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

VITOR HUGO PASCHOAL

Dinâmica Coletiva de Líquidos Iônicos

Versão corrigida da tese

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
28/06/2019

VITOR HUGO PASCHOAL

Dinâmica Coletiva de Líquidos Iônicos

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de “Doutor em Ciências”. Programa:
Química*

Orientador: Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

P279d Paschoal, Vitor Hugo
Dinâmica coletiva de líquidos iônicos / Vitor Hugo
Paschoal. - São Paulo, 2019.
236 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Ribeiro, Mauro Carlos Costa

1. Física do estado líquido. 2. Espectroscopia
molecular. 3. Líquidos iônicos. I. T. II. Ribeiro,
Mauro Carlos Costa, orientador.

PÁGINA EM BRANCO

Dedico este trabalho a minha noiva

Mónica López e, a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Mauro C. Costa Ribeiro pela orientação, paciência e confiança durante todo este período. Um professor e orientador sem igual com dedicação a docência e a ciência exemplares, um verdadeiro exemplo. Também agradeço aos demais professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do IQ-USP, Profa. Dra. Márcia L. Temperini, Prof. Dr. Rômulo A. Ando, Profa. Dr. Dalva O. Faria, Prof. Dr. Paulo S. Santos e, Profa. Dra. Paola Corio, pelas discussões e pela convivência diária, e também ao técnico Marcelo da Purificação. Agradeço também a Profa. Dra. Mónica B. Mamián-López pelas discussões sobre o uso do método MCR-ALS como ferramenta de filtragem espectral.

Agradeço também as Profa. Dra. Silvia Corezzi e Dra. Lucia Comez da Università di Perugia, Cettina Bottari (Università de Trieste), Alessandro Gessini e Claudio Masciovecchio do Elettra Sincrotrone, pela ajuda durante na montagem dos experimentos de espalhamento de luz Brillouin.

Agradeço também aos colegas do LEM: Natália Monezi, Klester Souza, Jocasta Ávila, Otávio Gil, Rodrigo Valim, Jayr Marin, Fernanda Carli, Clara Rangel, Claudio Hanashiro, Marcelo Nobrega. Especialmente meu colegas de subgrupo: Luis Felipe O. Faria, Arnold A. Veldhorst, Tatiana C. Penna, Thamires A. Lima, Ícaro Francescato e, Kalil Bernardino. Também agradeço aos meus colegas do grupo *femtoscopia* da “Sapienza” Università di Roma: Giuseppe Fumero, Giovanni Batignani, Alessandra Virga e Carino Ferrante e ao professor Tullio Scopigno também da Sapienza. Além dos colegas de outros grupos e universidades: Aruã C. da Silva, Jonnatan Santos, Antonio C. Stábile, Jeremy Mirza, Henrique Esteves e, Letícia A. Marques.

Agradeço a Fundação de Apoio ao Pesquisador do Estado de São Paulo (FAPESP, 2015/07516-8) pelas bolsas de doutorado direto (processo) e de estágio de pesquisa no exterior (BEPE, 2016/19703-0). Também agradeço ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro ao LEM.

Parte da pesquisa deste trabalho também foi realizada com financiamento do *US. Department of Energy* (DE-AC02-06CH11357), do Argonne National Laboratory por alocação de tempo de linha (GUP: 55064 “The role of intermediate on the collective dynamics of ionic liquids”), do laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS, propostas: 20160087, 20160098, 20170619, 20180073), do *Central European Research Infrastructure Consortium* (CERIC) e com o auxílio dos recursos de HPC disponibilizados pela Superintendência de Tecnologia da Informação da Universidade de São Paulo.

*“With my feet upon the ground
I lose myself between the sounds
And open wide to suck it in
I feel it move across my skin
I'm reaching up and reaching out
I'm reaching for the random or whatever will bewilder me
Whatever will bewilder me
And following our will and wind
We may just go where no one's been
We'll ride the spiral to the end
And may just go where no one's been
Spiral out, keep going”*

(Lateralus-Tool)

RESUMO

Paschoal, V.H. **Dinâmica Coletiva de Líquidos Iônicos**. 2019. 236 p. Tese- Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho foram exploradas a estrutura e a dinâmica coletiva de líquidos iônicos nas suas fases líquidas e nas fases vítreas combinando-se técnicas experimentais e computacionais. A partir de cálculos de química quântica para refinamento de parâmetros de campos de força, foram feitas simulações de dinâmica molecular clássica que permitiram caracterizar a estrutura de líquidos iônicos puros e soluções com Li^+ , obter as curvas de dispersão acústicas e ópticas além de parâmetros relaxacionais destes sistemas. Também foram utilizadas técnicas experimentais como espalhamento Brillouin de luz (na Universidade de Perugia) e de raios-X (no Advanced Photon Source, APS), difração de raios-X (no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS) e espectroscopia Raman (no Laboratório de Espectroscopia Molecular, LEM) para o estudo destes sistemas. A partir destes experimentos propriedades dinâmicas e estruturais dos líquidos iônicos através do seu diagrama de fases (em baixas temperaturas e altas pressões) foram obtidas e foi possível mostrar-se relações entre sua estrutura e dinâmica. Construindo sobre a teoria de Frenkel de fônons em líquidos, foi possível justificar diferentes aspectos da dinâmica coletiva de líquidos iônicos em nível microscópico, considerando tanto dados experimentais quanto dados de simulação. Ainda, analisando-se resultados experimentais sob a ótica desta teoria, foi possível obter-se uma nova perspectiva sobre a transição vítrea destes sistemas.

Palavras-chave: Simulação de Dinâmica Molecular, Espectroscopia Raman, Espectroscopia Molecular

ABSTRACT

Paschoal, V.H. **Collective Dynamics of Ionic Liquids**. 2019. 236 p. Phd Thesis- Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work the structure and the collective dynamics of ionic liquids in their liquid and glassy phases in different points of their phase diagram was studied combining experimental and computational techniques. Starting from quantum chemistry calculations for force field parameter refinement, classical molecular dynamics simulations were performed, which allowed characterizing the structure of pure ionic liquids, as well as, their solutions with Li^+ . Furthermore, these systems optical and acoustic dispersion curves were obtained, as well as, relaxational parameters. Experimentally, techniques such as light and X-ray Brillouin scattering (performed at the University of Perugia and Advanced Photon Source, APS, respectively), X-ray diffraction (performed at the National Synchrotron Light Laboratory, LNLS) and Raman spectroscopy (performed at the Molecular Spectroscopy Laboratory, LEM) were employed to study these liquids. With these experiments, it was possible to study dynamical and structural properties of ionic liquids across their phase diagram (at low temperatures or high pressures). With the aid of Frenkel's phonon theory of liquids, it was possible to justify different dynamical aspects of the dynamics of liquids, ground on microscopic observations from either simulations or experiments. Furthermore, by employing this theory to the analysis of experimental data, it was possible to obtain a new perspective related to the glass transition process of the studied samples.

Keywords: Molecular Dynamics Simulation, Raman Spectroscopy, Molecular Spectroscopy

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Apresentação.....	13
1.2 Histórico e Propriedades.....	15
2. OBJETIVOS	24
3. ALGUNS ASPECTOS DA TEORIA DE LÍQUIDOS	26
3.1 Estrutura de líquidos.....	27
3.2 Dinâmica coletiva de líquidos.....	38
3.3 Transição vítrea e fônons em líquidos.....	48
4. MATERIAS E MÉTODOS	54
4.1 Simulações computacionais.....	55
4.1.1 Química quântica de uma molécula isolada.....	56
4.1.2 Interações intermoleculares por métodos <i>ab initio</i>	77
4.1.3 Procedimento utilizado para os cálculos de química quântica	86
4.2 Dinâmica molecular clássica (MD).....	87
4.2.1 Campo de força de líquidos iônicos.....	99
4.2.2 Procedimento adotado para as simulações MD.....	104
4.3 Experimental.....	107
4.3.1 Espectroscopia Raman.....	109
4.3.2 Difração de raios-X	118
4.3.3 Espectroscopias de espalhamento de luz Brillouin inelástico de raios-X	120
5. DINÂMICA E ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS.....	128
5.1 Estrutura de Líquidos iônicos	130
5.1.1 Efeito da inclusão de Li^+ em líquidos baseados no ânion $[\text{NTf}_2]^-$	141
5.2 Dinâmica coletiva de líquidos iônicos	147
5.2.1 Efeitos de polarização na simulação da dinâmica coletiva	147
5.2.2 Explorando a dinâmica coletiva de líquidos iônicos.....	151
5.3 Conclusões	178
6. TRANSIÇÕES DE FASE EM LÍQUIDOS IÔNICOS	180
6.1 Efeitos de temperatura e pressão em líquidos iônicos via MD	182

6.2	Efeitos de temperatura em líquidos iônicos por Raman e espalhamento Brillouin de luz.....	189
6.3	Efeitos de pressão em líquidos iônicos por difração de raios-X e Raman.....	203
6.4	Conclusões.....	212
7.	CONCLUSÕES.....	214
8.	REFERÊNCIAS	217

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

Neste trabalho são mostrados resultados desenvolvidos no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (LEM-IQ-USP) em colaboração com os grupos *femtoscapy* da “Sapienza” Università di Roma e Ghost da Università di Perugia. Os sistemas em foco neste trabalho são líquidos iônicos a temperatura ambiente. Estes sistemas convencionalmente tidos como compostos carregados de ponto de fusão menor que 100 °C, portanto, líquidos em condições ambientes de temperatura.[1] Estes líquidos geralmente são compostos de cátions orgânicos volumosos e ânions que pode ser estruturalmente tão simples quanto haletos ou tão complexos quanto os cátions, sendo algumas estruturas típicas de cátions e ânions são mostradas na Figura 1.1. Estas substâncias compartilham grande parte das propriedades com os sais inorgânicos fundidos em alta temperatura, por exemplo, haletos de metais alcalinos que possuem pontos de fusão altos (por exemplo, NaCl funde a aproximadamente 800 °C).[2]

Uma propriedade atrativa de líquidos iônicos, associada à grande variedade de cátions e ânions, é as diferentes possibilidades de combinação entre eles. Esta grande variedade de combinações implica que se pode obter um sistema que possua as propriedades físico-químicas desejadas para determinado processo ou atividade (*Designer solvents*). Além de ser criada uma perspectiva aplicada que usufrui deste tipo de característica, do ponto de vista fundamental se abrem possibilidades infinitas para o estudo de correlações da estrutura em nível molecular e comportamento físico-químico: como transições de fase, propriedades de transporte, reatividade química, entre outras.

Especificamente, neste trabalho, estes sistemas foram utilizados como modelos para o estudo de propriedades relacionadas à sua dinâmica coletiva sendo investigadas

principalmente as curvas de dispersão acústica obtidas por simulações de dinâmica molecular clássica tanto para líquidos puros quanto para soluções contendo Li^+ , sendo este último de particular interesse em eletroquímica. Experimentalmente técnicas como espectroscopia Raman de baixa frequência, espalhamento de luz Brillouin, espalhamento inelástico de raios-X, difração de raios-X e, calorimetria diferencial de varredura (DSC), foram utilizadas em diferentes sistemas para que se fosse possível explorar correlações entre estrutura da fase líquida e nas transições de fase destes sistemas.

Nesta seção, uma pequena visão histórica de sais fundidos e líquidos iônicos é mostrada, juntamente com um breve sumário de suas propriedades (Seção 1.1).

Figura 1.1: Estrutura típica de alguns líquidos iônicos: à esquerda cátions (a) imidazólicos, (b) íons amônio, (c) sulfônio, (d) piridínio. À direita ânions típicos: (e) bis(trifluorometanosulfonil)imideto, (f) bis(trifluorosulfonil)imideto, (g) nitrato, (h) tetrafluoroborato. Quando R_1 , R_2 , R_3 e R_4 cadeias carbônicas alifáticas Os valores de “n”, “i”, “j”,..., para as abreviações das estruturas dos cátions são substituídos pelo número de átomos de carbono na cadeia lateral. Entretanto, átomos de hidrogênio ou grupos mais complexos com ramificações, insaturações, ou até grupos aromáticos podem ser observados.

