UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

TATIANA CASSELLI PENNA

Estudo da dinâmica de líquidos iônicos por espectroscopia Raman

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

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 10/07/2013

TATIANA CASSELLI PENNA

Estudo da dinâmica de líquidos iônicos por espectroscopia Raman

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química

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

São Paulo

2013

Aos meus pais, Chris e Joca,

por nunca me perguntarem

"Por que não Engenharia Química?"

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Mauro C. C. Ribeiro pela orientação, todos ensinamentos e dedicação dispensada ao longo do desenvolvimento desse projeto. Por toda a inspiração que me proporcionou durante esse tempo sob sua orientação.

À FAPESP (2011-02560-8) e ao CNPq agradeço pelo apoio financeiro para a realização do trabalho.

Agradeço ao Prof. Jivaldo R. Matos pelas medidas de DSC realizadas no Laboratório de Análises Térmicas Ivo Giolitto do IQ-USP.

A todos os professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular, à Prof^a Dalva Faria, Prof^a Paola Corio, Prof. Yoshio Kawano. Ao Prof. Oswaldo Sala, por proporcionar incentivo pela simples presença no laboratório, ao Prof. Paulo Sérgio Santos, por ministrar seminários de grupo e discussões em que as dúvidas se multiplicam, assim como minha curiosidade científica, à Prof^a Márcia Temperini por toda disposição e empenho em manter o laboratório nos eixos, ao Prof. Romulo Ando por inúmeras discussões e amizade.

A todos companheiros de LEM, por fazerem o dia-a-dia no laboratório não ser um mero local de trabalho e me permitir grandes amizades além de colegas de estudo, Nathália, Claudio M., Claudio H., Marcelo, e Klester. Agradeço em especial a meu *"irmão acadêmico"* Felipe, por toda discussão e risadas nos momentos de maior tensão.

Ao Paulinho, Nivaldo, D. Euzita, Marcelo e Lupita por toda infra-estrutura e ajuda prestadas.

Aos grandes companheiros de graduação (07anos) agradeço por fazerem a experiência de obter um bacharel em química tanto divertida quanto proveitosa, o que também me fez querer continuar estudando.

RESUMO

Penna, T.C. **Estudo de dinâmica de líquidos iônicos por espectroscopia Raman**. 2013. 78p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Dados dinâmicos de fase condensada podem ser obtidos por espectroscopia Raman a partir da análise da região de frequências baixas, ω <200 cm⁻¹ em que encontra-se a faixa de energia relativa às vibrações intermoleculares do sistema, ou a partir da análise da forma de linha de modos vibracionais intramoleculares de alta frequência.

Espectros Raman de baixa frequência em função da temperatura dos líquidos iônicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio e das misturas binárias com ânion ou cátion em comum foram obtidos e pode-se acompanhar comportamentos distintos pela mudança característica no espectro, com amostras que sofreram cristalização e outras transição vítrea.

A análise das misturas binárias indicaram que mesmo frações molares muito baixas de um dos componentes já caracterizaram mudanças no sistema em relação ao componente puro, como a frustração de sua cristalização. A análise de misturas binárias de cátions distintos corroboram dados que indicam a estruturação desses sistemas com segregação de domínios polares e apolares devido à cadeia alquil dos cátions, se essas forem longas o suficiente. Os espectros de misturas binárias com ânions distintos foram comparados a medidas presentes na literatura de espectroscopia de efeito Kerr óptico, pois ambas as técnicas provam flutuação de polarizabilidade e podem ser diretamente comparadas.

Na região de frequências baixas do sistema vítreo, o espectro é dominado por uma componente larga de frequência ~20 cm⁻¹, que é chamada de pico de bóson e está associada à vibrações intermoleculares do sistema. A análise de diferentes líquidos iônicos indica que o valor de frequência dessa componente está associada à interação da parte polar do líquido iônico e independe do tamanho da cadeia alquil que o cátion possui, portanto sua origem não está associada a segregação em domínios polares e apolares na estrutura do sistema.

Em dois líquidos iônicos contendo ligação C tripla N, tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio e bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(3-Cianopropil)-3-methylimidazólio, foram analisadas a forma de linha da banda relativa ao estiramento C tripla N, pois este encontra-se isolado de demais bandas do líquido iônico.

Palavras-chave: Líquidos lônicos, Espectroscopia Raman, Dinâmica de Líquidos.

ABSTRACT

Penna, T. C. **Study of Ionic Liquids Dynamics by Raman Spectroscopy.** 2013. 78p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Condensed phase dynamical data can be obtained by Raman spectroscopy by low frequency spectra, ω <200 cm⁻¹ in the intermolecular vibrational energy range or by the analysis of the band shape of an intramolecular vibrational mode in the high frequency range.

Low-frequency Raman measures in different temperatures of the ionic liquids 1-ethyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide and of their binary mixtures containing a common cation or anion were obtained and different behavior could be identified by the changes in the spectra such as samples that undergo crystallization and other that undergo glass transition.

Binary mixtures analysis indicated that even low molar fraction of one of the components can cause changes in the system when compared with the pure substance, such as the frustration of crystallization of the sample. The analysis of binary mixtures containing the same anion are in agreement with the segregation in the structure of these liquids in polar domains and nonpolar domains due to the alkyl chain in the cation, if they are long enough. The mixtures with the same cation were compared with data obtained by Optical Kerr effect spectroscopy, because both techniques can be directly compared, since they both probe polarizability fluctuations.

In the low frequency range of the Raman spectra of glasses, the spectra are dominated by a broad component in ~20 cm-1 that is called Boson peak, wich is associated with intermolecular vibrations of the system. The results for different ionic liquids indicated that the frequency value of this band is related to the strength of the interaction in the polar domain of the ionic liquid and is independent of the the alkyl chain length of the cation, therefore its origin is not related to the segregation into polar and nonpolar domains in the system structure.

In two ionic liquids with C triple N bond, 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate and 1-(3-Cyanopropyl)-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, the band shape of the stretching mode of CN bond was analyzed since, it is free of superposition with other bands of the ionic liquid.

Keywords: Ionic Liquis, Raman Spectroscopy, Liquid Dynamics.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Tabela	1:	Parâmetros	utilizados	no	ajuste	da	função	de	correlação	vibracional	ao	modelo	de
alargan	nen	to homogêne	e inomo	gên	eo						•••••		69

Figura 1 - Estrutura de alguns cátions e ânions formadores de líquidos iônicos15
Figura 2 - Aumento da produção científica envolvendo Líquidos Iônicos a partir da década de 80.
Dados obtidos na base de dados ISIWebofKnowledge em 23/04/2013, pesquisa feita para Tópicos
contendo "Ionic Liquid"17
Figura 3 - Plot do tipo Arrhenius log $\eta \times 1/T$ apresentando alguns formadores de vidro fortes e
frágeis. Figura reproduzida da referência 1119
Figura 4 - Esquema da organização no caso de duas misturas binárias de líquidos iônicos contendo
mesmo cátion e ânions distintos a. no caso de ânions similares PF_6^- e $CF_3CO_2^-$ e b. no caso de ânions
diferentes em tamanho Br ⁻ e Tf ₂ N ⁻ 22
Figura 5 - Esquema dos modos normais de vibração para uma molécula linear de fórmula gera AB2 e
a variação da polarizabilidade $lpha$ com a coordenada normal de vibração25
Figura 6 - Esquema mostrando a absorção no infravermelho e o espalhamento Rayleigh e Raman e a
diferença de energia envolvida para esses fenômenos27
Figura 7 - Dependência com a temperatura de espectros Raman reduzidos de alguns líquidos
formadores vidro. As flechas indicam a posição do pico de Bóson. Figura reproduzida da referência
27

Figura 8 - Comparação entre a função de correlação no tempo com duas componentes, uma componente de decaimento exponencial e um oscilador (a), como seria a função de correlação no tempo resultante (b) e o espectro obtido para o caso dessa função de correlação, com um componente em baixa frequência relativo ao decaimento exponencial e um pico no valor de frequência do oscilador (c)......33 Figura 10 - Comparação da forma de linha da banda em 522 cm⁻¹ do iodometano em diferentes equipamentos. a. Jobin-Yvon T6400 com sistema de detecção CCD e Jobin Yvon U1000 com fotomultiplicadora, b. Jobin Yvon T64000 e Renishaw inVia......44 Figura 11 – a. Espectro Raman do líquido iônico [C₂C₁im][Tf₂N] em função da temperatura. Normalização feita pela banda em 740cm⁻¹ (banda destacada). O detalhe da Figura mostra a região Figura 12 - Espectro na região de frequências baixas do líquido iônico $[C_6C_1 im][Tf_2N]$ em função da temperatura. A normalização entre os espectros foi feita pela banda em 740 cm⁻¹. O detalhe mostra a região de baixa frequências ampliada......49 Figura 14 - Espectros polarizado (I_{VV}) e despolarizado (I_{VH}) na região de frequências baixas para o líquido iônico $[C_6C_1im][Tf_2N]$ obtidos em temperaturas diferentes a. 298K e b. 200K. c. o fator de depolarização praticamente constante nessa faixa de freguência para essas duas temperaturas. d. o fator de polarização para o LI [C₂C₁im][Tf₂N]......52 Figura 15 - Espectros Raman na região de baixas frequências para duas temperaturas distintas dos líquidos iônicos $[C_6C_1im][Tf_2N]$ e $[C_2C_1im][Tf_2N]$ e três misturas binárias em frações molares diferentes......53 Figura 16 - Espectro Raman na região de baixas frequências da mistura binária entre líquidos iônicos $[C_2C_1im][Tf_2N]$ e $[C_6C_1im][Tf_2N]$ na fração molar $x_{[emIm][Tf_2N]} = 0.9$ em função da temperatura. b. DSC de duas misturas binárias dos líquidos iônicos.....55

Figura 17 - Espectros Raman do líquido iônico $[C_4C_1im][Tf_2N]$ em função da temperatura. No detalhe
essas mesmas curvas na representação de susceptibilidade e sua comparação com o espectro OKE
desse mesmo líquido iônico a temperatura ambiente (curva vermelha ¹)
Figura 18 – Calorimetria diferencial exploratória do líquido iônico [C ₆ C ₁ im][Br]58
Figura 19 - Espectros Raman na representação de susceptibilidade para os líquidos iônicos e misturas
binárias, a 298 K. a. misturas de mesmo cátion e ânions diferentes, b. misturas de mesmo ânion e
cátions diferentes
Figura 20 - a. Espectros Raman de diferentes líquidos iônicos 1-alqui-3-metilimidazólio com mesmo
ânion $[Tf_2N]$ mas diferentes tamanhos de cadeia alquil a 150 K, b. Espectros Raman dos Líquidos
lônicos $[C_6C_1im][Tf_2N]$ e $[C_6C_1im][Br]$ e duas de suas misturas binárias a 150 K61
Figura 21 – Espectro de dois líquidos iônicos contendo ligação C tripla N em sua estrutura. No painel
superior o LI tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio, radiação excitante de 647,1 nm e no painel
inferior bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(3-cianopropil)-3-methylimidazólio, obtido em um
equipamento FT-Raman em 1064 nm63
Figura 22 - a. Bandas do estiramento CN em ca. 2055 cm ⁻¹ do líquido iônico $[C_2C_1im][Tf_2N]$ polarizada
(I_{VV}) e depolarizada (I_{VH}) devidamente centradas em número de onda zero. b diferença na forma de
linha da banda polarizada registrada em diferentes pontos de altura da amostra contida no tubo de
vidro, na base (vermelho) e na interface líquido-ar (verde)65
Figura 23 - Função de correlação vibracional de sais fundidos de tiocianato presentes na literatura ² e
sua comparação com a obtida para o líquido iônico [emIm][SCN]67
Figura 24 - Função de correlação vibracional experimental (pontos) e ajustes realizados baseando-se
no modelo estocástico de Kubo. Alargamento puramente homogêneo (vermelho), alargamento
puramente inomogêneo (azul)69
Figura 25 – Bandas polarizada e depolarizada do estiramento CN do LI [NC ₄ C ₁ im][Tf ₂ N]70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- LI: líquido iônico
- [C_nC₁im]⁺: cátion 1-n-alquil-3-metilimidazólio
- [Tf₂N]⁻: ânion bis(trifluorometanosulfonil)imida
- SCN⁻: ânion tiocianato
- Br: ânion brometo
- T_g: temperatura de transição vítrea
- OKE: Espectroscopia de Efeito Kerr Óptico
- IQES: Intensidade do Espalhamento quase-elástico
- C(t): função de correlação no tempo
- C_v : função de correlação vibracional
- $I(\omega)$: Intensidade do espectro
- I_{iso} : Intensidade do espectro isotrópico
- I_{aniso} : intensidade do espectro anisotrópico
- $I_{_{VV}}$: intensidade do espectro polarizado
- $I_{\rm V\!H}$: intensidade do espectro despolarizado
- χ "(ω): representação de susceptibilidade do espectro Raman
- $\langle ... \rangle$: média
- q_i amplitude vibracional do modo normal *i*
- $\omega_{\rm l}$: deslocamento instantâneo no valor de frequência do oscilador
- $\chi(t)$: função de correlação de flutuação da frequência vibracional
- $\tau_{\scriptscriptstyle o}$: tempo de relaxação da flutuação de frequência vibracional
- au_v : tempo de relaxação vibracional
- $\left<\left|\omega_{\!_{\rm I}}(0)\right|^2
 ight>$: desvio quadrático médio da frequência vibracional
- M_2 : segundo momento vibracional

