Gottke, S. D.; Fayer, M. D. *Phys. Rev. Lett.* 2000, *84*, 2437.
- (70) Xiao, D.; Rajian, J. R.; Hines, L. G.; Li, S. F.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L. *J. Phys. Chem. B* 2008, *112*, 13316.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Bruno Giuliano Nicolau

Local e data de nascimento: São Paulo, 26 de Junho de 1985

2. EDUCAÇÃO

Ensino Médio:

Colégio Dante Alighieri, São Paulo

Período: 2000 - 2002

Ensino Superior:

Bacharelado em Química

Instituto de Química – USP, São Paulo

Período: 2003 – 2006

Licenciatura em Química

Instituto de Química – USP, São Paulo

Período: 2003 – 2007

Pós Graduação em Andamento:

Mestrado em Química (Físico-Química)

Instituto de Química – USP, São Paulo

Período: 2007 - 2011

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Estágio de Iniciação Científica:

Laboratório de Espectroscopia Molecular, sob orientação do Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria

Período: 2005-2006, Bolsista PIBIC / CNPq

4. OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) entre os anos 2007 e 2009.

5. PUBLICAÇÕES

Artigos Completos:

Nicolau, B. G., Sturlaugson, A., Fruchey, K., Ribeiro, M. C. C., Fayer, M. D.; “Room Temperature Ionic Liquid-Lithium Salt Mixtures: Optical Kerr Effect Dynamical Measurements”; *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114, 8350-8356.

Garcia, H. C., de Oliveira L. F. C., Nicolau, B. G., Ribeiro M. C. C.; “Raman Spectra of Acetonitrile in Imidazolium Ionic Liquids”; *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41, 1720-1724.

Costa, T. L., Siqueira, L. J. A., Nicolau, B. G., Ribeiro, M. C. C.; “Raman spectra of polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) dimethyl ether, lithium perchlorate, and the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate”; *Vibrational Spectroscopy*, aceito para publicação em 2010.

Resumos Publicados em Anais de Congressos

Nicolau, B. G., Faria, D. L. A.; “Contribuições da Espectroscopia Raman à Documentoscopia”, In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (XXVIII RASBQ), 2005, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 28ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2005.

Nicolau, B. G., Faria, D. L. A., “Exame de Recentidade em Documentoscopia: Resultados Preliminares Usando Luminescência Induzida por Laser”, In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (XXIX RASBQ), 2006, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.