1.2 Histórico e Propriedades

Seguindo-se a convenção, de que líquidos iônicos são substâncias compostas por espécies carregadas (iônicas) com ponto de fusão abaixo de 100 °C,[1] implica que o primeiro líquido iônico descoberto seria o nitrato de etilamônio, $[\text{N}_{2000}][\text{NO}_3]$, descrito pela primeira vez por Walden em 1914.[3], [4] Entretanto, numa definição mais ampla, que não restrinja a temperatura de fusão, mostra a aplicação de compostos iônicos inorgânicos desde 1807, quando Davy obteve Na e K a partir de seus hidróxidos fundidos.[3], [5] Apesar de líquidos iônicos (a temperatura ambiente) e líquidos iônicos (sais inorgânicos fundidos em altas temperaturas) compartilharem similaridades em sua fase líquida devido às interações eletrostáticas,[6], [7] somente na década 1960 um líquido iônico começava a ser estudado para uma aplicação no lugar de um sal fundido, especificamente em baterias térmicas.[3]

Baterias térmicas trabalham em faixas de temperatura superior a 500 °C e usualmente possuem potenciais altos e alta condutividade ao custo da necessidade do uso de materiais que suportem, além das altas temperaturas, alta reatividade dos materiais (eletrólitos e eletrodos) que formam este tipo de bateria.[1], [8] Na década de 1950 o eletrólito comumente utilizado para estas baterias eram misturas eutéticas de LiCl/KCl.[8] A busca por novos eletrólitos, que operassem em temperaturas mais brandas convergiam na direção do estudo de misturas de AlCl_3 e sais (como por exemplo $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$).[8] A primeira mistura onde o sal utilizado era orgânico foi reportado foi na década de 1940 por Hurley e Weir que utilizaram uma mistura de brometo de 1-etilpiridínio/ AlCl_3 para a eletrodeposição de alumínio e posteriormente migrando na década de 1970 para o brometo de 1-butilpiridínio/ AlCl_3 , que possuía menor ponto de fusão.[9] Apesar de apresentarem uma boa perspectiva para a aplicação em células eletroquímicas, reações paralelas entre o cátion

piridínio e alumínio em condições básicas levavam ao consumo do eletrodo. Necessitava-se de cátions que suportassem potenciais mais negativos.

Na década de 1980 uma solução para diminuir os problemas dos sistemas baseados em haletos de piridínio havia sido encontrada investigando outros sistemas por meios de química computacional. Empregando o método MINDO/3 (ou MNDO, “*Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap*”), foi possível estimar as afinidades eletrônicas dos cátions, obtidas pelas energias dos orbitais moleculares não ocupados, permitindo assim inferir sobre os seus potenciais de redução.[10] Wilkes e colaboradores, baseando-se nestes resultados, identificaram que uma boa alternativa aos cloretos de piridínio, seriam os cloretos de dialquilimidazólico/ AlCl_3 como uma alternativa que resolveria o problema do consumo dos eletrodos.[11], [12] Entretanto, estes líquidos iônicos eram altamente reativos com a umidade do ar.

Os sistemas contendo AlCl_3 eram particularmente reativos com atmosfera e a composição do líquido iônico neste caso depende, dentre outros fatores, da proporção entre AlCl_3 e o cloreto de dialquilimidazólio utilizado, sendo que o ânion poderia existir na forma de Cl^- , $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ ou $[\text{AlCl}_4]^-$. [11], [12] Neste momento a caracterização espectroscópica destes materiais era uma etapa importante, pois a determinação das espécies presentes poderia ser feita facilmente utilizando-se espectroscopia Raman ou infravermelho (IR).[13] Ressalta-se que este tipo de característica de ânions estabelecendo equilíbrios químicos entre diversas formas em líquidos iônicos, já era observado para sistemas como $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ (mistura testada como fluido trocador de calor para reatores nucleares)[14] e também para líquidos mais modernos na época como haletos de dialquilimidazólio/ ZnCl_2 . [15]

O problema da instabilidade ao ar só foi resolvido no início da década de 1990 por Zaworotko, realizando reações de metátese (ou reações de dupla troca) dos cloretos de

dialquilimidazólios.[16] A primeira série sintetizada, baseado no cátion de 1-etil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]^+$) com os ânions tetrafluoroborato e acetato, resultaram em líquidos com pontos de fusão entre -45 e 70 °C.[16] Apesar de higroscópicos, estes líquidos iônicos eram quimicamente estáveis por longos tempos. Após a década de 1990, com a estabilidade ao ar resolvida, líquidos iônicos se popularizaram, sendo que o método de preparação de Zaworotko seria uma estratégia utilizada para a preparação de diversos novos líquidos iônicos, onde se poderia partir de um cloreto de dialquilimidazólio, com os grupos alquil apropriados, e um sal de prata do ânion desejado, obter-se um novo líquido iônico. Esta facilidade em combinarem-se diferentes cátions com diferentes ânions permitia, por exemplo, a obtenção de líquidos com diferentes propriedades físico-químicas como densidade, viscosidade, capacidade térmica, condutividade, entre outras, o que justificavam que estes líquidos fossem chamados de “*designer solvents*” e impulsiona até hoje a investigação sistemática de propriedades físico-química e a modelagem destas propriedades partindo das estruturas dos íons.[17]

Essas diversas combinações geram assinaturas estruturais que implicam em modificações nos espectros vibracionais e seus padrões de espalhamento de raios-X, tanto por gerarem diferentes fases cristalinas, quanto fases amorfas distintas.[18]–[20] Implicavam também em diferentes comportamentos térmicos (evidenciados por calorimetria diferencial de varredura, DSC, e análise termogravimétrica, TGA) além das propriedades físico-químicas mencionadas anteriormente. Sendo que este conjunto de técnicas (Raman, infravermelho, difração de raios-X, DSC e TGA), além de ressonância magnética nuclear, são usualmente empregadas na caracterização de novos líquidos.[21], [22] Análises de DSC, que permitem acesso além de temperaturas de transições de fase, indicam que a entalpia de fusão deste tipo de sistema é comparável a dos sais inorgânicos (da ordem de 25 kJ mol⁻¹).[23] Na Tabela 1.1 são mostradas condutividade elétrica (σ), viscosidade (η), densidade

(ρ), temperaturas de transição vítrea (T_g) e, de fusão (T_m) em pressão ambiente para alguns líquidos iônicos, água e, NaCl fundido.

Tabela 1.1: Condutividade elétrica (σ), viscosidade (η), densidade (ρ) e temperaturas de transição vítrea (T_g) ou de fusão (T_m) para alguns líquidos iônicos[24], água[25], [26] e, NaCl[27] fundido. As temperaturas nas quais os coeficientes de transporte e densidade foram determinados são mostradas entre parênteses.

Líquido	$\sigma(\text{Sm}^{-1})$	$\eta(\text{cP})$	$\rho(\text{gcm}^{-3})$	$T_g(\text{K})$	$T_m(\text{K})$
[C ₄ C ₁ Im][NTf ₂]	0.38 (297K)	52(297K)	1.43(296K)	169.15	269.15
[C ₂ C ₁ Im][BF ₄]	1.22 (297K)	43(299K)	1.28(297K)	178.0	288.15
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	0.14 (298K)	116(298K)	1.41(293K)	192.15	280.15
[C ₈ C ₁ Im]Cl	0.009 (303K)	337(298K)	1.01(298K)	186.15	191.15
NaCl	309 (1200K)	0.81(1200K)	1.49 (1200K)	---	800
Água	$5.5 \cdot 10^{-6}$ (298K)	1.00 (293K)	0.997 (293K)	---	273

Outra propriedade comum de líquidos iônicos é sua baixíssima pressão de vapor. Ao contrário de sais inorgânicos, que na fase fundida possuem pressão de vapor da ordem de 100 Pa,[27] líquidos iônicos apresentam pressões de vapor da ordem de 10^{-10} Pa,[28] o que permite sua aplicação em situações de alto vácuo, apesar de por muito tempo esta propriedade ter dificultado estratégias de purificação destes sistemas.[28]

Apesar de experimentos de difração de raios-X sondarem propriedades distintas daquelas obtidas por espectroscopia Raman e IR, as modificações originadas das diferentes combinações de cátions e ânions são observáveis. Experimentos de difração em líquidos (quer sejam de raios-X ou de nêutrons) permitem acesso ao fator de estrutura estático, $S(Q)$, [6], [29] sendo Q a quantidade de momento espalhado que está relacionada ao comprimento de onda da radiação utilizada e ao ângulo de espalhamento da radiação.

Geralmente três picos podem ser observados em $S(Q)$ com máximos em $Q_{max} \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ relacionado à alternância de primeiros vizinhos (ou adjacências) e dois picos secundários em 0.9 e $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ relacionados à alternância de cargas (ou correlação de carga) e alternância de polaridade.[6], [30] Enquanto os dois primeiros picos dizem respeito a mudanças específicas na interação entre cátion e ânion, o último pico em torno de $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ é tido como uma assinatura de heterogeneidades estruturais no líquido associada à formação de nanodomínios.[6], [30] A observação deste tipo de domínio não é exclusiva de líquidos iônicos, entretanto o motivo microscópico desta nanoestruturação: a formação de regiões apolares (devido às cadeias alquil) e domínios polares (devido à parte do anel em cátions imidazólicos e aos ânions) são particulares para este tipo de sistema, sendo prevista por meio de simulações computacionais por Urahata e Ribeiro,[6] posteriormente verificada experimentalmente por Triolo e colaboradores.[31]

Uma aplicação dos novos tipos de líquidos iônicos foi em baterias de íon-lítio onde a capacidade de se obter, neste caso um eletrólito, com propriedades específicas é especialmente desejável já que além da janela eletroquímica, viscosidade, difusividade dos portadores de carga, ponto de fusão, a estabilidade de cátodo e anodo frente ao eletrólito (estabilidade química, que influenciam no desempenho da bateria), estabilidade térmica, resistência ao fogo e baixa volatilidade (que influenciam na segurança da bateria).[32] Um problema que envolveu o uso de simulação de dinâmica molecular, cálculos de química quântica e técnicas espectroscópicas foi o da interação do íon Li^+ com o ânion bis(trifluorometanosulfonil)imideto ($[\text{NTf}_2]^-$, Figura 1.1), onde o aumento da concentração do primeiro influencia drasticamente na viscosidade do líquido.[33]–[36] Um exemplo desse efeito é no caso da solução de $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ no líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ (cátion 1-butil-2,3-dimetil-imidazólico), onde foi observado um aumento de quase três vezes na viscosidade para uma solução de fração molar de Li^+ igual a 0.24.[36], [37] Com a adição de

sal de lítio na presença deste ânion, é possível observar um equilíbrio entre conformações do ânion, o que influenciará nos números de transferência e na condutividade da amostra.[36], [38]

Muitas outras aplicações de líquidos iônicos foram tentadas na literatura: como captura de gases,[39], [40] extração de substâncias e,[41] síntese de nanopartículas.[42] Outras aplicações como catálise[43] e solubilização de celulose (ou beneficiamento de biomassa de forma mais geral)[44], [45] que começaram a ser estudadas desde os primórdios dos líquidos iônicos até hoje são objetos de pesquisa intensa na área.[46] Estas novas e velhas aplicações, além do interesse em compreender aspectos fundamentais destes sistemas justifica o aumento do número de artigos e de patentes desde a década de 2000, como ilustrado na Figura 1.2.

Figura 1.2: Número de artigos (barras vermelhas) e patentes (barras pretas), desde 1995, em milhares segundo a base de dados ISI para artigos contendo para termo “*ionic liquids*” e das bases de dados combinadas USPTO, EPO, CNIPA, JPO, KIPO, DPMA, CIPO. Dados obtidos das ferramentas de pesquisa Web of KnowledgeTM e Google Patent Search em 25/02/2019.

Existe uma sinergia entre os estudos acadêmicos envolvendo líquidos iônicos e as possíveis aplicações comerciais destes sistemas, no sentido que a pesquisa científica além de explorar estes sistemas em condições físico-químicas similares às condições de uso, novos conceitos que empregam líquidos iônicos como solução são desenvolvidos em laboratórios de pesquisa. Além das aplicações de líquidos iônicos em aplicações industriais como solvente, como nos processos BASIL e DIFASOL,[4] existem outras aplicações comerciais destes sistemas como: aditivos antiestática, fluidos hidráulicos, como fase móvel para cromatografia líquida ou gasosa e processos de extração.[47] Além disso, há produtos em fase de protótipo, lubrificantes, eletrólitos para eletrodeposição, supercapacitores, entre outros. Curiosamente, a aplicação de líquidos iônicos em baterias até hoje não rendeu produtos comerciais, apesar de ter sido uma das primeiras motivações para o estudo deste tipo de sistema.[8], [47]

Seguindo o comportamento dos sais inorgânicos fundidos, que ou puros ou quando em misturas apresentam um diagrama de fases rico, com diversas transições de fases possíveis, líquidos iônicos apresentam o diagramas de fase tão complexos quanto, podendo apresentar além de polimorfismo (múltiplas fases cristalinas), poliamorfismo (múltiplas fases amorfas). Entretanto, uma particularidade dos líquidos iônicos é que estes sistemas possuem uma faixa ampla de temperaturas e pressões nas quais permanecem na fase líquida.[18]–[20], [22], [48] São valores típicos de temperatura (a pressão ambiente) da ordem de 180 K até temperaturas superiores a 500 K, sendo o limite inferior, normalmente, a temperatura de transição vítrea e o superior um valor típico para a temperatura de decomposição térmica. Para taxas de resfriamento típicas de 5 K por minuto ou maiores, estes sistemas são bons formadores de vidros.[22] Também é observada uma ampla faixa de pressões nas quais estes líquidos são

estáveis. Normalmente, pressões de transição vítrea (a temperatura ambiente) da ordem de 1.2 GPa, são observadas.[48]