- $\Phi_{\mathrm{hom}}(t)$: função de *dephasing* homogênea
- $\Phi_{_{ino}}(t)$: função de dephasing inomogênea
- $\Delta \varpi_{\!h}^2$: largura característica do processo homogêneo
- $\Delta \omega_{\!i}^2$: largura característica do processo inomogêneo

Sumário

CAPÍ	TULO 1 - INTRODUÇÃO 13
1.1	Líquidos lônicos14
1.2	Espectroscopia Raman23
1.3	Dinâmica de Líquidos29
CAPÍ	TULO 2 - OBJETIVOS
CAPÍ	TULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS 41
CAPÍ	TULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 46
4.1 Esp	ectros Raman em baixa frequência de líquidos iônicos e suas misturas binárias47
4.2 For	na de linha de dois líquidos iônicos com ligação C tripla N63
CAPÍ	TULO 5 - CONCLUSÕES71
REFE	RÊNCIAS74

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Líquidos lônicos

Historicamente o primeiro líquido iônico (LI) a ser reportado foi o nitrato de etilamônio (T_f =13-14°C) em 1914 por Paul Walden, formado pela neutralização da etilamina com ácido nítrico concentrado.^{1, 2} Embora hoje esse trabalho seja altamente reconhecido, sendo até mesmo a definição atual de líquido iônico derivada da presente nele (materiais compostos de cátions e ânions com ponto de fusão menor que ou igual a 100°C) na época pouca importância lhe foi atribuída.

Os líquidos iônicos só reapareceram na literatura duas décadas depois, em 1934, em uma patente sobre a mistura de sais quaternários de amônio com celulose. A dissolução da celulose nesses sais levava a formação de uma mistura de compostos com diferentes viscosidades.¹ Novamente os líquidos iônicos caíram no esquecimento e apenas em 1948 uma nova patente contendo aplicações de misturas de cloreto de alumínio (III) com brometo de 1-etilpiridínio para eletrodeposição de alumínio foi publicada.^{3, 4} No entanto, apenas para uma estreita faixa de composição (entre 60 e 67% em fração molar de cloreto de alumínio (III)), que esses sistemas eram líquidos abaixo de 100°C. Além disso, o cátion 1-etilperidínio é facilmente reduzido o que prejudicava sua aplicação como eletrólitos de baterias que era buscada.

Wilkes e Hussey então fizeram predições através de cálculos semi-empíricos que cátions de 1,3dialquilimidazólio seriam mais estáveis à redução que os 1-alquilpiridínios e com isso a síntese de um dos líquidos iônicos mais estudados na literatura, o [C₂C₁Im]ClAlCl₃ foi feita.⁵ Esse novo líquido iônico, além de mais estável eletroquimicamente, apresentava-se líquido abaixo de 100°C em uma faixa de composição muito mais ampla que os derivados de piridínio (entre 30 e 70% em fração molar de AlCl₃).⁶ No entanto, os líquidos iônicos baseados em cloreto de alumínio tem o inconveniente de serem extremamente sensíveis à umidade. Qualquer traço de água leva à sua decomposição, o que limitava sua aplicação para a indústria além de dificultar seu uso e manuseio em laboratório. Os primeiros líquidos iônicos estáveis ao ar e à agua foram reportados em 1992 por Wilkes e Zaworotko com sistemas ainda baseados no cátion 1-etil-3-metilimidazólio, mas diferentes ânions como nitrato, tetrafluoroborato e acetato (NO₃⁻, BF₄⁻ e CH₃CO₂⁻, respectivamente).⁷ A partir dessa data outros inúmeros líquidos iônicos foram preparados com diversos ânions como hexafluorofosfato, etanoato, trifluoroetanoato, sulfato, hidrogenosulfato, alquilsulfato, dicianamida, bis(triflurometilsulfonil)imida, entre outros. A Figura 1 apresenta a estrutura de alguns cátions e ânions mais comuns em líquidos iônicos.

CÁTIONS

N-CH3

1-alguil-3-metilimidazólio



N-alquilpiridínio

 BF_4



tetralquilamônio



N-alquill-N-metilpiperidínio

ÂNIONS



bis(triflurometanosulfonil)imida

 ${\rm PF_6}^$ hexafluorofosfato



triflato

Figura 1 - estrutura de alguns cátions e ânions formadores de líquidos iônicos.

A partir da década de 90, as publicações em líquidos iônicos cresceram exponencialmente (Figura 2). Com o desenvolvimento de novos sistemas que não reagiam com o ar ou a água, a busca por aplicações dos LIs em diversos meios, desde eletrólitos em baterias a solventes alternativos em sínteses orgânicas⁸ aumentou, assim como o desenvolvimento de novos LIs. Novas classes de cátions e ânions foram sintetizadas e a quantidade de líquidos iônicos simples que pode ser sintetizada é da ordem de milhões.

O termo "*designer solvents*" surge, então, na visão de que como as possibilidades de síntese de líquidos iônicos são praticamente infinitas, seria possível, por exemplo, selecionar o melhor sistema para a aplicação desejada e, assim, otimizar uma determinada reação visando um produto específico.^{1, 8} Ou seja, dada as diferentes substituições possíveis entre cátions e ânions seria possível selecionar o líquido iônico específico para a aplicação desejada. Para isso, no entanto, é necessário um estudo profundo das propriedades e estrutura desses compostos para que essa escolha possa ser feita. O entendimento a nível molecular das propriedades dos líquidos iônicos seria, portanto, essencial. No entanto, a complexidade que esses sistemas apresentam torna tal interpretação complicada.⁹



Figura 2 - Aumento da produção científica envolvendo Líquidos Iônicos a partir da década de 80. Dados obtidos na base de dados ISIWebofKnowledge em 23/04/2013, pesquisa feita para Tópicos contendo "Ionic Liquid".

Algumas das propriedades que tornam os líquidos iônicos tão atraentes para diversas aplicações são sua baixa pressão de vapor (sendo que a temperatura ambiente ela seria até mesmo imensurável), alta condutividade, alta estabilidade eletroquímica, além de serem líquidos na temperatura ambiente ou próximo a ela e permanecerem nesse estado físico em uma ampla faixa de temperatura.

O ponto de fusão dos líquidos iônicos é consideravelmente mais baixo que o de sais inorgânicos tradicionais em que a formação do retículo cristalino e a atração entre cargas bem localizadas torna a alta a energia para romper essa interação eletrostática. Nos líquidos iônicos, há um aumento do volume dos cátions e dos ânions e a distância entre os íons também é maior. Esses dois fatores fazem com que a força de atração entre os íons diminua e o ponto de fusão caia. Além disso, é possível

baixar ainda mais o ponto de fusão com o uso de cátions de menor simetria, por exemplo, sais de 1butil-3-metilimidazólio, de simetria C_1 , fundem a temperaturas mais baixas que os análogos com o cátion de simetria C_{2v} (para um conformação específica da cadeia alquil do cátion) 1-butilpiridínio.¹

Em alguns líquidos, iônicos é extremamente difícil determinar o ponto de fusão, pois esses sistemas são facilmente super-resfriados, ou seja, permanecem líquidos abaixo da temperatura de fusão. Com posterior resfriamento eles sofrem transição vítrea, normalmente em $T_g \sim 190$ K, formando assim um sólido amorfo.¹⁰⁻¹⁴ A cristalização normalmente é evitada com altas taxa de resfriamento que impedem a formação de centros de nucleação para a formação de cristais.

Propriedades dinâmicas de líquidos formadores de vidro sofrem grande variação com a temperatura à medida que o sistema passa de líquido a líquido super-resfriado e, posteriormente, ao estado vítreo. A compreensão dos mecanismos que atuam em cada uma dessas etapas e as mudanças dinâmicas a que o sistema está submetido de acordo com sua energia térmica é de essencial interesse para a compreensão do próprio fenômeno da transição vítrea.

Uma das propriedades dinâmicas mais estudadas é a viscosidade, pois esta é uma propriedade muito importante dos LIs e uma grande barreira para sua aplicação como solventes, pois as altas viscosidades desses sistemas prejudicam, por exemplo, a velocidade de reações controladas por difusão. Muitos LIs são bastante viscosos e a procura por sistemas com menor viscosidade é essencial.

A variação da viscosidade, η , com a temperatura é normalmente reportada num gráfico do tipo Arrhenius (log η vs 1/T) em que os líquidos iônicos apresentam desvio da linearidade e por isso são chamados de formadores de vidro frágeis. Aqueles sistemas que apresentam comportamento linear são os formadores de vidro fortes, sendo o arquétipo a sílica, SiO₂ (Figura 3). Esse tipo de representação não é utilizado apenas para a viscosidade, mas para coeficientes de transporte em geral e também para tempos de relaxação, τ .^{11, 15, 16}



Annu. Rev. Phys. Chem. 58:235-66

Figura 3 - Plot do tipo Arrhenius log $\eta \times 1/T$ apresentando alguns formadores de vidro fortes e frágeis. Figura reproduzida da referência 11.

Quanto maior o desvio da linearidade, mais frágil é o líquido e as curvas podem ser plotadas por uma variedade de equações, sendo a mais comum a Equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), $\eta = Aexp(B/[T - T_0])$ que possui três parâmetros ajustáveis. As diferentes equações podem ser puramente empíricas ou possuir fundamentação teórica. Além disso, elas são aplicáveis normalmente apenas a um intervalo dos dados, e não descrevem todo o comportamento do sistema desde temperaturas altas até a condição de líquido super-resfriado. O desvio da linearidade no *plot* de Arrhenius, está associado a uma energia de ativação que é função da temperatura, $E_a(T)$. Portanto, a procura por uma fundamentação teórica entre a energia de ativação com uma grandeza que varie com a temperatura é essencial pra explicar a fragilidade dos líquidos formadores de vidro.

Nesse sentido teorias como a de Turnbull e Cohen¹⁷ que relaciona a energia de ativação ao volume livre ou a teoria de Adam-Gibbs¹⁸ em que é feita a conexão com a entropia configuracional

são alguns exemplos de teorias que tentam estabelecer uma relação entre $E_a(T)$ e uma grandeza que varia com a temperatura.

A estrutura de líquidos iônicos vem sendo estudada por diversas técnicas espectroscópicas e também por simulações computacionais. Resultados tanto experimentais como de simulação indicam que esses líquidos apresentam heterogeneidades em escala nanométrica, formadas por domínios apolares das cadeias alquil de cátions ou ânions que ficam segregados da região polar do líquido iônico, onde está localizada a carga do íon. A parte polar do líquido iônico forma uma rede contínua pela atração entre cátion e ânion, fortemente ligados por interações coulômbicas, enquanto a porção apolar das cadeias alquil, se esta for grande o suficiente, formam microdomínios em que predominam interações de van der Waals. Com o aumento do tamanho da cadeia alquil, aumenta o tamanho do domínio apolar, mas a rede tridimensional constituída pela porção polar permanece contínua, ou seja, não há rupturas da rede polar devido ao aumento do tamanho das "bolhas" apolares.

Os primeiros indícios dessa heterogeneidade foram obtidos por simulações de Dinâmica Molecular em que a presença de um pico na região de baixo vetor de onda do fator de estrutura estático, cuja posição e intensidade variavam com o tamanho da cadeia carbônica, indicavam um alto grau de ordem intermediário (da sigla em inglês *intermediate range order* IRO) para líquidos iônicos de cadeia carbônica maior que a butílica.¹⁹ Tais resultados foram corroborados por experimentos de espectroscopia Raman,^{20, 21} espectroscopia de efeito Kerr óptico (OKE),²² espalhamento de Raio-X de baixo ângulo (SAXS)²³ e de nêutron. Essa sinergia entre dados experimentais e de simulação são a base para a interpretação dessa estrutura nanométrica heterogênea.