Devido a sua ampla faixa líquida (tanto em baixas temperaturas quanto em altas pressões) e, pelo menos em condições usuais, se comportam como bons líquidos formadores de vidros. Associado a suas propriedades de “*designers solvents*”, estes sistemas podem ser utilizados para os estudos que exploram a dependência da estrutura molecular com a dinâmica coletiva e as diferentes respostas macroscópicas relacionadas a esta dinâmica, por exemplo, transições de fase.[49]–[51] Esta dinâmica coletiva de líquidos pode ser explorada experimentalmente por técnicas como a espectroscopia Raman de baixas frequências, espectroscopia de efeito Kerr ótico, espalhamento inelástico de raios-X (IXS) ou nêutrons (INS), “*neutron spin-echo*”, espectroscopia de correlação de fótons, *etc.*, e computacionalmente, por simulações de dinâmica molecular clássica que permitem sondar dinâmica que ocorrem em escalas de tempo de alguns picossegundos (ou frequências de terahertz).[49]

Um dos primeiros relatos do efeito Raman em 1928, feito por C. V. Raman e K.S. Krishnan, constituíam de um conjunto de medidas realizadas em 60 tipos de líquidos diferentes.[52] Posteriormente, em 1938, num arranjo experimental mais elaborado e contando com um conjunto de amostras menor foi possível observar linhas de espalhamento próximo à linha de espalhamento elástico (linha Rayleigh), que mais tarde em 1938 seriam atribuídos a modos acústicos que se propagavam numa velocidade maiores que a velocidade hidrodinâmica.[53] Estes relatos são os primeiros experimentos realizados de espectroscopia Raman e de espalhamento Brillouin de luz em líquidos. A investigação destes modos com velocidade de propagação maior que a hidrodinâmica pode ser feita pela obtenção das curvas de dispersão de modos acústicos destes sistemas que podem ser obtidas por IXS ou INS por meio do cálculo do fator de estrutura dinâmico, $S(Q, \omega)$, [29], [54] pela extrapolação

das curvas de velocidade do som em baixas temperaturas (obtidas por espalhamento Brillouin de luz), ou ainda por simulações de dinâmica molecular pelo cálculo de $S(Q, \omega)$. [29], [54] Este tipo de dinâmica envolve estados de curta duração e distâncias correspondentes às primeiras camadas de solvatação (ou alternativamente até o pico principal de $S(Q)$) que podem ser visualizados como estados onde uma partícula se encontra confinada pelos seus vizinhos. [55], [56] Este tipo de representação da dinâmica de líquidos se relaciona a diversas teorias de transição vítrea. Portanto, a combinação da fenomenologia de líquidos iônicos com as diversas interpretações da transição vítrea, pode ser explorada em combinação.

2. OBJETIVOS

Como mencionado, diferentes combinações entre cátions e ânions implicam em diferentes propriedades físico-químicas o que é associado às mudanças das interações cátion e ânion, sendo este comportamento observado experimentalmente. No limite de altas frequências (que pode ser atingido por sondas de alta frequência em diferentes condições de temperaturas ou pressões), o sistema não pode mais ser observado como um *continuum* e características moleculares devem ser incluídas para a compreensão do sistema. No caso específico de líquidos iônicos, especialmente os baseados no ânion $[\text{NTf}_2]^-$ é observado um aumento na viscosidade com a inclusão de Li^+ , o que corresponderia a um aumento do tempo de relaxação estrutural, não induzido por temperatura ou pressão, mas por um soluto. Desta forma, este trabalho tem como objetivos:

- Calcular modos acústicos de vetores de onda e frequências altas por simulações MD de líquidos iônicos e suas misturas com sais de Li^+ ;
- Comparar as curvas de dispersão calculadas, $\omega(Q)$, com dados de espectroscopia de espalhamento inelástico de raios-X;
- Avaliar a necessidade de efeitos de polarização nas simulações MD para que as curvas $\omega(Q)$ calculadas apresentem melhor concordância com os dados de espectroscopia IXS disponíveis na literatura;
- Estudar os modos acústicos longitudinais e transversos em função da temperatura e pressão a partir de simulações MD em diferentes estados termodinâmicos;
- Comparar a dependência com temperatura e pressão da dinâmica coletiva dos sistemas simulados com os efeitos correspondentes nos espectros Raman dos líquidos iônicos;
- Avaliar teorias que relacionam relaxação estrutural de líquidos e dinâmica vibracional coletiva rápida.

3. ALGUNS ASPECTOS DA TEORIA DE LÍQUIDOS

Nesta seção serão apresentados dois tópicos da teoria de líquidos referentes a estrutura e a dinâmica de líquidos, explorando a conexões desses aspectos. Serão expostas algumas definições e como se estabelece a conexão entre estas funções e experimentos. Neste trabalho, lidaremos com fluidos clássicos, isto é, efeitos quânticos podem ser desconsiderados e quando necessários, por exemplo, no caso da condição de balanço detalhado (populações Stokes e anti-Stokes), estes efeitos podem ser considerados *ad hoc*, introduzindo um fator de correção.[57]

A fase líquida por estar compreendida entre duas fases tão distintas como a fase sólida e a fase gás, pode ser entendida emprestando conceitos das formulações de ambas as teorias. Especificamente, tratando-se de modos coletivos em líquidos em regimes de alta frequência, pode-se assumir que a dinâmica envolvida seja similar a de fônons acústicos que ocorre em sólidos (cristalinos ou amorfos).[58] Este modelo “*phonon-like*” para a fase líquida tem sido empregado para elucidar vários aspectos da dinâmica e termodinâmica da transição vítrea e da transição líquido-fluido supercrítico.[59], [60]

3.1 Estrutura de líquidos

Uma visão da fase líquida vinda da fase gasosa torna o termo estrutura de líquidos estranho, já que se esperaria que nenhum tipo de ordenamento restasse na fase gasosa e, portanto, na fase líquida. O que será descrito como estrutura de líquidos serão as distribuições médias de núcleos, centros de massa, moléculas, *etc.* das espécies que formam o líquido, sendo estas espécies contidas numa amostra macroscópica ou que ao menos represente da melhor forma possível uma amostra macroscópica, no caso de uma caixa de

simulação de dinâmica molecular.[61], [62] Considerando que um líquido possa ser descrito por uma hamiltoniana do tipo da Equação 3.1:[29]

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i} + V(\mathbf{R}^N) + \Phi(\mathbf{R}^N), \quad (3.1)$$

onde $\mathbf{R}^N$ e $\mathbf{p}^N$ é o conjunto de todos os vetores posição ($\mathbf{R}$) e todos os vetores momentum de todas as N partículas presentes no sistema. $V(\mathbf{R}^N)$ é o potencial de interação entre partículas e $\Phi(\mathbf{R}^N)$ é um potencial externo agindo sobre todas as partículas que compõem o sistema.[29], [61] Por motivos de simplicidade assume-se que não há potencial externo ($\Phi(\mathbf{R}^N)=0$) o que reforça que o sistema seja uniforme e isotrópico. A hamiltoniana resultante será dada pela soma da energia cinética de todas as partículas (primeiro termo) e da energia potencial de interação (segundo termo). Já que estamos tratando de um sistema modelo, o potencial de interação escolhido pode possuir diversas formas aproximadas com diferentes motivações físicas, podendo conter termos que envolvem interação entre duas, três ou mais partículas. Normalmente, podem ser escolhidos potenciais de interação que só contemplem interações de dois corpos e, numa primeira aproximação, levam-se em consideração potenciais que sejam aditivos. O conjunto de coordenadas $(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N)$ forma o espaço de fase do sistema e a evolução do sistema de um ponto no espaço fase num tempo t_0 , $(\mathbf{R}^N(t_0), \mathbf{p}^N(t_0))$ para um outro ponto t' , $(\mathbf{R}^N(t'), \mathbf{p}^N(t'))$ é descrito pela trajetória no espaço fase, que é determinada pelas equações de Hamilton, Equações 3.2a 3.2b:[29]

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad (3.2a)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{R}_i}, \quad (3.2b)$$

onde $\dot{\mathbf{R}}$ é a derivada no tempo da posição. Estas equações são determinadas inteiramente pelas $6N$ condições iniciais do sistema (ou o ponto no espaço fase determinado por $(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N)$) e pode-se descrever a evolução no tempo do sistema, assim deve-se calcular as médias ou distribuições das propriedades de interesse. Conforme a formulação de Gibbs da mecânica estatística clássica, que toma a média de um conjunto de configurações distintas do sistema de interesse (média de um *ensemble* de configurações), define-se que a probabilidade do sistema estar em um ponto no espaço fase delimitado por $d\mathbf{R}^N d\mathbf{p}^N$ em um dado instante de tempo t é dada por uma densidade de probabilidade $f^{[N]}(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N; t)$ no espaço fase, ou seja, $f^{[N]}(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N; t)d\mathbf{R}^N d\mathbf{p}^N$. [29] Esta distribuição de probabilidade é determinada pela escolha de quais parâmetros são mantidos constantes, que definirão as réplicas contidas em um determinado *ensemble*. Existem diversos tipos de possibilidades, sendo algumas delas mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Exemplos de *ensembles* típicos. [29]

Nome do <i>ensemble</i>	Parâmetros constantes
Microcanônico	N, V (volume do sistema), E (energia total)
Canônico	N, V, T (temperatura)
Grande-Canônico	μ (potencial químico), V, T
Isentálpico-Isobárico	N, P (pressão), H (entalpia)
Isobárico-Isotérmico	N, P, T
Estresse constante	$N, \underline{\sigma}$ (tensor de estresse), T

Definido um *ensemble*, outra propriedade desta densidade de probabilidade é que para qualquer instante t deve ser normalizada:

$$\iint f^{[N]}(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{R}^N d\mathbf{p}^N = 1. \quad (3.3)$$

A evolução no tempo destas probabilidades é dada pela equação de Liouville, gerando uma descrição completa da evolução temporal de todo o espaço de fase. Para isso, são necessárias todas as $6N$ condições iniciais, sendo que N pode ser desde ordem de alguns

milhares partículas até da ordem do número de Avogadro, o que pode não ser a opção mais eficiente[61]. Alternativamente, pode-se querer estudar um subconjunto do sistema completo contendo n partículas, tal que $n < N$. Para isto, define-se a chamada função distribuição de probabilidade do espaço reduzido, $f^{[n]}(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N; t)$, conforme Equação 3.4:[29], [61]

$$f^{[n]}(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N; t) = \frac{N!}{(N-n)!} \iint f^{[N]}(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{R}^{N-n} d\mathbf{p}^{N-n}, \quad (3.4)$$

sendo $\mathbf{R}^n$ o conjunto de posições da partícula 1 até n e $\mathbf{R}^{N-n}$ o conjunto de posições da partícula $n+1$ até N , $\mathbf{p}^n$ e $\mathbf{p}^{N-n}$ são definidas de forma análoga. Partindo desta equação é possível derivar-se um conjunto de equações diferenciais acopladas (a hierarquia de Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood e Yvon ou BBGKY)[29] que servem, entre outras aplicações, como o ponto de partida para as teorias cinéticas de líquidos que tem por característica o tratamento da dinâmica microscópica (colisões entre partículas) e macroscópica (escoamento e transporte) no mesmo nível.[63]

Considerando a distribuição de probabilidade no espaço reduzido e o ensemble canônico (NVT), podemos obter duas funções para a descrição da estrutura da fase líquida: a densidade do espaço reduzido de n partículas e a função de distribuição radial de n partículas. A primeira é definida como mostrado na equação 3.5:[29]

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{R}^N) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Q_N} \iint \exp(-\beta\mathcal{H}) d\mathbf{R}^{N-n} d\mathbf{p}^N, \quad (3.5)$$

sendo $\rho_N^{(n)} d\mathbf{R}^n$ a probabilidade de se encontrar n partículas dentro do elemento de volume $d\mathbf{R}^n$ e $\beta = (k_B T)^{-1}$, sendo k_B a constante de Boltzmann. Q_N é a função de partição canônica (Equação 3.6):[29]

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \exp(-\beta \mathcal{H}) d\mathbf{R}^N d\mathbf{p}^N, \quad (3.6)$$

sendo h a constante de Planck. Dentro das suposições feitas até agora, integrando-se $\rho_N^{(n)}$ sobre $d\mathbf{R}$ permite obter algumas propriedades: no caso de $n=1$, $\rho_N^{(n=1)}$, será igual a própria densidade do sistema, ρ . [29], [61] Indo para distribuições mais altas, no caso de $n=2$, $\rho_N^{(n=2)}$ e para o caso do gás ideal, $V(\mathbf{R}^N)=0$, obtém-se a distribuição de densidade de pares do gás ideal (Equação 3.7): [29], [61]

$$\rho_N^{(2)} = \rho^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right), \quad (3.7)$$

A função de distribuição radial de n grupos de partículas ($g_N^{(n)}$, Equação 3.8): [29]

$$g_N^{(n)}(\mathbf{R}^N) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{R}^N) \prod_{i=1}^N \left(\rho_N^{(1)}(\mathbf{R}_i)\right)^{-1} = \rho^{-n} \rho_N^{(n)}(\mathbf{R}^N), \quad (3.8)$$

onde o termo ρ^{-n} vem da suposição de homogeneidade do sistema. O caso de maior interesse será a função de distribuição radial de pares, $g(R)$, obtida para $n=2$: [29]

$$g(\mathbf{R}) = g_N^{(2)}(\mathbf{R}^N) = \rho^{-2} \rho_N^{(2)}(\mathbf{R}^N). \quad (3.9)$$

Uma representação mais prática desta função vem da propriedade de integração das funções delta (Equação 3.10): [64]

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) \phi(x) dx = \phi(a), \quad (3.10)$$

Aplicando esta propriedade à definição de $g(R)$ na equação 3.8 e substituindo a definição de $\rho_N^{(2)}$, pode-se obter uma definição da função em termos da função δ , que seja independente dos índices das partículas. Dentro da aproximação de um sistema homogêneo

e isotrópico, na representação de funções delta, podemos representar a função de distribuição radial de pares conforme a equação 3.11:[29]

$$\rho g(\mathbf{R}) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_i) \right\rangle = \frac{\rho^2}{N} \int g_N^2(\mathbf{R}, \mathbf{R}') d\mathbf{R}', \quad (3.11)$$

onde o símbolo $\langle \cdots \rangle$ representa a média, sendo a definição de Gibbs, isto é, uma média dentro de um *ensemble*, da quantidade sendo calculada

Diversas relações termodinâmicas podem ser extraídas da função de distribuição radial de pares e da forma funcional do potencial de interação do sistema, $V(R)$, dentre elas a energia potencial de interação (U^{exc} , que dá origem à chamada “equação de energia”, equação 3.12), pressão (P , a chamada equação da pressão ou equação do virial, equação 3.13) e a compressibilidade isotérmica (κ_T , equação 3.14):[29], [61], [62]

$$U^{exc} = 2\pi\rho N \int_0^\infty V(R)g(R)R^2 dR, \quad (3.12)$$

$$P = \frac{\rho}{\beta} - \frac{2\pi}{3}\rho^2 \int_0^\infty \frac{dV(R)}{dR} g(R)R^3 dR, \quad (3.13)$$

$$\kappa_T = S(Q=0) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty (g(R) - 1)R^2 dR, \quad (3.14)$$

sendo que várias outras propriedades, como a entropia e especialmente o excesso de entropia, podem ser representadas como função de $g(R)$. Experimentalmente $g(R)$ pode ser obtida de forma indireta para sistemas que possuem um único componente (metais líquidos, gases nobres liquefeitos). Entretanto, experimentalmente a função mais fácil de ser obtida é o fator de estrutura estático, $S(Q)$. Estas duas funções não se relacionam somente pela compressibilidade do sistema, mas, podem ser transformadas uma na outra via transformada de Fourier, ou, como neste caso $g(R)=g(|\mathbf{R}|)=g(R)$, via “transformada de seno”. [61]

O estudo da estrutura de líquidos se dá geralmente por experimentos de espalhamento de raios-X ou nêutrons e a função que se deseja medir é $S(Q)$. Numa primeira aproximação de tentar definir a intensidade da radiação espalhada com o fator de estrutura estático podemos utilizar um sistema modelo, conforme a Figura 3.1, sendo o círculo hachurado uma região da amostra que interage com a onda plana incidente, de vetor de onda k_1 , espalhando-a, gerando a onda k_2 . [61]

Figura 3.1: Esquema da geometria de um espalhamento de uma onda plana k_1 sendo espalhada gerando uma onda esférica k_2 .

A variação da seção de choque de espalhamento, σ , no elemento de ângulo sólido $d\Omega$ é igual ao módulo quadrado da amplitude de espalhamento, $f(\theta)$: [61]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2. \quad (3.15)$$

Assumindo que o potencial de interação entre a radiação e a amostra possa ser decomposto como um somatório de funções delta, $\delta(r-r_i)$, centradas nas posições das espécies espalhadoras na amostra, r_i , isto é, assumem-se centros espalhadores pontuais, a amplitude do espalhamento pode ser escrita como na Equação 3.16:

$$f(\theta) = \sum_{j=0}^N e^{iQ \cdot R_j} f(Q). \quad (3.16)$$

A função $f(Q)$ é chamada de fator de forma atômico. Esta função para experimentos de espalhamento de nêutrons pode ser considerada aproximadamente constante para pequenas distâncias (quantidades de momentum grandes). Para experimentos de espalhamentos de raios-X a dependência desta função com Q é mais pronunciada. No limite de $Q \rightarrow 0$ esta função toma o valor do número atômico, Z_N , do elemento sendo sondado. Na Figura 3.2 são mostrados os comportamentos típicos destas funções para os elementos de boro (em preto), carbono (em vermelho), nitrogênio (em azul) e flúor (em verde). As funções $f(Q)$ são tabeladas para cada elemento (inclusive para diferentes estados de oxidação em alguns casos) e geralmente são representadas como uma soma ponderada de exponenciais.[65]

Figura 3.2: Comportamento do fator de forma atômico de raios-X para os elementos: boro (em preto), carbono (em vermelho), nitrogênio (em azul) e flúor (em verde).

Para um material isotrópico, a transferência de momentum Q será como na Equação 3.17: [61]

$$Q = |\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (3.17)$$

sendo os vetores, $\mathbf{k}_1$ e $\mathbf{k}_2$ e, o ângulo θ definido na Figura 3.1. Essa relação entre a quantidade de momentum transferido e o comprimento de onda da radiação incidente, λ , só é

válida no caso raios-X, longe de ressonâncias nucleares, onde se pode considerar que o índice de refração do meio, n , é aproximadamente igual a um. Caso fosse utilizado luz visível (como no caso da espectroscopia Brillouin de luz) a relação apropriada seria da forma $Q=(4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$.

Desta forma o módulo do quadrado da amplitude de espalhamento (Equação 3.15) será igual a equação 3.18: [61]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = |f(Q)|^2 \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{iQ \cdot (R_j - R_i)} \right\rangle = |f(Q)|^2 N S(Q), \quad (3.18)$$

de onde vem à definição de $S(Q)$, mostrada na Equação 3.19:[29]

$$S(Q) = \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{iQ \cdot (R_j - R_i)} \right\rangle, \quad (3.19)$$

onde “.” indica o produto escalar entre vetores $\mathbf{Q}$ e a diferença $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)$. Partindo da definição de $S(Q)$ é possível estabelecer uma relação entre o fator de estrutura estático não ponderado e a função de distribuição radial de pares como mostrada na equação 3.20: [61]

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{Q} \int \sin(QR) [g(R) - 1] R dR, \quad (3.20).$$

Na prática, a intensidade difratada total, $I(Q)$, possui contribuições de mais termos, podendo ser modelada com uma equação do tipo da equação 3.21:[66]

$$I(Q) = T(Q)I_a(Q) + bI_b(Q), \quad (3.21)$$

sendo $T(Q)$ um fator relacionado a geometria do experimento, b e $I_b(Q)$ um fator de escala e a intensidade do fundo (“background”) e $I_a(Q)$ a intensidade espalhada pela amostra. Esta, por sua vez pode ser modelada pelas contribuições de espalhamento coerente (de fato

relacionado ao $S(Q)$ e incoerente (espalhamento Compton), espalhamento múltiplo, fluorescência (mais comum para amostras contendo metais pesados), entre outras. Todas estas contribuições devem ser levadas em consideração para que se extraia $S(Q)$ de um experimento de difração de raios-X. Entretanto, estas contribuições extras influenciam majoritariamente nas intensidades de picos, sendo suas posições e larguras pouco afetadas. Desta forma, é possível a comparação direta entre as posições das bandas no $S(Q)$ simulado e $I(Q)$ obtido experimentalmente.

Existem poucos sistemas para os quais é possível se obter $g(R)$ e $S(Q)$ analiticamente partindo da forma funcional do potencial de interação. Uma exceção é no caso do líquido de esferas rígidas que pode ser resolvido exatamente a partir de simplificações das equações de distribuição de probabilidade do espaço reduzido, as equações de Ornstein-Zernike associadas às condições de fechamento de Percus-Yevick.[29] Na Figura 3.3 são mostradas $g(R)$ e $S(Q)$ para um líquido de esferas rígidas em função do seu raio, σ , para uma fração de empacotamento igual a 0.2. A ilustração no canto superior esquerdo mostra a alternância das camadas de solvatação em torno de uma partícula de prova (em vermelho). O primeiro círculo correspondente aproximadamente à primeira camada de solvatação, que se estende até o primeiro vale, já o segundo círculo ilustra a segunda camada de solvatação e assim sucessivamente. O número de coordenação, isto é, o número de espécies que compõe cada uma das camadas de solvatação, pode ser estimado integrando-se a partir de zero até uma distância apropriada, por exemplo, r' , o produto $4\pi\rho g(R)R^2$. [62]

Figura 3.3: Representação de $g(R)$ (painel da esquerda) e $S(Q)$ (painel da direita) para um líquido de esferas rígidas de raio σ com fração de empacotamento igual a 0.2. A ilustração no canto superior esquerdo mostra a alternância das camadas de solvatação em torno de uma partícula de prova (em vermelho).

As funções mostradas podem ser obtidas por meio de simulações computacionais (quer seja via método de dinâmica molecular, MD, quer seja via método de Monte Carlo, MC), a partir das suas definições mostradas nas equações de 3.10 e 3.20. Estas quantidades obtidas por uma simulação serão calculadas tirando-se uma média de diferentes quadros da simulação e, de forma geral, uma quantidade que seja função de $(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N)$ pode ter seu valor médio calculado utilizando a estratégia de *ensemble*. Mais especificamente no caso das simulações de MD, mas também aplicável a simulações MC, se conhece a equação de movimento do sistema, então desde que se resolva $3N$ equações de Newton (na ausência de campo externo), pode-se obter, partindo de um espaço de $(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N)$ inicial, ou uma configuração inicial, uma nova configuração num instante de tempo t posterior ou anterior ao calculado é gerada, obtendo-se assim uma trajetória do sistema. Desta forma, uma média

de uma quantidade $B(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N)$, pode ser calculada de um conjunto de configurações, isto é, da sua trajetória, como mostrado na equação 3.22:[29], [62]

$$\langle B(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N) \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} B[\mathbf{R}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] dt, \quad (3.22)$$

onde as observações são tomadas por um determinado tempo τ e a média temporal é obtida $\langle \dots \rangle_t$. Na prática, as médias tomadas no *ensemble* e as médias tomadas segundo trajetórias devem ser iguais, desde que o sistema contemple igualmente todos os pontos $(\mathbf{R}^N, \mathbf{p}^N)$ no seu espaço fase após uma observação longa o suficiente, ou τ grande o suficiente, definido por um conjunto de variáveis, sendo estas que são tomadas como constantes na simulação e que definem o *ensemble*. O sistema que atende este requisito é chamado de ergódico.[29]

3.2 Dinâmica coletiva de líquidos

A dinâmica de líquidos compreende diversos regimes distintos que vão desde a mudança de ambientes de solvatação de uma molécula sonda que acontecem em escalas de tempo de distâncias pequenos, até propriedades macroscópicas de transporte (associadas a distâncias longas e tempos longos), por exemplo, transporte de momentum via viscosidade. Cada um destes regimes tem uma descrição apropriada e técnicas experimentais apropriadas para que se descrevam os fenômenos de interesse: no primeiro caso técnicas espectroscópicas (como Raman, IR, ressonância magnética nuclear, entre outros) podem sondar processos rápidos levando em consideração a estrutura molecular. No segundo caso, uma descrição do meio como um *continuum* (como no caso do formalismo hidrodinâmico) do sistema, sem levar diretamente em consideração a estrutura dos constituintes, pode ser feita e suficiente para entender processos de transporte de massa, momentum, calor, carga, *etc.*[54], [61]

Na Figura 3.4 é mostrado o deslocamento quadrático médio, MSD, total para o líquido iônico $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ a 400 K e densidade equivalente à pressão ambiente (0.1 MPa). Esta função, definida na Equação 3.23, em linhas gerais acompanha o deslocamento quadrático de uma partícula prova em um meio.

$$\text{MSD}(t) = \langle |\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)|^2 \rangle. \quad (3.23)$$

Figura 3.4: MSD total para o líquido iônico $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ a 400 K e densidade equivalente à pressão ambiente (0.1 MPa).