Qualitativamente, a visualização da estrutura heterogênea dos LIs é feita a partir de *snapshots* das configurações obtidas a partir de simulações por Dinâmica Molecular. Nessas imagens, utilizando cores diferentes para os domínios polares e apolares do LI, é possível notar claramente que com o aumento do tamanho da cadeia alquil, por exemplo na série homóloga de líquidos iônicos

[C_nC₁im][PF₆] (n = 2, 4, 6, 8, 12), formam-se regiões sequencialmente mais definidas e maiores de domínios apolares, enquanto o domínio polar mantém-se em uma rede tridimensional contínua.²⁴ Embora a visualização de *snapshots* da caixa de simulação seja útil, é importante notar que não é apenas uma configuração das inúmeras que compõe a simulação que suporta a teoria de formação de microdomínios. Análises quantitativas por meio do cálculo do fator de estrutura estático e de funções de distribuição radial para os carbonos terminais das cadeias alquílicas dos LIs, entre outras, comprovam que essa é realmente a natureza da estrutura desses líquidos iônicos e não de uma de várias configurações do ensemble.

Alguns trabalhos, no entanto, defendem que tais resultados seriam apenas consequência da anisotropia geométrica inerente aos líquidos iônicos devido às cadeias carbônicas^{25, 26} e não ao fato destes apresentarem algum tipo de ordem a longo alcance.

O estudo, então, de misturas binárias de LIs estimula ainda mais essa controvérsia já que parece evidente que em tais misturas binárias há algum grau de heterogeneidade em escala nanométrica. Estudos de SAXS mostraram que misturas de cloretos de sais de imidazólio com cadeias carbônicas com seis ou dez átomos ([C₆C₁im][Cl] e [C₁₀C₁im][Cl]) mostraram o pico em vetor de onda baixo dos líquidos iônicos puros delimitando dois casos extremos e as diferentes misturas numa progressão entre os dois componentes puros.²⁷ A interpretação dada é de que as misturas binárias, assim como os líquidos iônicos puros, formam domínios de caráter apolar devido às cadeias dos dois tipos de cátion misturados o que leva a progressão encontrada de acordo com a composição da mistura.

Já outros trabalhos de espectroscopia de efeito Kerr óptico, OKE, atribuem a segregação em domínios heterogêneos à diferença entre ânions da mistura binária estudada.²⁸ No caso de misturas contendo mesmo cátion e ânions diferentes em tamanho, Br⁻ e [Tf₂N]⁻, ocorreria segregação em microdomínios de cada tipo de líquido iônico o que justificaria que o espectro da mistura equimolar é igual a soma dos espectros puros igualmente pesados. No caso de misturas de mesmo cátions e ânion mais similares, PF₆⁻ e CF₃CO₂⁻, a mistura seria homogênea e não se observa a aditividade dos espectros que estaria associada a formação de interações novas entre as espécies misturadas, igualmente distribuídas, que não ocorrem no caso dos componentes puros. Ou seja, no caso de novas interações serem formadas quando as espécies estão igualmente distribuídas, não há aditividade dos espectros, mas quando a estrutura da mistura é baseada em domínios de cada tipo de LI puro e, portanto, as interações presentes na mistura são as mesmas que nos componentes puros, a aditividade é observada. A Figura 4 mostra um esquema bidimensional de como seria a organização dessas misturas binárias.



Figura 4 - Esquema da organização no caso de duas misturas binárias de líquidos iônicos contendo mesmo cátion e ânions distintos a. no caso de ânions similares PF_6^- e $CF_3CO_2^-$ e b. no caso de ânions diferentes em tamanho Br⁻ e Tf_2N^- .

No caso da espectroscopia Raman em frequências baixas em que se observa os modos intermoleculares, os dados obtidos devem ser condizentes com aqueles da espectroscopia de efeito Kerr óptico, pois ambas as técnicas resultam de flutuações da polarizabilidade. Dessa forma, os resultados obtidos por espectroscopia Raman de misturas binárias de líquidos iônicos podem ser diretamente confrontado com os presentes na literatura obtidos por espectroscopia OKE.

1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia estuda a interação de radiação eletromagnética com a matéria. Muitos fenômenos podem estar envolvidos nessa interação: absorção, emissão, reflexão, espalhamento, entre outros. Dependendo do fenômeno envolvido e da energia das transições relacionadas, pode-se obter diferentes informações do sistema. Por exemplo, as transições eletrônicas estão em uma região de frequência muito maior do que as rotacionais e pode-se assim estudar fenômenos diferentes utilizando técnicas que lidam com escalas de energia diferentes.

Na espectroscopia Raman, radiação eletromagnética normalmente na região do visível ou infravermelho próximo é utilizada, que estaria na escala de energia de transições eletrônicas. No entanto, essa técnica permite estudar transições vibracionais, pois diferentemente da espectroscopia no infravermelho em que há absorção de um fóton ressonante com a diferença entre níveis vibracionais, no Raman o fenômeno envolvido é o espalhamento inelástico dessa radiação após interação com a matéria.

O tratamento clássico do problema é capaz de fornecer algumas ideias fundamentais do fenômeno, mesmo que não seja capaz de cobrir todos os seus aspectos em detalhe. Começamos a descrição do problema por um campo elétrico oscilante, *E* que induz um momento de dipolo, *P*, na molécula dado por: ^{29, 30}

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\alpha}.\boldsymbol{E} \tag{1.1}$$

em que α é a polarizabilidade e seria, portanto, uma constante de proporcionalidade entre o momento de dipolo induzido e o campo elétrico incidente. No entanto, essa polarizabilidade não é um fator estático. Além de seu valor variar com a frequência, ou seja, com a energia do campo incidente, ela também é modulada pela dinâmica do sistema. Ou seja, os movimentos de vibração, rotação e translação podem variar o valor de polarizabilidade da molécula.

Dado que a polarizabilidade varia com as vibrações moleculares, pode-se escrever a sua dependência com as coordenadas normais (q_i indica a coordenada normal do modo i) em uma Série de Taylor na posição de equilíbrio:

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_0 q_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j + \dots$$
(1.2)

Considerando então o campo incidente como $E = E_0 \cos(2\pi v_0 t)$ teremos que o momento de dipolo induzido para a aproximação do oscilador eletricamente harmônico (em que a expansão em série de Taylor da polarizabilidade é truncada no termo de primeira ordem) seria:

$$\boldsymbol{P} = \alpha_0 \boldsymbol{E}_0 \cos(2\pi v_0 t) + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_0 q_i \boldsymbol{E}_0 \cos(2\pi v_0 t)$$
(1.3)

Se considerarmos ainda que o oscilador é mecanicamente harmônico, ou seja, que o deslocamento em relação à posição de equilíbrio varia com o tempo seguindo a simples relação $q_i = q_{i0} \cos(2\pi v_i t)$ teremos:

$$\boldsymbol{P} = \alpha_0 \boldsymbol{E}_0 \cos(2\pi \boldsymbol{v}_0 t) + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_0 q_{i0} \cos(2\pi \boldsymbol{v}_i t) \boldsymbol{E}_0 \cos(2\pi \boldsymbol{v}_0 t)$$
(1.4)

e fazendo uso da relação trigonométrica $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$,pode-se obter

finalmente:

$$\boldsymbol{P} = \underbrace{\alpha_0 \boldsymbol{E}_0 \cos(2\pi \boldsymbol{v}_0 t)}_{\text{Espalhamento}} + \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_{i0} \boldsymbol{E}_0 \left\{ \underbrace{\cos[2\pi (\boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{v}_i)t]}_{\text{Espalhamento Raman}} + \underbrace{\cos[2\pi (\boldsymbol{v}_0 - \boldsymbol{v}_i)t]}_{\text{Espalhamento Raman}} \right\}$$
(1.5)

Da equação 1.5 vemos que o momento de dipolo induzido oscila com frequência igual a do campo elétrico incidente (Espalhamento Rayleigh) ou então a frequência da radiação incidente, v₀,

sofre alteração pelo valor v_i da frequência de oscilação do modo *i*. No caso de a radiação espalhada ter frequência menor que a incidente temos o Espalhamento Raman Stokes e no caso contrário teríamos o espalhamento anti-Stokes.^{29, 30} Também é possível notar que para que ocorra espalhamento Raman deve haver variação da polarizabilidade com a vibração (ou seja, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_0 \neq 0$) e, mais que isso, que essa variação de polarizabilidade não seja um máximo ou mínimo justamente na posição de equilíbrio, pois nesse caso o modo não seria ativo no Raman. Por exemplo, consideremos 3 modos normais de vibração de uma molécula linear do tipo AB₂ como indica a Figura 5. No caso do modo de estiramento simétrico (em vermelho) a polarizabilidade varia entre dois extremos opostos com a vibração, ou seja, para metade do período ela possui um valor maior que o valor na posição de equilíbrio e na outra metade do período, valor menor que o da posição de equilíbrio. Com isso esse modo é ativo no Raman, pois no ponto q_i=0 a derivada não é nula. Já para os modos de vibração de estiramento assimétrico (em azul) e de deformação angular (em verde) o valor de polarizabilidade é o mesmo para fases opostas da vibração, portanto, no ponto de equilíbrio α atinge um valor de máximo ou de mínimo e a derivada será nula. Tais modos não serão ativos no Raman. Assim, não basta haver variação de polarizabilidade com o modo normal para que este seja ativo no Raman.^{30, 31}



Figura 5 - Esquema dos modos normais de vibração para uma molécula linear de fórmula gera AB_2 e a variação da polarizabilidade α com a coordenada normal de vibração.

Tanto no tratamento quântico quanto no clássico, o valor da frequência vibracional v_i é dado por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
(1.6)

em que *k* é a constante de força da mola no modelo massa-mola considerado e μ é a massa reduzida do sistema. Considerando o oscilador harmônico teremos que a as transições permitidas serão aquelas em que $\Delta v = \pm 1$ e assim o espectro vibracional seria dado pelas transições fundamentais dos modos ativos no Raman. No entanto, a aproximação harmônica nem sempre corresponde à realidade e assim pode-se observar harmônicas e banda de combinação nos espectros.²⁹

Como o espalhamento Raman envolve dois fótons (incidente e espalhado) o tratamento do problema torna-se menos intuitivo que no caso de uma absorção em que o fóton possui exatamente a energia da transição estudada. No caso do espalhamento Raman "normal" (no sentido de não ressonante) o fóton incidente não possui a energia de uma transição entre níveis estacionários da molécula.

Surge então o termo de estado virtual que pela própria nomenclatura leva a uma dificuldade de entendimento, pois aparenta ser "não real". Este nada mais é que um autoestado, ou seja, obtido pela resolução da Equação de Schrödinger, mas do sistema perturbado, formado por molécula + fóton (perturbação). A sua descrição é dada por Teoria de Perturbação por uma combinação linear dos autoestados estacionários da molécula não perturbada, portanto, ele é tão real quanto os demais.

A imagem da Figura 6 mostra a representação usual do efeito Raman e infravermelho. A vantagem dessa representação é que nela é possível observar qual seria, qualitativamente, a escala de energia dos fenômenos envolvidos. No caso da espectroscopia no infravermelho, a energia do fóton é a da transição entre níveis vibracionais, muito menor que a energia do fóton no caso do

espalhamento Raman que possui uma energia intermediária entre estados eletrônicos da molécula (no caso do Raman normal). No entanto, o esquema traz a desvantagem de representar do mesmo modo (por uma seta vertical) dois fenômenos distintos (absorção e espalhamento). Dessa forma, parece que há uma absorção do fóton e a molécula passa de um estado inicial para o estado virtual, que não é estado estacionário da molécula. Como discutido anteriormente, o estado virtual é autoestado do sistema perturbado e, portanto, a Figura 6 mostra simultaneamente autoestados do sistema isolado e perturbado.

Um modo de compreender o efeito Raman é que ao interagir com o fóton, este é aniquilado e o sistema sofre uma perturbação em todos os seus níveis de energia, portanto, a representação da Figura 6, mostrando uma transição entre níveis da molécula isolada e perturbada, seria contraditória.



Figura 6 - Esquema mostrando a absorção no infravermelho e o espalhamento Rayleigh e Raman e a diferença de energia envolvida para esses fenômenos

Espectro Raman em frequências baixas

O espalhamento Rayleigh normalmente não é alvo de atenção do espectroscopista vibracional já que não fornece informação vibracional a respeito do sistema estudado. No entanto, é importante notar que embora essa região do espectro não contenha informações vibracionais intramoleculares,

ela contém informações acerca da sua dinâmica intermolecular. Na equação 1.2 considerou-se a variação da polarizabilidade com os modos normais do sistema, no entanto esses não são os únicos graus de liberdade que podem levar a variação na polarizabilidade. Como dito anteriormente, qualquer dinâmica do sistema pode levar à mudança no valor de α .

Com isso, temos que a cauda Rayleigh ou Espalhamento quase-elástico em líquidos surge dessa dinâmica intermolecular que, se causar variação na polarizabilidade, poderá ser ativa no Raman. No caso de sólidos cristalinos, essa região do espectro contém picos bem definidos e finos dos modos de rede do cristal, ou seja, da dinâmica vibracional intermolecular da rede cristalina.

No caso de líquidos super-resfriados formadores de vidro, a mudança com a temperatura nessa região do espectro é grande e bastante característica desse tipo de sistema como mostra a Figura 7. Já a região de frequências altas sofre pouca mudança com a temperatura.³² A componente do espalhamento quase-elástico relacionada à relaxação rápida, na faixa de picosegundos, do sistema diminui de intensidade com o abaixamento da temperatura. Com o congelamento do sistema, sua intensidade se torna tão baixa que é possível então observar um pico na região de frequências baixas que encontrava-se encoberto pela outra componente devido a sua alta intensidade a altas temperaturas. Esse é o chamado pico de Bóson e reflete as vibrações intermoleculares do sistema e sua atribuição ainda é muito debatida na literatura.



Fig. 3. Normalized low-frequency Raman spectra of B_2O_3 ($T_g = 526$ K), glycerol ($T_p = 186$ K), *m*-tricresyl phosphate (*m*-TCP, $T_p = 206$ K) and $Ca_{0.4}K_{0.6}(NO_3)_3$ (CKN, $T_g = 333$ K); the *numbers* indicate temperatures in K, the *arrow* the position of the boson peak (adapted from Sokolov et al., 1994).

Figura 7 - Dependência com a temperatura de espectros Raman reduzidos de alguns líquidos formadores vidro. As flechas indicam a posição do pico de Bóson. Figura reproduzida da referência 27.

Com isso temos que a análise da região de baixas frequências fornece informações da dinâmica intermolecular do sistema. No entanto, essas informações também podem ser obtidas a partir das bandas em frequências altas, o que será considerado no próximo tópico.

1.3 Dinâmica de Líquidos

Na análise de um espectro vibracional muita atenção é dada à posição das bandas e ao seu padrão de intensidade. Tais dados são característicos da molécula ou substância estudada e muita informação pode ser obtida a partir deles. No entanto, enquanto a frequência da banda de um espectro vibracional de um líquido depende de parâmetros estáticos das moléculas que o formam, como massa, constante de força, carga e distância de ligações, a forma da banda e sua largura dependem de parâmetros dinâmicos da fase condensada.³³

É possível, então, analisar um espectro considerando-o como proveniente de uma molécula isolada e assim obter as informações intramoleculares contidas nele. Mas também é possível analisalo de forma mais real, considerando que aquela não é a resposta de uma única molécula à perturbação dada por um campo eletromagnético. Na realidade, mede-se a resposta de diversas moléculas que interagem entre si e, portanto, sofrem diversas perturbações provenientes das moléculas vizinhas e essa interação varia com o tempo. Os dados dessa dinâmica do líquido também estão contidos no espectro.

O espectro em fase gasosa de uma substância em geral apresenta bandas mais finas e é possível observar a estrutura rotacional, mas quando consideramos a fase líquida a interação de uma molécula com suas vizinhas causa flutuação do potencial sentido por aquela molécula, alterando seus níveis de energia e, então, a forma de linha contém a informação dessas interações intermoleculares.

A informação dinâmica contida num espectro que é dado em função da frequência ($I(\omega)$) pode ser melhor visualizada e interpretada se for reportada em função do tempo. As informações são convertidas entre esses dois domínios a partir de uma transformada de Fourier.³³

A função obtida a partir da transformada de Fourier do espectro que seria, portanto, a sua análoga no domínio do tempo é a função de correlação no tempo, C(t). Assim temos:

$$C(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I(\omega) e^{-i\omega t}$$
(1.7)

Da mesma forma, a transformada de Fourier de C(t) leva ao espectro correspondente. A função de correlação no tempo de uma propriedade A $(C_A(t))$, portanto é uma ferramenta importante para análise da dinâmica do sistema e iremos nos aprofundar no seu significado.

Se considerarmos que a propriedade *A* é função do estado do sistema (da posição e do momento de todas as *N* partículas que o compõe), como este varia com o tempo, a propriedade A também será função do tempo.

$$A(t) \equiv A[\vec{\boldsymbol{r}}^{N}(t), \vec{\boldsymbol{p}}^{N}(t)]$$
(1.8)

A função de correlação no tempo é dada então por:

$$C_A(t) = \left\langle A(t).A(0) \right\rangle \tag{1.9}$$

em que a notação $\langle ... \rangle$ indica média no ensemble. A(t) representa o valor da propriedade num tempo t e A(0) é o valor de A no tempo 0, considerado inicial. A média é feita em diferentes estados iniciais, ou seja, considerando que qualquer tempo representa uma configuração inicial, o momento de acionamento do cronômetro. O que realmente importa é o Δ t analisado. Desse modo, C(t)representa uma propriedade média do sistema. Embora o movimento de uma partícula possa parecer totalmente aleatório, ao considerar a média pode-se notar que há uma correlação.

Portanto, a função de correlação no tempo indica o decaimento médio de uma propriedade de um valor máximo ao valor médio do sistema (para $t \to \infty$), quando a propriedade perde a correlação. No tempo zero temos $C_A(0) = \langle A(0).A(0) \rangle = \langle A^2 \rangle$, a média do quadrado do valor da propriedade. E para tempos longos a propriedade perdeu correlação e assim seu valor é $C_A(\infty) = \langle A \rangle . \langle A \rangle = \langle A \rangle^2$, o quadrado da média. O gráfico de C(t) é normalmente reportado normalizado por C(0), de forma que em t = 0, C(t) = 1. Dessa forma, o gráfico de correlação no tempo parte de 1, ou 100% de correlação, e decai a um patamar em $\langle A \rangle^2$, para valores altos de t.

Para cada propriedade da função de correlação, há um espectro correspondente, já que basta realizar uma transformada de Fourier, que nada mais é que uma ferramenta matemática para converter a informação entre os domínios do tempo e da frequência. Isso não significa que o espectro correspondente possa ser obtido experimentalmente. A função de correlação de algumas propriedades leva a um espectro com sentido físico, desde que haja uma técnica espectroscópica que prove aquela propriedade em questão.

Além disso, as funções de correlação consideradas até aqui são na realidade funções de autocorrelação, que levam em conta o valor da mesma propriedade A em valores distintos de tempo.

De forma mais geral, a função de correlação no tempo é dada pela equação 1.10 que mede a correlação entre propriedades diferentes do sistema.

$$C_{AB}(t) = \left\langle A(t).B(0) \right\rangle \tag{1.10}$$

Nesse caso, não seria possível obter o espectro experimental que leva a essa função de correlação, mas as possibilidades de cálculo são bem mais abrangentes e pode-se obter diferentes informações que não são necessariamente acessíveis experimentalmente.

Para aqueles casos em que há uma técnica espectroscópica correspondente temos, como exemplo, a transformada de Fourier da função de autocorrelação do momento de dipolo levaria a um espectro infravermelho; já a da polarizabilidade levaria a um espectro Raman; se considerássemos o momento de dipolo do líquido como um todo, e não da molécula, teríamos um espectro de relaxação dielétrica e assim sucessivamente.

No caso da espectroscopia Raman, a propriedade que deve ser analisada é a polarizabilidade, ou melhor, a sua variação com as coordenadas normais (equação 1.2). A função de correlação no tempo que contém a informação contida em todo o espectro pode ser bastante complexa pois envolve informações de dinâmicas em diferentes frequências que ocorrem simultaneamente no sistema. Na Figura 8 temos como seria a função de correlação de um líquido que possui uma componente de relaxação e uma função de um oscilador de frequência mais alta (Figura 8.a). Dessa forma, a função de correlação resultante seria do tipo de um oscilador amortecido (Figura 8.b). Ao realizar a Transformada de Fourier, o espectro correspondente levaria a uma componente de relaxação em frequências baixas e a um *spike* no valor de frequência do oscilador (Figura 8.c). Para um caso real, em que o sistema possui não só um, mas diversos modos de vibração, pode-se imaginar como o padrão da função de correlação pode ser complicado. Assim, pode ser mais fácil visualizar a informação no domínio da frequência, no entanto, o importante é notar que exatamente a mesma informação está contida nas duas representações.



Figura 8 - Comparação entre a função de correlação no tempo com duas componentes, uma componente de decaimento exponencial e um oscilador (a), como seria a função de correlação no tempo resultante (b) e o espectro obtido para o caso dessa função de correlação, com um componente em baixa frequência relativo ao decaimento exponencial e um pico no valor de frequência do oscilador (c).

Tomando o caminho inverso, ou seja, a partir do espectro obter a informação no tempo, uma função de correlação experimental, muitos dados podem ser obtidos a partir da forma de linha de uma banda que esteja isolada no espectro e realizando a sua Transformada de Fourier. No caso da espectroscopia vibracional, a forma de linha apresenta informações acerca da relaxação vibracional e relaxação rotacional do sistema. A Espectroscopia Raman apresenta grande vantagem sobre a espectroscopia no infravermelho nesse sentido, pois pode-se obter espectros Raman polarizado I_{vv} (em que a radiação espalhada tem mesma polarização da incidente) e depolarizado I_{vH} (em que as

radiações espalhada e incidente tem polarização perpendiculares entre si) que permitem obter as funções de correlação vibracional e rotacional separadamente. O componente isotrópico do espectro Raman depende apenas da correlação vibracional do sistema, $C_v(t)$ e é dado por:

$$I_{iso} = I_{VV} - \frac{4}{3} I_{VH}$$
(1.11)

$$I_{iso} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \ e^{-i\omega t} C_{v}(t)$$
(1.12)

Já o componente anisotrópico depende tanto da correlação vibracional quanto da reorientacional, $C_{vr}(t)$ e é dado por:

$$I_{aniso} = I_{VH}$$
(1.13)

$$I_{aniso} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \ e^{-i\omega t} C_{vr}(t)$$
(1.14)

A função de correlação reorientacional pura pode ser obtida a partir da aproximação do produto, ou seja, admite-se que devido a diferença na escala de tempo entre a relaxação vibracional e reorientacional, essas dinâmicas podem ser separadas e descritas por um simples produto.

$$C_{vr}(t) \approx C_v(t).C_r(t)$$
(1.15)

Com isso, a partir do espectro é possível obter as funções de correlação experimentais do sistema e compará-las com modelos e, a partir desse ajuste, obter parâmetros quantitativos que permitem caracterizar a dinâmica do sistema.

A relaxação vibracional pode ocorrer por três mecanismos diferentes, relaxação de energia vibracional, transferência de energia ressonante intermolecular e por *dephasing* vibracional^{33, 34}. No primeiro caso, a população de níveis vibracionais excitados retorna ao estado fundamental pela dissipação de energia de *phonons* de energia média *kT*, num processo análogo ao de relaxação T₁ da

ressonância magnética nuclear. No segundo processo, a perda de população de um nível excitado leva ao ganho de energia de um segundo oscilador numa molécula vizinha que encontrava-se no estado fundamental.