O gráfico, em escala log-log, pode ser repartido em três regiões: a primeira, região I, se relaciona ao regime balístico, com o deslocamento da partícula em curtos intervalos de tempo, numa escala curta o suficiente para que não haja colisões (ou interações) com as moléculas vizinhas, sendo um regime de partícula *quasi*-livre; a terceira região diz respeito ao regime difusivo da molécula, onde esta consegue se mover através da amostra. As regiões I e III corresponderiam aos limites descritos anteriormente.[29] A região II do gráfico da Figura 3.4, em escalas de tempo intermediárias, mostra um princípio de um platô, correspondendo a intervalo de tempo que as partículas oscilam em torno da posição inicial, similarmente à um sólido cristalino. Entretanto, diferente de um cristal, este estágio onde a partícula fica confinada a oscilar em torno de uma posição é temporário, e a partícula de

prova eventualmente entra no regime difusivo.[29], [61] Também diferentemente do cristal, esta posição em torno da qual a partícula oscila não é tão definida quanto no cristal.[61]

Este platô será tão maior quanto maior o tempo para a partícula de prova levar para escapar da sua “cadeia” de primeiros vizinhos (que é similar à ilustração no canto superior esquerdo da Figura 3.3) e conseguir se deslocar (difundir). Durante este processo, espera-se que a partícula consiga escapar da sua gaiola de solvatação que algum tipo de rearranjo do volume ao seu redor ocorra, criando um volume livre.[56], [67], [68] Se espera que este processo ocorra naturalmente devido a própria desordem térmica do sistema. [67], [68] Em outras palavras, quanto maior a pressão (que força o empacotamento mais denso das partículas) ou quanto menor a temperatura (que diminui a energia térmica disponível para o sistema), ou ainda, combinação destas duas, maior será o tempo de residência da partícula de prova nesta cadeia.[69], [70] A existência deste tipo de estrutura em um líquido pode ser utilizada para justificar propriedades que vão desde a observação da transição vítrea quanto à dependência da frequência de prova com a resposta mecânica deste tipo de sistema, isto é, a observação de respostas viscoelásticas.[71] Estas observações não se restringem a um ou outro extremo das escalas de tamanho ou de tempo, mas possuem implicações amplas, justificando transições de fase, como mencionado a transição vítrea, que é uma transição macroscópica e é verificada devido à observação de efeitos sobre tempos de relaxação estrutural da ordem de centenas de segundos,[70] e também a relaxação vibracional rápida (frequências da ordem de THz) associada no caso de substâncias amorfas ao pico de bóson, o qual é uma característica universal deste tipo de sistema.[72], [73]

Uma função que é útil para o estudo deste tipo de processo em líquidos deve levar em consideração flutuações no tempo e no espaço. [29], [54] Uma função que atende estes critérios é o fator de estrutura dinâmico, $S(Q,E)$ (ou alternativamente, $S(Q,\omega)$). Esta função, no domínio de transferência de momentum (ou vetor de onda Q) e energia, possui uma

contrapartida no domínio do tempo, $F(Q,t)$ a função de espalhamento intermediário, e no domínio do espaço, a chamada função de correlação de van Hove, $G(R,t)$. [54] Com este tipo de função não se está sondando mais propriedades estáticas, mas sim a flutuação no tempo desta propriedade, sendo que $F(Q,t)$ pode ser vista como uma generalização da Equação 3.19, definida como na Equação 3.24: [29]

$$F(Q,t) = \langle \rho(Q,t) \rho(Q,0) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_i(0))} \right\rangle. \quad (3.24)$$

O fator de estrutura dinâmico, $S(Q,\omega)$ pode ser obtido da função de espalhamento intermediário via transformada de Fourier no tempo. A densidade microscópica local, $\rho(Q,t)$, é uma quantidade conservada, portanto ela deve satisfazer uma equação de continuidade do tipo da equação 3.25: [61]

$$\frac{\partial \rho(Q,t)}{\partial t} + i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{j}^p(Q,t) = 0, \quad (3.25)$$

sendo $\mathbf{j}^p(Q,t)$ a transformada de Fourier no espaço da corrente de probabilidade de densidade local. Essa equação, em conjunto com a equação de conservação de momentum e energia, além das equações constitutivas entre momentum, densidade e energia, formam as equações linearizadas de Navier-Stokes. A corrente de densidade, $\mathbf{j}^p(Q,t)$, pode ser reescrita em termos de componentes longitudinais (LA) e transversais (TA) ao vetor $\mathbf{Q}$, definidas nas equações 3.26a e 3.26b: [29], [54], [61] [29], [54], [61]

$$\mathbf{j}^{LA}(Q,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \mathbf{Q} \cdot \mathbf{p}_i(t) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)}, \quad (3.26a)$$

$$\mathbf{j}^{TA}(Q,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \mathbf{Q} \times \mathbf{p}_i(t) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)}, \quad (3.26b)$$

sendo que “ $\times$ ” indica o produto vetorial entre $\mathbf{Q}$ e $\mathbf{p}_i$. É possível que se obtenha também as funções de autocorrelação destas correntes, $C^{LA}(Q,t)$ e $C^{TA}(Q,t)$, de forma geral para uma das

polarização, α , como $C^\alpha(Q,t) = \langle \dot{J}^\alpha(Q,t) \cdot \dot{J}^\alpha(Q,0) \rangle$. [29] Ressalta-se que funções análogas envolvendo ao invés da corrente de massa ($\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$) envolvendo corrente de carga ($\mathbf{p}'_i = q_i \mathbf{v}_i$, para carga q) poderiam ser derivadas. Observando a equação de continuidade para a densidade microscópica local, pode-se estabelecer a seguinte relação entre as correntes longitudinal e a função de espalhamento intermediário, Equação 3.27:[29]

$$C^{LA}(Q, t) = -\frac{1}{Q^2} \frac{d^2}{dt^2} F(Q, t), \quad (3.27)$$

ou alternativamente no domínio da frequência, lidando agora com o espectro da função de autocorrelação de corrente de massa longitudinal $C^{LA}(Q, \omega)$ e $S(Q, \omega)$, mostrados na equação 3.28: [29]

$$C^{LA}(Q, \omega) = \frac{\omega^2}{Q^2} S(Q, \omega), \quad (3.28)$$

Na Figura 3.5, são mostrados como exemplos a função de autocorrelação de corrente de massa (quadro da esquerda) e seus espectros (quadro da central) e fator de estrutura dinâmico (quadro da direita) em alguns vetores de onda para o sistema $[C_2C_1Im][NTf_2]$ na densidade de 1.59 g cm^{-3} . A partir da transformada de Fourier da função de autocorrelação de corrente de massa no tempo (quadro da esquerda) obtém-se seus espectros cujas posições dos picos e largura a meia altura estão relacionadas a frequência de modos acústicos e seu amortecimento, respectivamente. O último quadro representa o dado acessado experimentalmente (como discutido mais adiante), sendo que é apresentado em escala semi-logarítmica para facilitar a visualização dos picos inelásticos à esquerda e a direita além de um pico em $\omega=0$ relacionada a processo de relaxação do sistema. Esta estrutura de três picos (tripletos de Brillouin) é a esperada para experimentos de IXS e Brillouin de luz, entretanto, por se tratar de um modelo clássico, não se obtém o balanço detalhado correspondente a diferentes intensidades do lado anti-Stokes e Stokes.[57]

Figura 3.5: Da esquerda para direita: Função de autocorrelação de corrente de massa (quadro da esquerda) e seus espectros (quadro da central) e fator de estrutura dinâmico (quadro da direita) para o sistema $[C_2C_1Im][NTf_2]$ na densidade de 1.59 g cm^{-3} para alguns vetores de onda $0,11$ (em preto) e $0,26 \text{ Å}^{-1}$ (em vermelho) sendo α a polarização longitudinal (LA, linhas cheias) ou transversal (TA, linhas pontilhadas).[74]

Experimentalmente, a função que é estudada é $S(Q,E)$, sendo a seção de choque relacionada ao processo dada pela Equação 3.29:[61]

$$\frac{d\sigma}{dE d\Omega} \propto |f(Q)|^2 \frac{E_1}{E_0} S(Q,E). \quad (3.29)$$

Ao contrário do caso de difração de raios-X e nêutrons, onde se lida com espalhamento elástico, neste caso se lida com espalhamento inelástico da radiação, onde E_0 é a energia de excitação, E_1 é a energia espalhada inelasticamente e E é a diferença das energias. A função $f(Q)$ é o mesmo fator de forma atômico envolvido no processo elástico mostrado na Figura 3.2. Para este tipo de experimentos, o espalhamento inelástico de raios-X (IXS, “*inelastic X-ray scattering*”) e espalhamento de luz Brillouin dependem apenas da seção de choque coerente, enquanto espalhamento inelástico de nêutrons (INS, “*inelastic neutron scattering*”) depende das seções coerente e incoerente. A principal dificuldade que a mistura

de seções de choque impõe sobre o sinal obtido é a mistura de repostas devido à dinâmica coletiva e da dinâmica de uma partícula, que complica a análise do espectro obtido.[57]

Tanto para IXS quanto para espalhamento de luz Brillouin, a modelagem do dado experimental geralmente envolve uma função, $I(Q,E)$, mostrada na Equação 3.30:[57], [75]

$$I(Q,E) = A \int_0^E dE' R(E - E') S(Q,E') + B. \quad (3.30)$$

Os parâmetros “A” e “B” são fatores de escala: o primeiro para o espectro e o segundo para a convolução entre a função de resolução experimental, $R(E-E')$, e o fator de estrutura dinâmico, $S(Q,E)$. A função $R(E-E')$ está relacionada com a forma que o experimento é realizado e em linhas gerais determina a largura a meia altura (FWHM, “*full width at half maximum*”) real que pode ser obtida, sendo discutida posteriormente na seção 4.2.4. A forma funcional de $S(Q,E)$ pode ser obtida de diferentes formas. Dentro de uma aproximação para fluidos clássicos, necessita-se incluir uma correção para garantir o balanço detalhado, que dependerá essencialmente da diferença de energia espalhada, que em primeira ordem é da forma da Equação 3.31: [57]

$$S_Q(Q,E) \approx \frac{\beta E}{1 - e^{-\beta E}} S_{cl}(Q,E), \quad (3.31)$$

sendo $S_{cl}(Q,E)$ o fator de estrutura dinâmico obtido da aproximação clássica e $S_Q(Q,E)$ a contra partida “quântica” ou com a condição de balanço detalhada assegurada. Para experimento de luz Brillouin com fontes no visível (frequências da ordem de 1 a 10 GHz ou energias da ordem de 1-10 μeV), este tipo de correção pode ser desprezada. Para fontes no UV (IUVS, “*inelastic ultravioleta scattering*”, $\omega \sim 10^2$ GHz ou $E \sim 100$ -500 μeV) e IXS ($\omega \sim 10^3$ GHz ou $E \sim 2$ -100 meV) essa correção é necessária.[76] Ressalta-se que a

espectroscopia Raman de baixa frequência está contida na mesma faixa de energia de IXS.[76]

Estabelecida a conexão entre os fatores clássicos e quânticos pode-se obter a forma funcional de $S_C(Q, E)$. Existem diferentes estratégias para este procedimento que a partir da escolha apropriada de parâmetros levam aos mesmos resultados. Uma possibilidade seria utilizar o formalismo hidrodinâmico, levando em conta, além da equação de continuidade para a densidade local, a de momentum e depois forçar com que os coeficientes obtidos sejam dependentes da frequência. Esta abordagem leva ao formalismo hidrodinâmico generalizado. Outras possibilidades são por meio da expansão em frações continuadas ou do formalismo de operador de projeção de Zwanzig-Mori. Considerando a transformada de Laplace no tempo da função de espalhamento intermediária, $F(Q, z)$ pode-se expressar essa função como uma expansão em frações continuadas:[54], [61]

$$F(Q, z) = \frac{-a_0}{z + \frac{-\Omega_1^2}{z + \frac{-\Omega_2^2}{z + \dots}}}, \quad (3.32)$$

o significado de c_0 , Ω_1 , Ω_2 , *etc.*, quando se observa da expansão de $F(Q, z)$, conforme a equação 3.33:[61]

$$F(Q, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(Q, \varepsilon)}{\varepsilon - z} d\varepsilon, \quad (3.33)$$

No limite de z grande, pode-se escrever $F(Q, z)$: [61]

$$F(Q, z) - \frac{1}{2\pi z} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(Q, \varepsilon)}{1 - \frac{\varepsilon}{z}} d\varepsilon = - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i(Q)}{z^{i+1}}, \quad (3.34)$$

de onde se conclui que $a_i(Q)$ são os diferentes momentos de $F(Q, z)$ para $z \rightarrow iE$. Como se trata de uma função clássica deve-se observar reversibilidade do tempo, o que implica que

coeficientes a_i para i ímpar devem ser zero. Considerando a função sendo estudada e as aproximações utilizadas até o momento (sistema é isotrópico e homogêneo), obtém-se os seguintes valores para a_0, Ω_1, Ω_2 : [54], [61]

$$a_0 = S(Q), \quad (3.35a)$$

$$\Omega_1 = \frac{a_2}{a_0} = \frac{c_0^2}{Q^2} = \omega_0^2, \quad (3.35b)$$

$$\Omega_2 = \frac{a_4}{a_2} - \frac{a_2}{a_0} = \frac{c_\infty^2}{Q^2} - \frac{c_0^2}{Q^2} = \Delta^2, \quad (3.35c)$$

sendo c_0 e ω_0 a velocidade do som e frequência acústica de baixa frequência, c_∞ (e analogamente ω_{LA}) a velocidade (frequência) acústica em alta frequência ou não relaxada, e Δ^2 o chamado coeficiente de acoplamento viscoelástico. A expansão em fração continuada pode ser truncada introduzindo a chamada função memória, $M_i(Q, z)$, sendo i relacionado a ordem em que é realizado o truncamento. Considerando-se a expansão até primeira ordem em M_i obtém-se a Equação 3.35: [54], [61]

$$F(Q, z) = \frac{-a_0}{z + \frac{-\Omega_1^2}{z + M_i(Q, z)}}, \quad (3.36)$$

o que equivale a resolver uma equação generalizada de Langevin para a função memória: [54], [61]

$$\ddot{F}(Q, t) + \omega_0^2(Q)F(Q, t) + \int_0^t dt' M(Q, t - t') \dot{F}(Q, t') = 0, \quad (3.37)$$

onde os pontos sobre $F(Q, t)$ indicam derivadas em relação ao tempo. A principal diferença entre a expansão em frações continuadas e o formalismo do operador de projeção é que se obtém uma equação idêntica a 3.15, em qualquer ordem necessária para a função memória diretamente, sem se considerar nenhuma aproximação (como a expansão para z grandes de $F(Q, z)$), sendo que esta abordagem também parte da transformada de Laplace de $F(Q, t)$ porém em termos do operador de Liouville clássico. [54], [61]