O terceiro e último mecanismo será o mais discutido por ser o mais importante em fase condensada já que ocorre em menor escala de tempo. O *dephasing* vibracional está relacionado ao alargamento da banda pelos diferentes valores de frequência sentido pelo oscilador devido às interações entre ele e o meio. Esse mecanismo de relaxação é análogo ao processo de relaxação T₂ da ressonância magnética nuclear. As interações entre o oscilador e as moléculas do meio em diferentes posições e orientações causam perturbações instantâneas que deslocam o valor de energia dos níveis de energia do oscilador. Com isso, o valor da frequência da transição bem definida do oscilador não perturbado passará a ser uma distribuição de frequências em torno de um valor médio.^{33, 34}

A função de correlação vibracional pode ser obtida a partir do oscilador de Kubo em que se considera que o oscilador de frequência natural ω_0 sofre uma perturbação modulada aleatoriamente.³³ Dada a amplitude vibracional, q(t) que varia no tempo, sua equação de movimento pode ser descrita como

$$\frac{d}{dt}q(t) = \frac{i}{\hbar}Hq(t)$$
(1.16)

sendo que o hamiltoniano envolve a soma do termo do sistema vibracional não perturbado e um termo de perturbação dependente do tempo. A partir da solução para a Equação 1.16, pode-se escrever a função de correlação no tempo vibracional, que representa a transformada de Fourier da banda Raman isotrópica (Equação 1.12).

Desconsiderando o termo dependente de ω_0 que indica onde a banda estará centrada, a forma de linha será dependente do seguinte termo:
$$\langle q(t)q(0)\rangle = \left\langle \exp\left\{i\int_{0}^{t} dt'\omega_{1}(t')\right\}\right\rangle$$
 (1.17)

em que ω_1 representa o deslocamento instantâneo no valor de frequência do oscilador, ou seja, $\omega_1 = \omega(t) - \omega_0$.

A Equação 1.17 pode ser simplificada utilizando-se uma expansão cumulante até segunda ordem obtendo-se,

$$\left\langle q(t)q(0)\right\rangle = \exp\left[-\int_{0}^{t} (t-t')\left\langle \omega_{1}(t')\omega_{1}(0)\right\rangle dt'\right]$$
(1.18)

A função de correlação vibracional, portanto, dependerá da função de correlação de flutuação da frequência vibracional, $\chi(t) \quad (\chi(t) = \langle \omega_1(t')\omega_1(0) \rangle)$. Nesse contexto, pode-se considerar dois limites distintos, um regime de flutuação lenta e um de flutuação rápida. No primeiro caso, a flutuação de frequência vibracional decai mais lentamente que a amplitude vibracional, $\tau_{\omega} >> \tau_{v}$, em que τ_{ω} é o tempo de relaxação da flutuação de frequência vibracional e τ_{v} o tempo de relaxação de uma variável A está relacionada à sua função de correlação no tempo por:

$$\tau_A = \int_0^\infty C_A(t) dt \tag{1.19}$$

Para esse caso, de regime lento, a função de correlação vibracional será dada por

$$\langle q(t)q(0)\rangle \approx \exp\left\{-\left\langle \left|\omega_{1}(0)\right|^{2}\right\rangle \frac{t^{2}}{2}\right\}$$
(1.20)

e a forma de linha será dada por uma gaussiana.

$$I(\omega) \propto \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\left\langle \left|\omega_1(0)\right|^2\right\rangle}\right)$$
(1.21)

Já no caso do regime rápido, o decaimento da flutuação da frequência vibracional é maior que o decaimento vibracional, ou seja, $\tau_{\omega} << \tau_{v}$ e a função de correlação vibracional será

$$\langle q(t)q(0)\rangle \approx \exp\left\{-\left\langle \left|\omega_{1}(0)\right|^{2}\right\rangle \tau_{\omega}t\right\}$$
(1.22)

A forma de linha será dada por uma Lorentziana cuja largura de banda será dada por

$$\Delta \nu = 2 \left\{ \tau_{\omega} \left\langle \left| \omega_{1}(0) \right|^{2} \right\rangle \right\}$$
(1.23)

É importante notar que no regime rápido a função de correlação depende tanto da distribuição de frequência vibracional quanto de au_{ω} . Já no caso do regime lento, a forma de linha dependerá apenas do desvio médio quadrático de flutuação da frequência vibracional.

Uma fórmula muito utilizada para a análise de funções de correlação vibracional é a Equação de Kubo, em que se considera um decaimento exponencial para a função de correlação de flutuação da frequência vibracional. Assim, $\chi(t) = \exp(-t/\tau_{\omega})$ e fazendo as substituições necessárias, a função de correlação vibracional será dada por

$$C_{\nu}(t) = \exp\left\{-\left\langle\left|\omega_{1}(0)\right|^{2}\right\rangle\left[\tau_{\omega}^{2}\left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\omega}}\right)-1\right)+\tau_{\omega}t\right]\right\}$$
(1.24)

A Equação 1.24 apresenta os mesmos limites apresentados anteriormente, no caso da modulação lenta $\langle |\omega_1(0)|^2 \rangle \tau_{\omega}^2 >> 1$ e a forma de linha será dada por uma gaussiana, e no caso da modulação rápida $\langle |\omega_1(0)|^2 \rangle \tau_{\omega}^2 << 1$ e a banda será uma Lorentziana.

Portanto, para realizar o ajuste entre os dados experimentais e a equação 1.24 basta otimizar o parâmetro τ_{ω} , pois o termo $\langle |\omega_1(0)|^2 \rangle$ pode ser obtido experimentalmente através do segundo momento vibracional, M_2 :

$$M_{2} = \left\langle \left| \omega_{1}(0) \right|^{2} \right\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_{0})^{2} I_{iso}(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} I_{iso}(\omega) d\omega}$$
(1.25)

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

- Obter espectros Raman na região de frequências baixas de misturas binárias de líquidos iônicos em função da temperatura.
- Comparar espectros Raman de misturas de líquidos iônicos com resultados da literatura obtidos por espectroscopia OKE.
- Avaliar a proposta de heterogeneidade estrutural em escala nanométrica em misturas de líquidos iônicos.
- Estudar relaxação vibracional em líquidos iônicos pela análise de formas de bandas
 Raman dos líquidos iônicos contendo ligação C tripla N.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os líquidos iônicos utilizados bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio (>99%), bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio (>99%), bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio (>99%), , brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio (>99%) e tiocianato de 1etil-3-metilimidazólio (>98%) foram obtidos da lolitec e o líquido iônico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(3-cianopropil)-3-methilimidazólio foi obtido da Aldrich. As estruturas dos cátions e ânions que compõe os líquidos iônicos estudados encontram-se na Figura 9:

1-etil-3-metilimidazólio $[C_2C_1im]^+$



 $\begin{array}{l} 1\text{-}(3\text{-}Cianopropil)\text{-}3\text{-}methylimidazólio}\\ \left[\text{NC}_4\text{C}_1\text{im}\right]^+\end{array}$



 $[Tf_2N]^{T}$

1-hexil 3-metilimidazólio $\left[C_6C_1im\right]^{\scriptscriptstyle +}$

1-butil-3-metilimidazólio $[C_4C_1im]^+$



tiocianato [SCN]⁻

Figura 9 - Cátions e ânion formadores dos Líquidos Iônicos utilizados.

Além dos LIs puros também foram analisadas mistura binárias dos LIs seja com mesmo cátion e ânions diferentes, $[C_6C_1im][Tf_2N]$ e $[C_6C_1im][Br]$, ou com mesmo ânion e cátions diferentes $[C_6C_1im][Tf_2N]$ e $[C_2C_1im][Tf_2N]$. As misturas binárias foram feitas em três frações molares diferentes de um dos componentes; x=0,1; 0,5 ou 0,9.

Br

brometo

Br

A análise térmica foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas Ivo Giolitto do IQ-USP com um calorímetro diferencial exploratório modelo DTA-50 (Shimadzu) em cadinho de alumínio hermeticamente selado com uma prensa. Nitrogênio líquido foi utilizado para refrigeração. As amostras foram inicialmente aquecidas acima da temperatura ambiente para remover qualquer núcleo cristalino eventualmente presente e então foram resfriadas até *ca.* 180 K a uma taxa de 10 K.min⁻¹, para serem então reaquecida acima da temperatura ambiente.

Os espectros Raman em baixa frequência foram obtidos em um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 triplo monocromador, com detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido, na configuração subtrativa, de modo que fosse possível obter espectros o mais próximo possível da linha de excitação, a partir de cerca de 5 cm⁻¹. Para minimizar a fluorescência que os líquidos iônicos apresentam a linha de excitação utilizada foi a de 647,1 nm de um laser misto de Ar⁺ e Kr⁺ da marca Coherent Innova 70C com potência de 250 mW. No caso do líquido lônico [NC₄C₁im][Tf₂N] foi usada a linha em 676,4 nm de um laser de Kr⁺ da marca Coherent Innova 90. A resolução espectral dos espectros obtidos é de 2 cm⁻¹.Nas medidas em função da temperatura um criostato OptistatDN da Oxford Instruments preenchido com nitrogênio líquido foi utilizado. A secagem dos líquidos iônicos foi feita em alto vácuo (10⁻⁵ bar) por *ca.* 48h no criostasto.

Para a análise de forma de linha do estiramento CN, foram medidas as bandas em 2055 e 2250 cm⁻¹ dos líquidos iônicos [C₂C₁im][SCN] e [NC₄C₁im][Tf₂N], respectivamente. A fim de confirmar a confiabilidade da forma de linha dada pelo equipamento Jobin-Yvon T64000, foi feita a comparação da banda obtida nesse equipamento com a registrada no equipamento Jobin-Yvon U1000 duplo monocromador em que o sistema de detecção é uma fotomultiplicadora (Figura 10.a). A banda analisada foi a banda v₁ do estiramento C-I do iodometano que possui um extenso estudo na literatura de sua forma de linha³⁵⁻³⁷. Os espectros do iodometano foram obtidos utilizando como radiação incidente a linha em 514,5 nm do Ar⁺. A forma de linha do iodometano também foi analisada em um microscópio Raman Renishaw inVia acoplado com um microscópio Leica e um





Figura 10 - Comparação da forma de linha da banda em 522 cm⁻¹ do iodometano em diferentes equipamentos. a. Jobin-Yvon T6400 com sistema de detecção CCD e Jobin Yvon U1000 com fotomultiplicadora, b. Jobin Yvon T64000 e Renishaw inVia

Como mostra a Figura 10.a, o equipamento Jobin-Yvon T64000 foi capaz de reproduzir a forma de linha do iodometano, no entanto, o mesmo não ocorreu para o equipamento Renishaw inVia, em que a banda obtida é consideravelmente mais larga do que a obtida no equipamento com melhor resolução.

Portanto, os espectros da banda do estiramento CN foram obtidos com o Jobin-Yvon T64000 e para tanto foram registrados espectros polarizado e despolarizado com um polarizador e um *scrambler* na saída da radiação espalhada para evitar falsificação na intensidade medida pelo equipamento. A função de correlação no tempo foi obtida a partir da transformada de Fourier do espectro. Esta foi feita numericamente com um programa escrito pelo grupo em linguagem FORTRAN.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectros Raman em baixa frequência de líquidos iônicos e suas misturas binárias

O espectro Raman do líquido iônico $[C_2C_1im][Tf_2N]$ em função da temperatura encontra-se na Figura 11.a na região de 5 a 800 cm⁻¹. É possível observar que este líquido iônico sofre cristalização com a diminuição da temperatura, pois na fase líquida o espalhamento quase elástico, I_{QES} , é predominante, e sua intensidade diminui a medida em que o sistema é resfriado, no entanto, para T=230 K observa-se um espectro de baixa frequências característico da fase cristalina, com picos finos que refletem a organização desse estado sólido e são relativos aos modos de rede do cristal (Figura 11.b). Com exceção do pico em ~120 cm⁻¹ que é relativo a um modo intramolecular do ânion [Tf2N]⁻, os demais modos são relativos à dinâmica intermolecular da fase cristalina.

Os espectros foram normalizados pela banda do ânion $[Tf_2N]^-$ em ~740 cm⁻¹ que é bastante intensa e característica deste ânion. As bandas na região de 270-350 cm⁻¹ não foram utilizadas por mostrarem dependência de intensidade com a conformação do ânion³⁸ e, portanto, não serem tão adequadas para a normalização do espectro. É importante ressaltar que a partir desta abordagem de normalização dos espectros é possível comparar diferentes líquidos iônicos desde que ambos possuam uma banda em comum na região de frequências altas. Tal estratégia foi adotada para comparar os espectros de $[C_6C_1im][Tf_2N]$ e $[C_2C_1im][Tf_2N]$ e suas misturas binárias.



Figura 11 – a. Espectro Raman do líquido iônico $[C_2C_1im][Tf_2N]$ em função da temperatura. Normalização feita pela banda em 740cm⁻¹ (banda destacada). O detalhe da Figura mostra a região de baixas frequências ampliada. b. Espectro Raman da fase cristalina desse LI em T= 230 K.