Como pode ser observado da definição dos momentos de $F(Q,z)$ este tipo de formalismo permite conectar grandezas estáticas (como $S(Q)$) com processos em diferentes escalas de tempo (como ω_0 e ω_{LA}). Uma das dificuldades deste tipo de abordagem é que as expansões em ordens mais altas de M_i apesar de possível pode gerar termos de interpretação física duvidável, sem a garantia de convergência. Um método alternativo, recentemente empregado para análise de dados experimentais de IXS, utiliza ao invés do método de Zwanzig-Mori uma abordagem perturbativa utilizando o formalismo de funções de Green.[77] Do ponto de vista formal, a validade das correções obtidas pelo método de função de Green pode ser verificada mais facilmente do que comparado ao método de Zwanzig-Mori e este método permite alguma flexibilidade na escolha do modelo a ser resolvido (por exemplo, incluir mistura de modos transversais e longitudinais). Entretanto, ressalta-se que, para ordens baixas, os resultados obtidos por um método ou pelo outro são equivalentes.[78], [79]

A conexão entre $F(Q,t)$ e $S(Q,E)$ é dada pela Equação 3.38, até primeira ordem em M_i : [54]

$$\frac{S(Q,E)}{S(Q)} = \frac{1}{\pi} \lim_{z \rightarrow iE} \text{Re} \left[\frac{F(Q,z)}{S(Q)} \right] = \frac{1}{\pi} \left[iE + \frac{\omega_0^2}{iE + M(Q, z = iE)} \right]^{-1}, \quad (3.38)$$

A partir desta expressão, ou partindo de um desenvolvimento análogo podem ser obtidas expressões para $C^{LA}(Q,E)$ e $C^{TA}(Q,E)$. A partir desta expressão diversas aproximações diferentes podem ser obtidas utilizando-se diferentes aproximações para $M(Q,t)$. Dentre estas aproximações, $M(Q,t) = \Gamma(Q)\delta(t)$ e $M(Q,t) = A^2 e^{-t/\tau(Q)}$ são as mais comuns, onde Γ é uma constante de amortecimento e $\tau(Q)$ um tempo de relaxação. A primeira aproximação dá origem a uma função similar ao espectro de um oscilador harmônico amortecido, que é comumente empregada para a análise de dados de espectroscopia Brillouin de luz, quando não é possível medir-se o espalhamento elástico da amostra, e no caso de IXS, já que em

muitos casos existem limitações à resolução que pode ser obtida.[57] O segundo caso dá origem a aproximação viscoelástica. Este último modelo representa satisfatoriamente a forma do espectro inelástico obtido experimentalmente mostrando um pico central e dois picos inelásticos em $E_p = \pm c\omega_p$, sendo c a velocidade do som e ω_p a frequência correspondente. A partir da análise de $C^{LA}(Q, \omega)$ e $C^{TA}(Q, \omega)$ (ou de $S(Q, E)$) experimentalmente podem-se obter parâmetros para a construção das curvas de dispersão dos modos acústicos (ω_{TA} ou ω_{LA} vs Q), parâmetros referentes ao amortecimento destes modos acústicos, tempos de relaxação (quando presentes na função memória), dos quais podem se extrair coeficientes de transporte nos limites hidrodinâmicos (limite de $(Q, \omega) \rightarrow 0$) *etc.*. Como pode ser observado experimentalmente e também na construção da função memória, existe uma modulação na intensidade do espectro pela estrutura do líquido, isto é, pelo seu $S(Q)$. Normalmente, experimentos de espalhamento Brillouin (ou de luz ou IXS) são realizados em configuração de retroespalhamento, portanto modos transversos não são imediatamente acessíveis na fase amorfa, sendo observados somente em cristais quando a orientação deste é adequada. Para simulações de dinâmica molecular, modos longitudinais e transversais são obtidos com igual facilidade. [57]

3.3 Transição vítrea e fônons em líquidos

Dentro da fase líquida (e nas fases sólidas), será observada dispersão positiva dos modos LA e TA, sendo que a inclinação destas curvas para valores de Q pequenos quando obtidas de $C^{LA}(Q, \omega)$ e $C^{TA}(Q, \omega)$ fornece as velocidades do som de alta frequência c_{∞}^{TA} e c_{∞}^{LA} . A partir destes valores podem ser derivados os módulos de rigidez (G_{∞}) e volumétrico (K_{∞}), e a partir destes o coeficiente de Poisson (σ_{∞}) em frequência infinita (Equações 3.39a a 3.39c).[61], [70]

$$G_{\infty} = (c_{\infty}^{TA})^2 \rho \quad (3.39a),$$

$$K_{\infty} = (c_{\infty}^{LA})^2 \rho - \frac{4}{3} G_{\infty} \quad (3.39b),$$

$$\sigma_{\infty} = \frac{K_{\infty} - \frac{2}{3} G_{\infty}}{2K_{\infty} + \frac{2}{3} G_{\infty}} \quad (3.39c).$$

Os módulos de rigidez relacionam partes do traço e fora do traço do tensor de estresse com tensor de deformação, além disso, G_{∞} conecta o tempo de relaxação estrutural (τ_{α}) à viscosidade (η), conforme o modelo de Maxwell, $\eta = G_{\infty} \tau_{\alpha}$. [71] Estes são partes importantes das teorias de *shoving* para a transição vítrea e do modelo da heterogeneidade elástica para a dinâmica vibracional de baixa frequência de materiais amorfos (pico de bóson). O uso destes módulos também possibilita a interpretação de experimentos de espalhamento de luz Brillouin como reologia em altíssimas frequências. [76] O coeficiente de Poisson serve como uma classificação do tipo do material indo de -1 para materiais fluidos supercríticos até $\frac{1}{2}$ para borrachas, também para a classificação de materiais dúcteis e frágeis *etc.* [72] Foi apontado por Sokolov e Novikov que este parâmetro também se relacionava com a fragilidade de líquidos que é a energia de ativação aparente ($E_a(T)$) para a viscosidade (η) ou para o tempo de relaxação estrutural (τ_{α}) na temperatura de transição vítrea. [80] Matematicamente, a fragilidade, m , pode ser definida como na equação 3.40:

$$m = \left. \frac{\partial \log_{10}(\eta)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g}, \quad (3.40)$$

Este parâmetro se relaciona com desvios da viscosidade ou do tempo de relaxação estrutural da lei de Arrhenius ($\log(\eta) \propto E_a/T$ ou $\log(\tau) \propto E_a/T$), que assume a energia de ativação, E_a , independente da temperatura. A fragilidade pode ser mais bem visualizada pelo chamado gráfico de Angell, esboçado na Figura 3.6 para uma série de fragilidades diferentes, sendo o limite inferior de fragilidade (a linha em preto) para $m=16.0$. Ressalta-se que líquidos iônicos geralmente apresentaram fragilidades intermediárias.

Figura 3.6: Gráfico de Angell para diversos sistemas. No limite superior, líquidos fortes (“strong”) e no limite inferior, líquidos frágeis (“fragile”).

A transição vítrea neste contexto pode ser definida quando a taxa de rearranjos moleculares ou configuracionais, devidos à agitação térmica, se torna da mesma magnitude da taxa de resfriamento.[81] Apesar de tratar-se pelo nome de “transição”, esta transformação não é uma transição de fases no sentido convencional, especialmente por esta dependência na taxa de resfriamento. Para medidas de η (ou τ) convencionou-se 10^{14} cP (10^2 s) para caracterizar a temperatura de transição vítrea, T_g . [82] Partindo deste critério, diversas teorias podem ser utilizadas para justificar e apresentar uma fundamentação teórica para a transição vítrea, entre elas:

- modelo de *shoving*: Neste modelo se assume que rearranjos na estrutura ocorrem quando se considera que um evento de escoamento em nível microscópico ocorre quando uma partícula dentro da sua esfera de solvatação tenta escapar. Esse processo envolve uma deformação desta esfera de solvatação, que seria feita à custa das flutuações térmicas do sistema. Considerando que esta esfera está inserida num meio elástico isotrópico, a quantidade de trabalho feita nessa deformação é proporcional ao módulo de cisalhamento em frequência infinita,

G_∞ , e a energia de ativação seria dada por $E_a(T) \propto G_\infty(T)V_C$, sendo V_C um volume molecular característico associado ao sistema. A partir desta suposição, é obtido um modelo para explicar-se a fragilidade de líquidos, além de mostrar que existe correlação entre a temperatura de transição vítrea, T_g , e os *moduli* elástico de diversos vidros metálicos;[56], [70]

- teoria de acoplamento de modos (“*mode coupling theory*”, MCT): sendo introduzida separadamente por Leutheusser e por Bengtzelius, Bengtzelius, Götze, Sjölander, esta teoria foi desenvolvida originalmente usando o formalismo de Zwanzig-Mori como uma teoria auto-consistente para a dinâmica de fluidos simples e monoatômicos (por exemplo, metais alcalinos fundidos), tendo como parâmetros o fator de estrutura estático ($S(Q)=S(Q,\omega=0)$) e a função memória. A partir dela é possível prever, além do próprio $S(Q,\omega)$, uma série de outras funções de correlação dinâmicas.[67] A MCT foi testada extensivamente e muitas de suas previsões foram verificadas por simulações ou por experimentos para líquidos moleculares, metais fundidos e colóides.[83]–[85] Dentro desta teoria existe a previsão de um tipo de transição vítrea, transição de “*jamming*”, onde a partícula é impedida de difundir e fica aprisionada em uma estrutura amorfa. Esta transformação ocorre numa temperatura, $T_C < T_g$, sendo considerada uma das principais falhas desta teoria;[55], [86]
- teoria de Adam-Gibbs: este modelo propõe que a fragilidade de líquidos se origina da dependência do tempo de relaxação estrutural de um líquido com a entropia configuracional, $S_c(T)$, que é dada pela diferença da entropia total e a contribuição vibracional à entropia, sendo que a energia de ativação para o processo viscoso será da forma $E_a(T) \propto S_c(T)^{-1}$. Neste modelo, qualquer rearranjo da estrutura é um processo “cooperativo”, tal que, uma determinada sub-região

do sistema pode passar por rearranjos devido a flutuações térmicas no sistema, fortes o suficiente independentemente do seu ambiente (além desta região), sendo a interação entre regiões cooperativas, insignificantes. Também se assume que, a partir de determinada temperatura, estas regiões passem a existir no líquido.[87], [88]

Uma teoria mais abrangente que se destina a explicar a fenomenologia de líquidos, inclusive sua transição vítrea, é a teoria de fônons em líquidos.[89] O termo “fônon” não é utilizado segundo sua definição rigorosa para sólidos cristalinos, mas sim em um conceito amplo, relacionado à observação experimental de picos inelásticos nos experimentos de IXS, ao balanço entre capacidade calorífica isobárica e isotérmica e, principalmente, à observação de dispersão positiva do som em sistemas líquidos. [89] Assume-se que existam dois modos acústicos transversais de mesma energia (degenerados) e um modo longitudinal de frequência ω , tal que, $\omega > \omega_F$, sendo $\omega_F = 2\pi\tau_\alpha$. [68] A partir desta condição se deriva um conjunto de equações para a energia livre e suas derivadas que mostraram boa concordância com dados experimentais para metais alcalinos, alguns metais de transição e algumas substâncias moleculares. [59], [60] Considerando dados de simulação MD e medidas de IXS para Ar na fase supercrítica, observou-se que existia uma linha de transição dinâmica entre a fase gás e a fase supercrítica, denominada linha de Frenkel, modulada pelo desaparecimento de modos transversos.[59], [60]

Para a transição vítrea, esta teoria retoma várias ideias de outras teorias propostas utilizando a chamada redução de Frenkel, que justamente é esta frequência limite para a qual modos similares a fônons seriam suportados na amostra. A origem destes modos estaria no período correspondente àquele onde a partícula de prova estaria confinada pelas suas vizinhas, sendo atribuído ao fato de que para uma partícula difundir e “escapar” da sua camada de solvatação ela deve causar um rearranjo da sua vizinhança.[68] Quando isto

ocorre, classifica-se este evento como um evento de rearranjo local (“*local relaxation event*”, LRE) e o conjunto destes eventos ocorrendo por toda a amostra seria responsável pelo escoamento viscoso da amostra. [68] Considerando as distâncias envolvidas (alguns angstroms) e o tempo de permanência da partícula na sua gaiola de solvatação, espera-se que o tempo envolvido nestes eventos seja de alguns picosegundos. Em períodos de tempo menores que o necessário para os eventos de LRE ocorrerem a partícula de prova interage com o meio de forma elástica que geraria estes modos acústicos de alta frequência. Como vários destes eventos ocorrem simultaneamente na amostra, a interação destes eventos leva a fenômenos cooperativos de relaxação. [68] Sendo c a velocidade do som (neste caso $c \sim c_{\infty}^{LA}$) [68] e τ o tempo relacionado aos LRE (notando que via simulações MD clássica e *ab initio* $\tau \propto \tau_{\alpha}$) [90] pode-se definir uma distância relacionada à distância que estes modos se propagariam, $d_{el} = c\tau$, sendo d_{el} a distância de decaimento de estresse. Usando o conceito de d_{el} é possível propor uma origem para os desvios do comportamento Arrhenius para a viscosidade e sugere, como esperado por outras teorias e evidenciado por simulações de MD, que haja o crescimento de regiões cooperativas no líquido quando este se aproxima da sua transição vítrea. [68] Além disso, este modelo concilia vários conceitos de outras teorias resumidas anteriormente: reposta elástica de líquidos (modelo de *shoving*), [56], [70] transição vítrea como uma transformação dinâmica (como na MCT), [55], [86] zonas de rearranjo cooperativas (como na teoria de Adam-Gibbs), [87], entre outros aspectos de outras teorias, todos estes conceitos utilizando a redução de Frenkel. Por serem bons formadores de vidros em condições usuais, líquidos iônicos são bons sistemas modelo para a investigação do processo da transição vítrea.

4. MATERIAS E MÉTODOS

Nesta seção serão discutidos alguns fundamentos dos métodos computacionais utilizados e dos experimentos realizados. Na primeira parte serão discutidos os métodos computacionais, onde será feita uma breve exposição sobre o método de Hartree-Fock e métodos de função de onda para a recuperação de efeitos de correlação e troca, e do método de teoria de perturbação adaptada à simetria (SAPT) para o cálculo de pares de moléculas. Após, serão discutidos alguns aspectos e os procedimentos adotados para as simulações de dinâmica molecular clássica desde a reparametrização de alguns termos do campo de força até a análise de dados. Também serão discutidos alguns aspectos das técnicas experimentais utilizadas e do procedimento de análise empregado, entre elas: espectroscopia Raman, espalhamento de luz Brillouin, espalhamento inelástico de raios-X e como foram realizados experimentos em baixas temperaturas e altas pressões.

4.1 Simulações computacionais

Nesta seção serão descritos alguns aspectos básicos sobre os métodos computacionais para os cálculos de propriedades de moléculas (ou íons) isoladas, começando das aproximações que permitem cálculos dentro dos métodos Hartree-Fock (HF, e posteriormente Hartree-Fock-Rothan, HFR). Posteriormente são discutidas estratégias para melhoria dos cálculos baseados em métodos de função de onda. Os sistemas calculados durante a tese são compostos iônicos de camada fechada de elementos com número atômico menor que ou igual a 17, portanto, métodos de camada aberta e correções relativísticas não serão discutidos. Após serão abordados alguns aspectos de cálculos de pares dentro do formalismo de teoria de perturbação adaptada à simetria (SAPT) e cálculos de energia de pequenos clusters. Finalmente, será discutido método de dinâmica molecular clássica fazendo considerações sobre a construção de campos de força, métodos de integração, correções de longo alcance e como são feitos os controles de temperatura para simulações

no *ensemble* canônico ou *NVT* (ou seja, num *ensemble* onde número de partículas, N , volume, V , e temperatura, T , são mantidos constantes) e no isobárico-isotérmico ou *NPT* (no *ensemble* onde são constantes N , T e pressão, P).

4.1.1 Química quântica de uma molécula isolada

Antes que sejam consideradas interações entre pares, define-se o hamiltoniano de uma molécula isolada, $\mathcal{H}$, na ausência de forças externas, assumindo elétrons como espécies pontuais, interagindo com os núcleos via um potencial de Coulomb como:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{\hat{\nabla}_{\mathbf{R},k}^2}{M_k} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{k=1}^K \hat{\nabla}_{\mathbf{r},k}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k < j}^N \frac{Z_k Z_j}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j|} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k < j}^K \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

sendo $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}$ os vetores posição de núcleos e elétrons, m_e a massa fundamental dos elétrons e M_k dos núcleos, $\hbar$ a constante de Planck reduzida e, $\hat{\nabla}^2$ o operador laplaciano. O termo de repulsão eletrônico pode ser representado também como $\hat{g}_{ij}$. Os primeiros dois termos da Equação 4.1, correspondem às energias cinéticas de N núcleos que compõem a molécula e dos K elétrons. O segundo e terceiro termos levam em consideração a interação atrativa elétron-núcleo e repulsiva núcleo-núcleo. Por fim o último termo indica a interação repulsiva entre elétrons numa mesma molécula. A partir de primeiros princípios, isto é, com o conhecimento da composição química e uma noção aproximada da estrutura molecular, as soluções de $\hat{\mathcal{H}}$ permitem a obtenção de níveis de energias eletrônicas do sistema e da sua função de onda por meio da equação de Schrödinger (uma equação de autovalores-autovetores) do tipo mostrado na Equação 4.2:

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (4.2)$$

sendo $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ definido acima na Equação 4.1, $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ a função de onda (autovetor) e $\varepsilon(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ uma energia (autovalor) que resolvem a equação acima. Com o conhecimento das energias e da função de onda do sistema, diversas propriedades podem ser derivadas destes resultados como os espectros rotovibracionais e medidas das populações eletrônicas, que posteriormente podem ser utilizadas como cargas atômicas e empregadas nas simulações de dinâmica molecular clássica (MD). Para sistemas mais complicados que átomos hidrogenóides ($K=1$) a solução exata do problema é extremamente difícil, sendo que aproximações devem ser utilizadas para que uma solução de qualquer tipo seja obtida.

A primeira aproximação na direção da solução do problema (após $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ser reescrito em termos das coordenadas dos centros de massa elétron-núcleo) é lançar mão da aproximação de Born-Oppenheimer (ou algum tipo de aproximação adiabática). O hamiltoniano total (Equação 4.1), em unidades convenientes, pode ser expresso em uma forma condensada:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee}, \quad (4.3)$$

sendo os termos $\hat{T}_N$, $\hat{T}_e$, $\hat{V}_{Ne}$, $\hat{V}_{NN}$ e $\hat{V}_{ee}$ são similares aos somatórios mostrados na Equação 4.1. Em termos dos centros de massa alguns termos podem ser reagrupados, sendo que $\hat{\mathcal{H}}$ poderá ser expresso como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_N + \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{\mathcal{H}}_{mp}, \quad (4.4a)$$

onde

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (4.4b)$$

e

$$\hat{\mathcal{H}}_{mp} = -\frac{1}{2M_{tot}} \left(\sum_{k=1}^K \hat{\nabla}_i^2 \right)^2, \quad (4.4c)$$

sendo M_{tot} a massa total de todos os núcleos e o termo $\hat{\mathcal{H}}_{mp}$ (“*mass polarization*”, mp) devido ao fato de que mesmo com a introdução das coordenadas de centro de massa não ser possível separar a dinâmica de núcleos da dinâmica de elétrons para um sistema que contenha mais que duas partículas (sistemas não hidrogenóides). Da definição de $\hat{\mathcal{H}}_e$ nota-se que este termo só depende das coordenadas dos núcleos sem carregar uma dependência da sua energia cinética (associada a termos que envolvem o operador $\hat{\nabla}^2$). Limitando-se ao problema eletrônico e assumindo que existe um conjunto completo, ortonormal, de soluções para $\hat{\mathcal{H}}_e$ que dependa parametricamente das coordenadas nucleares tem-se uma equação de autovalores do tipo:

$$\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (4.5)$$

Isto implicará que a função de onda eletrônica exata para o sistema, $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, poderá ser expandida numa base completa de funções do produto entre as funções de onda eletrônicas e nucleares ($\phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$), cujos coeficientes que determinam a expansão dependerão apenas das coordenadas nucleares. Nota-se que $\hat{\mathcal{H}}_e$ e $\hat{\mathcal{H}}_{mp}$ não dependem das configurações nucleares. Tomando uma função $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ como uma solução exata para o problema eletrônico, pode-se utilizar esta função como uma tentativa de solução para o problema completo dado pelas Equações 4.4, o que resulta na seguinte equação:

$$\sum_i^{\infty} (\hat{T}_N + \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{\mathcal{H}}_{mp}) \phi_i(\mathbf{R}) \psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \sum_i^{\infty} \phi_i(\mathbf{R}) \psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (4.6)$$

A primeira aproximação que poderia facilitar a solução do problema eletrônico seria restringir a solução a uma única superfície eletrônica, isto é, invocar uma aproximação

adiabática. Neste caso, os termos que envolvem o acoplamento entre diferentes superfícies eletrônicas são negligenciados. Assumindo ainda o termo $\mathfrak{H}_{mp}$ como desprezível, tem-se a seguinte equação de autovalores para uma dada configuração nuclear $\mathbf{R}$:

$$(\hat{T}_N + \varepsilon_j(\mathbf{R}) + \langle \Psi_j | \hat{V}_N^2 | \Psi_j \rangle) \phi_j = \varepsilon \phi_j, \quad (4.7)$$

Os termos representados como $\langle \varphi_i | \hat{O} | \varphi_j \rangle$ indicam:

$$\langle \varphi_i | \hat{O} | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^* \hat{O} \varphi_j dq, \quad (4.8)$$

onde a integral acima é tomada sobre todo o espaço e coordenada “ q ” que definem as funções φ_i e φ_j , o símbolo “*” indica o complexo conjugado de φ_i e $\hat{O}$ indica um operador. Uma segunda aproximação pode ser lançada onde o termo $\langle \Psi_j | \hat{V}_N^2 | \Psi_j \rangle$ é negligenciado e a equação de autovalores toma uma forma mais próxima da equação de Schrödinger com o termo ε_j desempenhando um papel similar ao de um potencial de interação $V(\mathbf{R})$:

$$(\hat{T}_N + \varepsilon_j) \phi_j = \varepsilon \phi_j, \quad (4.9)$$

Nesta aproximação (que poderia ser derivada notando-se que a diferença das massas dos núcleos é muito grande o que implicaria naturalmente na separação de graus de liberdade nucleares e eletrônicos), tem-se que as energias eletrônicas são função das coordenadas nucleares. Desta forma, por meio do termo ε_j , define-se uma superfície de energia potencial (PES, “*potential energy surface*”) onde as energias totais do sistema seriam definidas pelas coordenadas nucleares $\mathbf{R}$. Este conceito introduzido dentro da aproximação de Born-Oppenheimer é especialmente útil para cálculos de propriedades espectroscópicas, já que dentro de uma mesma superfície eletrônica podem-se definir níveis vibracionais e rotacionais definidos por conjuntos de coordenadas $\mathbf{R}$ associados a vibrações e a rotações da molécula sendo estudada.

Apesar das aproximações feitas acima ainda não se obteve um esquema que permita a solução da equação de Schrödinger. Outra aproximação que deve ser feita é a introdução do spin eletrônico, denotadas pelas funções α e β , que obedecem às relações de ortonormalidade:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad e \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (4.10)$$

A inclusão desta propriedade de forma *ad hoc* impõe que a função de onda total do sistema seja antissimétrica, isto é, a função de onda deverá mudar de sinal com a permutação de quaisquer dois elétrons (sendo estas partículas de spin $1/2$, portanto, férmions). Uma representação conveniente para as funções de onda moleculares é por meio de determinantes de Slater, resultando na função Ψ_S mostrado na Equação 4.11a para N elétrons,

$$\Psi_S = N!^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (4.11a)$$

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha} \chi_{\alpha}, \quad (4.11b)$$

onde cada coluna do determinante representa uma função spin-orbital (orbital molecular), dada pelo produto da função de spin (ζ , as funções α ou β) e pela função de onda orbital (ou espacial, χ , dada em cada linha), de tal forma que as funções para um elétron K em orbitais i e j pode ser tomada como ortogonal, isto é, dadas por $\phi_i(K) = \chi(K)\zeta_i(K)$ e $\phi_j(K) = \chi(K)\zeta_j(K)$, $\langle \phi_i(K) | \phi_j(K) \rangle = 0$. A forma funcional de Ψ_S será definida pelo determinante de Slater, que por sua vez será definida pelas funções spin-orbital molecular, ϕ_i . Geralmente, podem-se construir estas funções utilizando-se uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) definidas como mostrado na equação 4.11b, sendo c_{α} os coeficientes apropriados associados

à expansão de ϕ_i , otimizados iterativamente durante o cálculo que será realizado, M o número de funções da base e χ_α as funções da base.

Se a função de onda associada ao hamiltoniano da Eq. 4.1 for tomada como sendo devida a um único determinante de Slater, efeitos de correlação eletrônica (que surgem do termo de repulsão elétron-elétron) serão parcialmente desconsiderados, sendo levados em conta apenas na forma de um campo médio.