O líquido iônico $[C_6C_1im][Tf_2N]$ apresenta espectros Raman com um comportamento diferente em função da temperatura (Figura 12). A I_{QES} diminui com a temperatura progressivamente até o aparecimento do chamado pico de Bóson para temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea, T_g. Esse líquido iônico, portanto, passa de líquido a líquido super-resfriado e então vitrifica, ou seja, forma um sólido amorfo que apresenta um espectro Raman composto pela componente larga em *ca.* 20 cm⁻¹, e não os picos finos característicos do cristal como os da figura 11.b.



Figura 12 - Espectro na região de frequências baixas do líquido iônico $[C_6C_1im][Tf_2N]$ em função da temperatura. A normalização entre os espectros foi feita pela banda em 740 cm⁻¹. O detalhe mostra a região de baixa frequências ampliada.

Portanto, a partir dos espectros Raman de baixa frequência pode-se inferir qual o comportamento apresentado pelo líquido iônico e acompanhar as mudanças que o sistema sofre com a diminuição de temperatura, pois o espectro reflete tais modificações. Medidas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) de cada líquido iônico (Figura 13) mostram que o LI $[C_2C_1im][Tf_2N]$ apresenta pico de cristalização e de fusão em T=222 K e T=257 K, respectivamente. Tais resultados estão de acordo com os da literatura.³⁹ Já o LI $[C_6C_1im][Tf_2N]$ não apresentou tais picos, mas é

possível notar o evento de transição vítrea em T=187 K e alguns eventos de menor magnitude na etapa de aquecimento do ciclo, associados à cristalização fria em 253 K e posterior fusão em 267 K. A análise térmica corrobora, portanto, o comportamento observado por espectroscopia Raman em que o líquido iônico com a cadeia carbônica menor cristaliza facilmente, enquanto o líquido iônico de cadeia alquil maior, que dificulta a organização do sistema no retículo cristalino com a diminuição da temperatura, sofre transição vítrea.

Os eventos observados na etapa de aquecimento do LI $[C_6C_1im][Tf_2N]$ não foram observados por espectroscopia Raman, pois foi feito apenas uma etapa de resfriamento do sistema da temperatura ambiente a 180 K, mas não foram obtidos espectros reaquecendo o sistema.



Figura 13 - DSC dos líquidos iônicos [C₂C₁im][Tf₂N] e [C₆C₁][Tf₂N] puros.

Para os espectros em frequências baixas normalmente é reportado o espectro Raman despolarizado. A Figura 14 apresenta os espectros polarizado e despolarizado em duas temperaturas diferentes para o LI [C₆C1im][Tf₂N], e os fatores de polarização para esse LI (Figura 14.c) e para o

[C₂C₁im][Tf₂N] (Figura 14.d). Como os fatores de polarização são constantes para diferentes temperaturas na faixa de baixa frequência (de 0 a 100 cm⁻¹), pode-se usar os espectros sem escolha de polarização. Com isso obtém-se espectros mais intensos e, experimentalmente, é mais rápido adquiri-los, já que é necessário menos tempo de acúmulo, principalmente em temperaturas baixas, quando o espectro torna-se mais ruidoso. Além disso, o fato de poder ser usado o espectro sem escolha de polarização é essencial devido à estratégia adotada para normalização entre diferentes amostras, pois o fator de depolarização da banda em 740 cm⁻¹ é nulo, ou seja, essa banda é polarizada e, portanto, não seria possível normalizar os espectros a partir dela se fosse utilizado o espectro Raman despolarizado.



Figura 14 - Espectros polarizado (I_{VV}) e despolarizado (I_{VH}) na região de frequências baixas para o líquido iônico [C_6C_1 im][Tf_2N] obtidos em temperaturas diferentes a. 298K e b. 200K. c. o fator de de polarização praticamente constante nessa faixa de frequência para essas duas temperaturas. d. o fator de polarização para o LI [C_2C_1 im][Tf_2N]

As três misturas binárias feitas entre esses líquidos iônicos foram também analisadas e utilizouse a banda em 740 cm⁻¹ para normalização dos espectros como discutido anteriormente. As misturas continham, em fração molar, 0,1; 0,5 ou 0,9 de [C₂C₁im][Tf₂N]. A Figura 15 mostra os espectros dos líquidos iônicos puros e das misturas binárias nas três frações molares distintas. É possível notar que, independente da fração molar da mistura estudada, a intensidade do espalhamento quase-elástico na região de baixas frequências é menor que no caso dos componentes puros.

O espalhamento quase-elástico está relacionado a relaxação rápida do sistema, na faixa de picosegundos, e é chamado de relaxação rápida *B*, pois ocorre em frequências mais altas em

comparação a relaxação estrutural (relaxação α) que ocorre em tempos bem maiores (menor frequência). O fato da componente de relaxação rápida nas misturas binárias ser menor que no caso dos líquidos iônicos puros é intrigante e indica que há algum grau de organização estrutural nessas misturas. É possível, então, pensar em um modelo em que os cátions $[C_6C_1im]^+$ formariam microdomínios devido a cadeia carbônica lateral, que é grande o suficiente para que haja segregação a partir da atração entre essas porções apolares do cátion. Essas regiões apolares estariam embebidas num banho formado pelos íons $[C_2C_1im]^+$ e $[Tf_2N]^-$ com os quais a cabeça do cátion $[C_6C_1im]^+$ (onde está localizada a carga) sofre interação formando uma rede em três dimensões pela interação desses domínios polares.





Figura 15 - Espectros Raman na região de baixas frequências para duas temperaturas distintas dos líquidos iônicos $[C_6C_1im][Tf_2N]$ e $[C_2C_1im][Tf_2N]$ e três misturas binárias em frações molares diferentes.

Até em frações molares muito pequenas ou muito altas de um dos componentes do líquido iônico, ou seja, em uma situação limite em que o líquido iônico está praticamente puro, em fração molar de 0,9, já é possível observar a componente de relaxação rápida com intensidade mais baixa que nos casos dos líquidos iônicos puros. Na mistura com $x_{[C_2C_1im][T_2N]} = 0,9$ foi possível obter facilmente o líquido super-resfriado, lembrando que quando o líquido iônico $[C_2C_1im][T_2N]$ estava puro a cristalização ocorria facilmente e, independente da taxa de resfriamento utilizada, esse LI não sofreu transição vítrea. Mesmo na situação limite apresentada, em que a fração molar do $[C_6C_1im][Tf_2N]$ é ínfima, ocorre uma mudança clara no sistema, já que mesmo com taxas de resfriamento iguais às utilizadas para o líquido iônico puro não foi observada cristalização, e o estado de líquido super-resfriado foi obtido (Figura 16). Essa mistura foi resfriada até 150 K e não foi observada cristalização. Os *DSCs* de duas misturas binárias, com frações molares de $[C_2C_1im][Tf_2N]$ nenhum pico de cristalização, mas ambas mostraram transição vítrea com T_g em 183 e 180 K, respectivamente. Novamente, na etapa de aquecimento é possível notar alguns eventos de menor magnitude, indicando a complexidade desses sistemas.



Figura 16 - Espectro Raman na região de baixas frequências da mistura binária entre líquidos iônicos $[C_2C_1im][Tf_2N] = [C_6C_1im][Tf_2N]$ na fração molar $x_{[emIm][Tf_2N]} = 0,9$ em função da temperatura. b. DSC de duas misturas binárias dos líquidos iônicos

Muitas técnicas espectroscópicas são utilizadas para obter dados estruturais e dinâmicos de líquidos iônicos. A espectroscopia de Efeito Kerr óptico (OKE) é amplamente utilizada para o estudo da dinâmica de LIs na faixa de frequência de THz^{22, 28, 40, 41}. Além dos LIs puros, estudos de espectroscopia OKE também analisaram misturas binárias de líquidos iônicos e indicaram dois comportamentos distintos para misturas de mesmo cátion (1-pentil-3-metilimidazólio) e ânions diferentes²⁸. Na interpretação proposta pelos autores, no caso em que os ânions eram diferentes em tamanho (Tf₂N⁻ e Br⁻), o espectro da mistura era uma média dos líquidos iônicos puros devidamente pesados. Ou seja, a mistura apresentou comportamento intermediário entre cada componente puro e a interpretação dada foi que a organização estrutural desses LIs era tal que formavam-se microdomínios de cada LI puro no caso em que os ânions são distintos em tamanho. Dessa forma, o espectro da mistura seria apenas uma soma ponderada de cada componente. Já no caso de os líquidos iônicos compostos de mesmo cátion e ânions diferentes, porém similares em tamanho (como Tf₂N⁻ e PF₆), tais microdomínios não se formariam e o espectro resultante não é uma simples média dos componentes puros.

Como a espectroscopia Raman e a espectroscopia de efeito Kerr óptico provam flutuação da polarizabilidade, os dados obtidos por essas duas técnicas podem ser diretamente confrontados. Dessa forma, os espectros Raman em baixa frequência ($0 < \omega < 100 \text{ cm}^{-1}$) dos líquidos iônicos puros e suas misturas foram obtidos, para comparação com os resultados presentes na literatura de espectroscopia OKE. Para analisar os resultados, os espectros foram reportados na forma de susceptibilidade χ "(ω), que reduz a contribuição do espalhamento quase-elástico e está relacionada com o espectro experimental, $I(\omega)$ por

$$\chi''(\omega) = \frac{I(\omega)}{[n(\omega)+1]}$$
(4.1)

em que $n(\omega)$ é o fator de população de Bose-Einstein, $n(\omega) = \left[\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$. Os espectros

Raman e OKE diferem entre si apenas por esse termo de população térmica, ou seja, o espectro Raman na forma de susceptibilidade e os espectros OKE podem ser diretamente comparados como mostra a Figura 17. Os espectros Raman em função da temperatura apresentam diminuição da contribuição do espalhamento quase-elástico. No detalhe da figura 17 esses mesmos espectros são reportados na forma de susceptibilidade e a linha vermelha mostra o espectro OKE para este líquido iônico.



Figura 17 - Espectros Raman do líquido iônico $[C_4C_1im][Tf_2N]$ em função da temperatura. No detalhe essas mesmas curvas na representação de susceptibilidade e sua comparação com o espectro OKE desse mesmo líquido iônico a temperatura ambiente (curva vermelha⁴¹).

Dando continuidade ao estudo de misturas binárias entre líquidos iônicos, foram analisadas misturas com mesmo cátions e ânions diferentes, $[C_6C_1im][Tf_2N]$ e $[C_6C_1im][Br]$. Nesse caso, os dois LIs puros sofrem transição vítrea com a diminuição da temperatura. O DSC do $[C_6C_1im][Tf_2N]$ já foi apresentado na Figura 13 e o DSC do $[C_6C_1im][Br]$ encontra-se na Figura 18. Novamente é possível notar que não há picos relativos à cristalização, mas é possível observar a transição vítrea em T=182



Figura 18 – Calorimetria diferencial exploratória do líquido iônico [C₆C₁im][Br].

Os espectros Raman na representação de susceptibilidade para os LIS $[C_6C_1im][Tf_2N]$ e $[C_6C_1im][Br]$ e para a mistura binária equimolar entre esses LIs, a 293 K encontra-se na Figura 19. O ajuste da região de frequências baixas de líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio é feito considerando três componentes vibracionais intermoleculares.⁴² A linha verde apresenta o espectro calculado pelo que seria uma soma entre os espectros de cada LI puro com pesos iguais. A banda em ~120cm⁻¹ é uma banda de um modo intramolecular do ânion $[Tf_2N]$, pois ela só se encontra em líquidos iônicos desse ânion. O espectro da mistura não equivale ao espectro da soma, como havia sido observado para os espectros Kerr do sistema bastante similar formado por $[C_5C_1im][Tf_2N]$ e $[C_5C_1im][Br]$ em espectroscopia OKE. A única diferença entre os líquidos iônicos analisados é a presença de um átomo de carbono a mais na cadeia alquil do cátion 1-alquil-3-metilimidazólio no caso das medidas Raman. Para a mistura entre LIs de mesmo ânion e cátions diferentes (Figura 19.b) também não foi observada aditividade dos espectros. Ou seja, a contribuição da mistura não é equivalente ao que seria apresentado por microdomínios de cada tipo de líquido iônico, sugerindo que a estruturação dessa mistura binária é mais complexa que um simples arranjo formado por regiões características de cada LI, seja no caso de misturas com cátion ou ânions iguais.



Figura 19 - Espectros Raman na representação de susceptibilidade para os líquidos iônicos e misturas binárias, a 298 K. a. misturas de mesmo cátion e ânions diferentes, b. misturas de mesmo ânion e cátions diferentes.

As duas bandas de menor número de onda estão presentes em qualquer LI (~20cm⁻¹ e ~70 cm⁻¹), mas o terceiro componente (~100 cm⁻¹) só esta presente em LIs com anel aromático e sua atribuição é um modo de libração, ou seja, rotação impedida do anel ^{42, 43}. No caso de o LI ser baseado no ânion [Tf₂N]⁻, também deve-se considerar a banda em 120 cm⁻¹ relativa a um modo intramolecular do ânion.

A frequência do pico de bóson está associada a um comprimento de correlação característico que tipicamente encontra-se na faixa de 10 - 30 Å.^{44, 45} Tal valor de comprimento é da mesma ordem do encontrado para o pico em baixo valor de vetor de onda do fator de estrutura estático, S(k), de muitos líquidos formadores de vidro, que por sua vez estão associados à uma ordem intermediária na estrutura desses líquidos. No caso de líquidos iônicos, o valor desse pico em S(k) tem sido relacionado à segregação em domínios polares e apolares na estrutura desses sistemas. Com isso, a posição e a origem do pico de bóson poderiam estar associados à heterogeneidade de parte polar e apolar característica da estrutura dos líquidos iônicos.

Quando os espectros do estado vítreo são comparados para os dois casos de misturas binárias feitas (Figura 20.a) nota-se que a posição da banda de menor número de onda é a mesma para Lls que contém cátion 1-alquil-3-metilimidazólio com diferentes tamanhos de cadeia alquílica e mesmo ânion [Tf₂N]⁻, comportamento que se mantém também para sua mistura binária, portanto o tamanho da cadeia alquílica não parece influenciar na posição da banda. É importante lembrar que o Ll [C₂C₁im][Tf₂N] não pode ser super-resfriado, sendo que o espectro apresentado é da mistura contendo apenas 0,1 em fração molar de [C₆C₁im][Tf₂N] para frustrar sua cristalização. No entanto, o espectro dessa mistura, que consiste em praticamente o Ll [C₂C₁im][Tf₂N] puro é consideravelmente mais fina que as outras bandas. Isso pode sugerir algum tipo de organização maior nessa mistura, como a formação de agregados do cátion [C₆C₁im]⁺, por possuir uma região apolar grande, que poderia formar microdomínios desse componente apolar embebido em uma rede formada pelos cátions [C₂C₁im]⁺ e ânions [Tf₂N]⁻, a região polar da estrutura.



Figura 20 - a. Espectros Raman de diferentes líquidos iônicos 1-alqui-3-metilimidazólio com mesmo ânion $[Tf_2N]^-$ mas diferentes tamanhos de cadeia alquil a 150 K, b. Espectros Raman dos Líquidos lônicos $[C_6C_1im][Tf_2N]$ e $[C_6C_1im][Br]$ e duas de suas misturas binárias a 150 K.

Já no caso em que o cátion é o mesmo, mas o ânion varia, a posição do componente de menor frequência é maior para o LI $[C_6C_1im][Br]$ e as misturas apresentam comportamento intermediário entre a posição de cada componente puro (Figura 20.b). Todos os espectros são mostrados na forma

obtida experimentalmente, a 150 K, sem realizar nenhuma manipulação dos dados (ou seja, os espectros não estão na forma de susceptibilidade).

Como mostrado na Figura 20.a, seja o LI $[C_2C_1im][Tf_2N]$ em que não há segregação de uma parte apolar do líquido iônico, pelo fato da cadeia alquil ser muito curta, ou no caso dos LIs $[C_4C_1im][Tf_2N]$ e $[C_6C_1im][Tf_2N]$ em que há essa segregação, a posição do pico de bóson é a mesma. Ou seja, o valor de frequência do pico de bóson não esta associado à presença de uma estruturação em domínios polares e apolares no líquido iônico, já que para LIs sem formação dessas heterogeneidades ou com formação de regiões apolares de tamanhos diferentes, a posição do pico é a mesma.

4.2 Forma de linha de dois líquidos iônicos com ligação C tripla N

Dois líquidos iônicos que contém uma ligação C = N foram analisados, pois o estiramento dessa ligação encontra-se em uma região de frequência livre de sobreposição com as bandas vizinhas, além de essa banda ser também bastante intensa, o que a torna ideal para realizar sua análise de forma de linha. No LI [C₂C₁im][SCN], a ligação CN está presente no ânion e o valor de frequência de estiramento é de 2055 cm⁻¹ e no LI [NC₄C₁im][Tf₂N] a ligação CN encontra-se no fim da cadeia alquílica do cátion imidazólio e o valor de frequência da banda estudada é de 2250 cm⁻¹. A Figura 21 mostra os espectros Raman desses dois LIs com as bandas de estudo destacadas por um asterisco. No caso do primeiro LI, a radiação excitante utilizada foi de 647,1 nm, mas no caso do segundo LI, mesmo nessa radiação a fluorescência da amostra era grande, e o espectro apresentado foi obtido no equipamento FT-Raman com radiação excitante de 1064 nm.



Figura 21 – Espectro de dois líquidos iônicos contendo ligação C tripla N em sua estrutura. No painel superior o LI tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio, radiação excitante de 647,1 nm e no painel

inferior bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(3-cianopropil)-3-methilimidazólio, obtido em um equipamento FT-Raman em 1064 nm. As bandas destacadas com um asterisco indica os modos de estiramento v(CN).

A Figura 22 mostra as bandas em 2055 cm⁻¹ polarizada, I_{VV}, e depolarizada, I_{VH}, do LI tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio devidamente centradas em zero para realizar a transformada de Fourier. O valor máximo de frequência, ou seja, o limite máximo, ω_{max} , que o espectro é obtido em relação ao centro da banda é importante porque determina a resolução na escala de tempo da função de correlação, pois $\Delta t = \pi/\omega_{max}$. Do mesmo modo, a resolução na escala de frequência determina o tempo máximo que o gráfico da função de correlação no tempo é confiável $t_{max} = \pi/\Delta\omega$.

Na Figura 22.b fica claro que o controle de umidade na amostra é essencial para uma análise confiável da forma de linha. Utilizando um tubo cilíndrico de dimensões aproximadas de 2 cm de comprimento por 2 mm de raio da base, ou seja, um tubo comprido de vidro, foram obtidos espectros em diferentes pontos de altura da amostra contida no tubo e a figura apresenta os dois casos limites, na base do tubo em que a amostra apresenta-se mais seca e o espectro correspondente à parte superior da amostra, praticamente na interface líquido-ar, em que a amostra que encontrava-se aberta ao ambiente, possui maior concentração de água, que foi absorvida do ar. Como a figura mostra, a diferença na largura da banda é perceptível entre esses dois casos.



Figura 22 - a. Bandas do estiramento CN em ca. 2055 cm⁻¹ do líquido iônico $[C_2C_1im][Tf_2N]$ polarizada (I_{VV}) e depolarizada (I_{VH}) devidamente centradas em número de onda zero. b diferença na forma de linha da banda polarizada registrada em diferentes pontos de altura da amostra contida no tubo de vidro, na base (vermelho) e na interface líquido-ar (verde).

As funções de correlação no tempo experimentais para a banda isotrópica e anisotrópica foram obtidas, utilizando as equações 1.12 e 1.14 . A função de correlação da banda isotrópica é a função de correlação vibracional do sistema.

O íon tiocianato apresenta diversos estudos por espectroscopia Raman de sua forma de linha, seja em solução aquosa em diferentes concentrações de sais alcalinos,⁴⁶⁻⁴⁸ seja em altas temperaturas no caso desses mesmos sais fundidos.^{49,50} O estudo do sistema fundido simplifica o problema já que assim as únicas interações a serem consideradas são aquelas entre íons. No caso das soluções aquosas, além das interações entre íons, há a interação com o solvente e a dependência dessas contribuições com a concentração da solução. O estudo do sistema líquido, no entanto, só pode ser feito a altas temperaturas devido a alta temperatura de fusão desses sais. No caso dos líquidos iônicos, é possível estudar a dinâmica do sistema líquido em uma faixa de energia térmica bem menor, portanto podendo considerar a dinâmica do sistema a temperatura ambiente sem ser em solução aquosa. Essa é uma vantagem, pois pode-se considerar a dinâmica do sistema puramente iônico compreendido em uma faixa de energia térmica bem menor.

Dentre os mecanismos de relaxação vibracional, o *dephasing* vibracional é aquele com maior contribuição em líquidos já que ocorre em uma escala de tempo menor. Já os mecanismos de relaxação de energia vibracional e transferência de energia ressonante intermolecular são menos importantes. O alargamento da banda vibracional por *dephasing* ocorre devido a interação do oscilador com o meio, que leva a sua variação de energia. Desse modo, a frequência vibracional é modulada pelas interações do oscilador em questão com o meio e a banda terá um padrão de intensidade ao redor de um valor máximo. O alargamento da banda está, então, diretamente relacionado à interação do oscilador com o meio. Quanto mais forte for essa interação, maior será a flutuação de frequência sentida por ele. É importante ressaltar que ao analisar a forma de banda o foco está na dinâmica sentida por aquele oscilador em questão que dá origem àquela banda e não à molécula como um todo. A Figura 23 mostra a comparação entre as funções de correlação vibracional de sais alcalinos de tiocianato fundidos⁴⁹ e as obtidas para o líquido iônico $[C_2C_1im][SCN]$. Nos estudos presentes na literatura⁴⁹ já é estabelecido que no sal de sódio a interação entre cátion e ânion é mais forte que no sal de potássio e isso leva a uma flutuação maior na frequência vibracional, ou seja, a largura da banda observada será maior. Uma maior largura de banda acarretará em uma função de correlação no tempo de decaimento mais rápido.

O resultado obtido para o líquido iônico segue essa lógica estabelecida: o cátion é maior, o que leva a uma interação cátion/ânion ainda mais fraca. Desse modo, a relaxação é ainda mais lenta no líquido iônico, seguindo, portanto, a tendência que havia sido observada nos sais de metais alcalinos fundidos de tiocianato.



Figura 23 - Função de correlação vibracional de sais fundidos de tiocianato presentes na literatura⁴⁹ NaSCN e KSCN a T=600 K, e sua comparação com a obtida para o líquido iônico [emIm][SCN].

O íon tiocianato apresenta um extenso estudo na literatura de sua forma de linha em sais fundidos^{49, 50} e em soluções aquosas de seus sais alcalinos^{46, 47, 49}. A análise da forma de linha é feita

com modelos que consideram o alargamento homogêneo e inomogêneo ocorrendo simultaneamente. Portanto, a função de correlação vibracional é

$$G_{\nu}(t) = \Phi_{\text{hom}}(t)\Phi_{\text{ino}}(t)$$
(4.1)

em que cada uma das contribuições é dada por

$$\Phi_{\text{hom}}(t) = \exp\left\{-\Delta\omega_h^2 \left[\tau_{\omega}^2 \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\omega}}\right) - 1\right) + \tau_{\omega}t\right]\right\}$$
(4.2)

$$\Phi_{ino}(t) = \exp\left\{-\Delta\omega_i^2 \frac{t^2}{2}\right\}$$
(4.3)

Se as flutuações do meio podem ser divididas em um processo rápido e um processo lento a função de correlação vibracional poderá ser descrita pela equação 4.1. A função de dephasing homogênea representa os processos rápidos como a flutuação entre distâncias intermoleculares e ângulos em uma estrutura bem definida, enquanto a função inomogênea representa os processos lentos como a transição entre diferentes estruturas locais.

A função de correlação vibracional obtida experimentalmente encontra-se na Figura 24 e foram realizados ajustes de modelos teóricos aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 1. O valor para o segundo momento vibracional obtido experimentalmente (Equação 1.25) foi de 64 cm⁻². Sendo assim, os valores obtidos no ajuste puramente homogêneo não são condizentes com o valor obtido para o segundo momento vibracional, pois $M_2 = \Delta \omega_h^2 + \Delta \omega_i^2$.



Figura 24 - Função de correlação vibracional experimental (pontos) e ajustes realizados baseando-se no modelo estocástico de Kubo. Alargamento puramente homogêneo (vermelho), alargamento puramente inomogêneo (azul)

Nos estudos realizados para sais alcalinos de tiocianato, no caso das soluções aquosas diluídas a contribuição para o alargamento da banda isotrópica dada pelas componentes homogênea e inomogênea eram comparáveis. Já para os sais fundidos em que o alargamento da banda é dado apenas pelas interações coulômbicas entre os íons, a contribuição inomogênea é maior que a homogênea.⁴⁹

homogêneo e inomogêneo.						
M_2 /cm ⁻²	$\Delta \omega_h^2$ /cm ⁻²	$ au_{\omega}$ /ps	$\Delta \omega_i^2 / \text{cm}^{-2}$			

1,13

87

Homogêneo

64

Tabela 1: Parâmetros utilizados no ajuste da função de correlação vibracional ao modelo de alargamento

Inomogêneo	64			49
O ajuste realiz	zado para o caso de	alargamento pura	amente inomogêne	eo apresenta valores mais
condizentes com c	valor do segundo m	nomento vibracion	al e desse modo o	alargamento inomogêneo

tendência para os sais fundidos, em que essa contribuição é maior que a do alargamento homogêneo.



Figura 25 – Bandas polarizada e depolarizada do estiramento CN do LI [NC₄C₁im][SCN].

A Figura 25 mostra as bandas polarizada e depolarizada do estiramento CN do líquido iônico [NC₄C₁im][Tf₂N], obtidas com radiação excitante de 676,4 nm, pois como foi dito anteriormente, esse LI apresentou forte luminescência, mesmo quando utilizada a radiação em 647,1 nm. O espectro obtido, no entanto, é bastante ruidoso o que prejudica a análise da forma de linha dessa banda, pois para realizar a transformada de Fourier, é fundamental que o espectro obtido seja bem definido, para que o resultado dessa transformação numérica seja de qualidade.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES
5. CONCLUSÕES

O estudo de líquidos iônicos por espectroscopia Raman é capaz de fornecer informações acerca da dinâmica e estrutura desses compostos. A dinâmica do sistema se altera fortemente com a diminuição da temperatura, e a espectroscopia Raman pode ser utilizada nos diferentes estados, líquido, líquido super-resfriado, vítreo ou cristalino para caracterizar e inferir sobre as características do sistema.

A comparação do espectro Raman em baixa frequência para líquidos iônicos misturas binárias de mesmo ânion e cátions com tamanhos de cadeia alquil diferentes leva a indícios da estrutura em escala nanométrica desses compostos corroborando resultados presentes na literatura obtidos por dinâmica molecular. Se a cadeia alquil é grande o suficiente é possível formar domínios apolares na estrutura do LI que está segregado da porção polar do líquido que mantém-se em uma rede tridimensional em que predominam as interações coulômbicas.

Os espectros Raman de baixa frequência de misturas binárias de líquidos iônicos contendo mesmo cátion e ânions diferentes foram comparados aos obtidos por espectroscopia OKE. Nesta última, a aditividade dos espectros dos componentes puros resultava no espectro da mistura o que foi interpretado como uma indicação da organização em escala nanométrica dessas misturas, em que se formariam domínios exclusivos de cada tipo de líquido iônico. Tal resultado não foi obtido por espectroscopia Raman, indicando que a organização dessas misturas é mais complexa que uma simples segregação característica de cada líquido iônico.

A componente de menor frequência do espectro Raman que torna-se visível quando o líquido encontra-se no estado vítreo, ou seja, em temperaturas baixas em que a componente de espalhamento quase-elástico torna-se pouco intensa foi comparada para diferentes LIs e a frequência dessa componente está associada a força da interação na parte polar do LI e não ao tamanho da cadeia alquil ou à segregação em porções polares e apolares na estrutura do LI. A análise de forma de linha de bandas em altas frequências também forneceu dados dinâmicos do sistema compatíveis com a tendência de sais fundidos análogos ao líquido iônico estudado. A análise de forma de linha do íon tiocianato forneceu parâmetros que revelam características da dinâmica do sistema e este pode ser comparado com dados presentes na literatura para sais fundidos de tiocianato ou em soluções aquosa.

6.	REFERÊNCIAS
1	N. V. Plechkova, and K. R. Seddon, Chem. Soc. Rev. 37, 123 (2008).
2	W. Huckel, Chem. Ber. Recl. 91, R19 (1958).
3	F. H. Hurley, and T. P. Wier, Journal of the Electrochemical Society 98, 203 (1951).
4	F. H. Hurley, and T. P. Wier, Journal of the Electrochemical Society 98, 207 (1951).
5	J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Hussey, Inorganic Chemistry 21 , 1263 (1982).
6	A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S.
Wilkes, and J. L. Williams, Journal of Physical Chemistry 88, 2614 (1984).	
7	J. S. Wilkes, and M. J. Zaworotko, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications
965 (1992).	
8	T. Welton, Chem. Rev. 99, 2071 (1999).
9	H. Weingaertner, Angewandte Chemie-International Edition 47, 654 (2008).
10	EJ. Donth, The Glass Transition - Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials
Berlin, 2001), Springer series in materials science.	
11	V. Lubchenko, and P. G. Wolynes, Annu Rev Phys Chem 58, 235 (2007).
12	G. N. Greaves, and S. Sen, Advances in Physics 56, 1 (2007).
13	S. R. Elliott, Physics of amorphous materials (Longman, Essex, 1990), 2nd edn.
14	R. H. Doremus, Glass Science (Wiley, New York, 1994), 2nd edn.
15	C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, J Appl Phys 88, 3113
(2000).	
16	C. A. Angell, Science 267, 1924 (1995).
17	D. Turnbull, and M. H. Cohen, J. Chem. Phys. 52, 3038 (1970).
18	G. Adam, and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 139 (1965).
19	S. M. Urahata, and M. C. C. Ribeiro, J. Chem. Phys. 120, 1855 (2004).
20	H. O. Hamaguchi, and R. Ozawa, Adv Chem Phys 131, 85 (2005).
21	K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, and H. O. Hamaguchi, Accounts Chem Res 40, 1174 (2007).

D. Xiao, J. R. Rajian, S. F. Li, R. A. Bartsch, and E. L. Quitevis, J. Phys. Chem. B **110**, 16174 (2006).

²³ A. Triolo, O. Russina, H. J. Bleif, and E. Di Cola, J. Phys. Chem. B **111**, 4641 (2007).

²⁴ J. Lopes, and A. A. H. Padua, J. Phys. Chem. B **110**, 3330 (2006).

²⁵ C. Hardacre, J. D. Holbrey, C. L. Mullan, T. G. A. Youngs, and D. T. Bowron, J Chem Phys **133**, (2010).

²⁶ H. V. R. Annapureddy, H. K. Kashyap, P. M. De Biase, and C. J. Margulis, J Phys Chem B **114**, 16838 (2010).

²⁷ O. Russina, and A. Triolo, Faraday Discuss **154**, 97 (2012).

²⁸ D. Xiao, J. R. Rajian, L. G. Hines, S. F. Li, R. A. Bartsch, and E. L. Quitevis, J. Phys. Chem. B **112**, 13316 (2008).

O. Sala, Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho (Unesp, São Paulo, 2008),
2ª edição edn.

³⁰ D. A. Long, *The Raman Effect* (Wiley, Chichester, 2002).

³¹ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure - II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (D. van Nostrand, New York, 1945).

³² E. Rossler, and A. P. Sokolov, Chem Geol **128**, 143 (1996).

³³ W. G. Rothschild, *Dynamics of Molecular Liquids* (Wiley, 1984).

³⁴ D. W. Oxtoby, in *Adv. Chem. Phys.* (John Wiley & Sons, Inc., 2007), pp. 1.

³⁵ H. S. Goldberg, and P. S. Pershan, J. Chem. Phys. **58**, 3816 (1973).

³⁶ R. B. Wright, M. Schwartz, and C. H. Wang, J. Chem. Phys. **58**, 5125 (1973).

³⁷ D. R. Jones, H. C. Andersen, and R. Pecora, Chem. Phys. **9**, 339 (1975).

³⁸ L. F. O. Faria, J. R. Matos, and M. C. C. Ribeiro, J. Phys. Chem. B **116**, 9238 (2012).

³⁹ C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, and J. F. Brennecke, J. Chem. Eng.

Data 49, 954 (2004).

⁴⁰ H. Shirota, A. M. Funston, J. F. Wishart, and E. W. Castner, J. Chem. Phys. **122**, (2005).

- ⁴¹ T. Fujisawa, K. Nishikawa, and H. Shirota, J. Chem. Phys. **131**, (2009).
- ⁴² M. C. C. Ribeiro, J. Chem. Phys. **134**, (2011).
- ⁴³ M. C. C. Ribeiro, J. Chem. Phys. **133**, (2010).
- ⁴⁴ L. Hong, P. D. Gujrati, V. N. Novikov, and A. P. Sokolov, J. Chem. Phys. **131**, 194511 (2009).
- L. Hong, P. D. Gujrati, V. N. Novikov, and A. P. Sokolov, J. Chem. Phys. **131**, (2009).
- ⁴⁶ T. Kato, Mol. Phys. **48**, 1119 (1983).
- ⁴⁷ T. Kato, and T. Takenaka, Mol. Phys. **46**, 257 (1982).
- ⁴⁸ T. Kato, J Chem Phys **79**, 2139 (1983).
- ⁴⁹ T. Kato, Mol. Phys. **60**, 1079 (1987).
- ⁵⁰ S. A. Kirillov, G. A. Voyiatzis, and I. S. Musiyenko, J Raman Spectrosc **29**, 215 (1998).

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Tatiana Casselli Penna

Local e data de nascimento: São Paulo, 25 de outubro de 1988

2. EDUCAÇÃO

Ensino Fundamental: Colégio Pequenópolis e Colégio Emilie de Villeneuve.

Ensino Médio: Colégio Móbile.

Ensino Superior: 2007 – 2010: Bacharelado em Química – Instituto de Química – Universidade de São Paulo (IQUSP), São Paulo.

3. ESTÁGIOS

2008 – 2009: Iniciação Científica no Laboratório de Materiais Eletroativos, Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Título: Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Nanotubos de Carbono e Polímeros Condutores Preparados em Líquidos lônicos

Orientador: Roberto Manuel Torresi

Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil (Proc. 2008/06855-0)

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química / Subárea: Físico-Química / Especialidade: Eletroquímica.

2010 – 2010: Iniciação Científica no Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química – Universidade de São Paulo.

Título: Formas de bandas em espectroscopia Raman de líquidos.

Orientador: Mauro Carlos Costa Ribeiro.

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química / Subárea: Físico-Química / Especialidade: Espectroscopia.

1º semestre de 2010: Estágio – Departamento de Química Fundamental Monitora da disciplina QFL2349 - Reatividade de Compostos Orgânicos II pelo Programa de Estágios de Aperfeiçoamento Didático do Instituto de Química (ESTADIQ).

1º semestre de 2011: Estágio - Departamento de Química Fundamental Monitora da disciplina QFL2141 - Fundamentos da Química - Estrutura.

2º semestre de 2012: Estágio - Departamento de Química Fundamental, Monitora da disciplina CCM0214 - Química III pelo Programa de Aperfeiçoamento de Ensino da Universidade de São Paulo (PAE).

4. PRÊMIOS

2010 - Prêmio Lavoisier de Melhor Aluno do Curso de Bacharelado em Química no período de 2007 a 2010, Conselho Regional de Química (CRQ) - IV Região.

5. PRODUÇÕES

- Artigos completos publicados em periódicos

1. PENNA, TATIANA C. ; FARIA, LUIZ F. O. ; MATOS, JIVALDO R. ; RIBEIRO, MAURO C. C. "Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids". The Journal of Chemical Physics, v. 138, p. 104503, 2013.

- Resumos publicados em anais de congressos

1. PENNA, T. C. ; RIBEIRO, MAURO C. C. . Espectroscopia Raman no Estudo da Dinâmica de Líquidos lônicos. In: II Congresso Institucional - Instituto de Química USP, 2012, Guarujá - SP. II Congresso Institucional - Instituto de Química USP, 2012.

Referências adicionais: Classificação do evento: Nacional; Brasil/ Português; Meio de divulgação: Impresso.

PENNA, T. C. ; Ribeiro, M.C.C. . Dynamics of Supercooled Ionic Liquids. In: Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011, Ouro Preto - MG. Resumos do XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011.

Referências adicionais: Classificação do evento: Nacional; Brasil/ Inglês; Meio de divulgação: Impresso.

3.PENNA, T. C. ; Ribeiro, M.C.C. . Estudo da dinâmica de líquidos iônicos por espectroscopia Raman. In: II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2011, Belo Horizonte - MG. Resumos do II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2011.

Referências adicionais: Classificação do evento: Nacional; Brasil/ Português; Meio de divulgação: Impresso.