4.1.1.1 Método de Hartree-Fock

Associando a aproximação de um único determinante (um modelo de partículas independentes que não considera estados excitados) ao tratamento da interação intereletrônica como um efeito de campo médio, e aplicando o princípio variacional, obtém-se um conjunto de aproximações que levam ao método Hartree-Fock (HF) para sistemas de camadas fechadas (estados do tipo singlete, de número quântico de spin, $S=0$). Este método destina-se a resolver um problema mostrado na Equação 4.12a onde o operador de Fock, $\hat{F}_i$, é mostrado na Equação 4.12b:[10], [91]

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (4.12a)$$

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^K (\hat{J}_{ji} - \hat{K}_{ji}), \quad (4.12b)$$

sendo $\hat{h}$ operadores de uma única partícula que incorporam os efeitos associados aos dois primeiros termos de $\hat{\mathcal{H}}_e$ (a energia cinética e o termo de interação elétron-núcleo), $\hat{J}_{ji}$ e $\hat{K}_{ji}$ que são, respectivamente, os operadores de Coulomb e troca-correlação (*exchange*). Tem-se que esta é uma equação de autovalores (para sistemas de simetria esférica, como átomos), que pode ser resolvida de forma iterativa dada à interdependência entre o operador de Fock, $\hat{F}_i$, e as funções spin-orbital ϕ_i , sendo estas os elementos da matriz de Slater (Eq. 4.11), que

estarão associados a função de onda total do sistema em nível Hartree-Fock, Φ_{HF} . A solução iterativa das equações associadas ao método de HF leva ao fato de que este método também seja chamado de um método de campo autoconsistente (*self-consistent field*, SCF). Para sistemas moleculares é mais conveniente que a função seja expressa como uma combinação linear de orbitais atômicos que dão origem ao método de Hartree-Fock-Roothan (HFR). Isto pode ser feito por meio de uma transformação canônica e definindo-se a base utilizada para a expansão da função de onda tem-se que a equação gera uma equação de pseudo-autovalor, já que agora o operador de Fock passa a depender de todas as funções spin-orbital via os termo J e K , o que, entretanto, diagonaliza o operador de Fock [10]

A energia total do sistema, E_{HF} , não é a soma de todos os autovalores associados a todas as funções do spin-orbitais moleculares. A energia total dentro da aproximação de Hartree-Fock (ou Hartree-Fock-Roothan) leva em conta a soma de todas as energias dos orbitais, as contribuições dos operadores $\hat{J}_{ji}$ e $\hat{K}_{ji}$ e o termo de repulsão nuclear (valor constante considerando-se a aproximação de Born-Oppenheimer). Em termos das integrais sobre as funções de base, E_{HF} assume a seguinte forma da Equação 4.13:[10]

$$E_{HF} = \sum_{\alpha\beta}^M D_{\alpha\beta} h_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^M [(D_{\alpha\beta} D_{\gamma\delta} - D_{\alpha\delta} D_{\gamma\beta}) \langle \chi_{\alpha} \chi_{\gamma} | \hat{g} | \chi_{\delta} \chi_{\beta} \rangle] + V_{NN}, \quad (4.13)$$

sendo M a dimensão da base, V_{NN} a contribuição da repulsão núcleo-núcleo, $\hat{g}$, a repulsão elétron-elétron, a matriz $\underline{D}$ é a matriz associada aos coeficientes vindos da função da base otimizados para a obtenção da menor energia possível. As integrais que aparecem no termo $\langle \chi_{\alpha} \chi_{\gamma} | \hat{g} | \chi_{\delta} \chi_{\beta} \rangle$ (que apareceram em outros métodos) são particularmente custosas do ponto de vista computacional, sendo que para uma base de tamanho M deverão ser calculadas M^4 integrais.[10], [92]

A sequência de níveis de energia obtidos levará a um conjunto de orbitais de mais baixa energia que estarão “ocupados” por elétrons e orbitais de mais alta energia não ocupados (virtuais). Alternativamente, os orbitais de mais alta energia ocupados e de menor energia não ocupados denominam-se HOMO e LUMO (“*highest occupied molecular orbital*” e “*lowest unoccupied molecular orbital*”, respectivamente), sendo os orbitais subsequentes podendo ser representados como HOMO-1 (orbital logo abaixo do HOMO), LUMO+1 (orbital logo acima do LUMO), HOMO-2, LUMO+2, *etc.* O número de orbitais obtidos é relacionado ao tamanho da base, ao número de funções utilizadas para que Φ_{HF} seja expandida.[10]

Tanto a energia obtida da aplicação do método HF (ou HFR), E_{HF} , quanto as funções de onda, não são soluções exatas para o problema molecular mesmo considerando uma base completa. As soluções obtidas dentro destas aproximações correspondem a valores que minimizam a energia, considerando apenas um determinante e a interação entre elétrons tratados na forma de um campo médio, desta forma, no limite onde a base utilizada é completa, E_{HF} obtida constitui um limite. Esse valor máximo de energia, chamado limite de Hartree-Fock implica que não podem ser obtidas melhorias nos valores de E_{HF} já que as contribuições de correlação estão sendo negligenciadas.[10] A vantagem do método HF é que o problema eletrônico é tratado como um problema de uma única partícula interagindo com este campo médio produzido pelos outros elétrons. Para que a energia exata ($E^{\text{exata}} = E_{\text{exc}} + E_{HF}$) seja obtida, outras aproximações devem ser feitas.[91] Se se deseja continuar tratando o problema molecular como um problema de uma única partícula, pode-se ao invés de utilizar o método de HF utilizar-se teoria do funcional da densidade, onde ao invés de se resolver a equação de Schrödinger pode-se resolver a equação de Kohn-Sham. Entretanto, se se deseja continuar utilizando uma equação do tipo HFR, isto é, métodos baseados em

função de onda, uma das opções para que se obtenha uma melhor exatidão para a energia obtida é incluir outros determinantes de Slater.[10], [91]

4.1.1.2 Teoria do funcional da densidade (DFT)

A equação de Kohn-Sham, assim como métodos “*orbital-free*”, se baseia nos teoremas de Hohenberg-Kohn (ou Hohenberg-Kohn-Mermim), que em linhas gerais dizem que o potencial externo e, portanto, a energia total de um sistema de muitos corpos é determinada unicamente pelo perfil da densidade dada por um único corpo (na notação da seção anterior, $\rho^{(l)}(\mathbf{r})$).[10], [91], [93] Essa energia seria independente do potencial de interação, que por sua vez gera um conjunto de equações cujo estado fundamental pode ser resolvido variacionalmente, sendo o problema clássico ou quântico.[93] Os mesmo princípios utilizados na teoria do funcional da densidade aplicada a problema eletrônico pode ser utilizado, por exemplo, na formulação da teoria do funcional da densidade aplicada à estrutura de líquidos: no primeiro caso, enquanto se tenta obter a energia total eletrônica do sistema por meio da densidade eletrônica, no segundo procura-se a energia livre do sistema como função da distribuição de densidades no sistema.[29], [93]

A equação de Kohn-Sham a ser resolvida no caso eletrônico é mostrada na Equação 4.14a e 4.14b:[10]

$$\hat{h}_{ks}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad (4.14a)$$

$$\hat{h}_{ks} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \hat{\nabla}_i^2 + \hat{\mathcal{V}}_{eff} \right) \quad (4.14b)$$

Apesar da similaridade entre as equações 4.14 e 4.12, o operador $\hat{\mathcal{V}}_{eff}$ assume a seguinte forma:

$$\hat{\mathcal{V}}_{eff} = \frac{\delta E_{exc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{exc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{\delta \varepsilon_{exc}[\rho(\mathbf{r}')] }{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}', \quad (4.15)$$

sendo E_{exc} e ε_{exc} a energia de troca e correlação total e por partícula, respectivamente, $\rho(\mathbf{r})$ o perfil de distribuição da densidade eletrônica e $E_{exc}[\rho(\mathbf{r})]$ e outros termos análogos estabelecem uma relação funcional entre a energia de *exchange* e a densidade eletrônica. A energia conforme obtida pelo método de Kohn-Sham pode ser decomposta em contribuições da seguinte forma:[10]

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{exc}[\rho] + E_{NN}, \quad (4.16)$$

sendo $T_S[\rho]$ a energia cinética exata, isto, calculada a partir do determinante de Slater. Levando em conta que ainda está se considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, o termo de repulsão núcleo-núcleo é apenas um valor constante. Comparando-se a energia $E_{DFT}[\rho]$ com a energia exata associada ao hamiltoniano da Equação 4.4a $E^{exata}=T+E_{Ne}+E_{ee}+E_{NN}$, sendo $T=(T_N+T_e)$, resulta a seguinte definição para E_{exc} na equação 4.17:[10]

$$E_{exc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (4.17)$$

de onde pode-se observar que o termo de *exchange* tem uma contribuição cinética (primeiro parêntese) e um termo potencial envolvendo uma contribuição para a interação elétron-elétron, além do termo de repulsão eletrostático. Este tipo de efeito de correlação, que é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli (por elétrons ser Férmions) que também surge na teoria HFR, é chamada de correlação dinâmica, estando associada à influência mútua do campo de todos os elétrons associados a todos os núcleos do sistema. Numa descrição clássica de um sistema de elétrons, as probabilidades que duas partículas sejam encontradas simultaneamente em posições $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$, $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, dependem somente das distribuições de probabilidade dos respectivos elétrons (isto é, são variáveis independentes, $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=P(\mathbf{r}_1)P(\mathbf{r}_2)$). Entretanto, este tipo de descrição viola o princípio de exclusão de Pauli, portanto, deve haver uma diminuição da densidade de probabilidade ao redor de $\mathbf{r}_2$, dada

uma partícula em $\mathbf{r}_1$, sendo estas partículas, nestas posições, elétrons de mesmo spin. Essa diminuição de densidade eletrônica, costumeiramente chama-se de buraco de Fermi ou buraco de *exchange*, é o mecanismo pelo qual em DFT se introduz o princípio de exclusão de Pauli. Existe também o efeito de correlação estática, por exemplo, no átomo de Be devido à proximidade em energia dos orbitais atômicos $2s^2$ e $2p^2$ (quase degenerescência).[91]

Uma das dificuldades no uso deste método é que, apesar de se tratar de uma teoria exata, não é conhecida uma forma funcional exata para E_{exc} (exceto, por exemplo, para o modelo do gás de elétrons), portanto, deve-se utilizar alguma aproximação para este termo. Usualmente os funcionais podem ser agrupados em classes associadas a diferentes aproximações para o termo ε_{exc} que levam a diferentes níveis de precisão, por exemplo, (na ordem crescente de precisão conforme a classificação de Perdew e Schmidt ou “escada de Jacó”):[10], [94] a aproximação da densidade local (“*local density approximation*”, LDA, ou a versão que incorpora polarização de spins, “*local spin density approximation*”, LSDA), útil para sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente homogênea, sendo computacionalmente mais eficiente. A aproximação de gradientes generalizados (“*generalized gradient approximation*”, GGA), mais adequada para densidades eletrônicas menos homogêneas como em sistemas moleculares, introduz tanto a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, quanto o seu gradiente, $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Funcionais meta-GGA (*m*-GGA) incorporam, além das densidades eletrônicas e seus gradientes, derivadas mais altas. As primeiras três aproximações para o funcional são chamadas aproximações *quasi*-locais, onde o problema da densidade eletrônica só é levado em sítios específicos e nas suas vizinhanças. [10], [94]

Funcionais híbridos ou hyper-GGA (*h*-GGA) envolvem o cálculo do termo E_{exc} utilizando uma combinação, por exemplo, da energia de correlação vinda da aproximação LSDA, parte da energia de correlação exata (calculados via método de Hartree-Fock), mais uma correção levando em conta o gradiente da densidade eletrônica. Os funcionais

apresentados até aqui são aproximados e, ao contrário do apresentado para o método HFR, neste caso a parte eletrostática do funcional não é definida como uma interação entre pares de elétrons (na forma de um potencial de dois corpos) onde um elétron i interage com um elétron j via um operador $\hat{g}$. Desta forma, grande parte do erro associados a estes funcionais é devido a efeitos de auto interação, já que a interação elétron-elétron é contabilizada como um elétron i interagindo com uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Desta forma, a classe de funcionais h -GGA mostra uma vantagem intrínseca associada à inclusão de uma parcela calculada via método HF que, portanto, não contabiliza parte desta auto interação e diminui esta fonte de erro.[95] Os funcionais h -GGA podem, ainda, serem subdividido em híbridos globais (como o funcional B3LYP, “*Becke three parameter-Lee-Yang-Parr*”),[96] locais ou separados por distância (como o CAM-B3LYP, “*Coulomb attenuating method*”-B3LYP).[97] Outras classes de funcionais como: funcionais duplo-híbridos incorporam cálculos de ε_{exc} via teoria de perturbação de muitos corpos ou método de fase aleatória generalizada (“*generalized random phase approximations*”, GRPA) que incorporam estados não ocupados também são opções que, apesar de mais precisas, implicam em maior custo computacional.[10], [94]

Outras correções podem ser incluídas nos funcionais, relacionadas às interações de dispersão, E_{DISP} , por exemplo, nos funcionais DFT-D2 ou DFT-D3, onde para átomos A e B separados por uma distância R_{AB} tem sua energia de interação corrigida por um termo de correção da forma $E_{DISP} \propto f(R_{AB})(R_{AB})^{-n}$, com $n=6,8,10\dots$, sendo $f(R_{AB})$ uma função de amortização da seguinte forma:[98]

$$f(R_{AB}) = \frac{1}{1 + (R_{AB}/(s_{r,n}/R_{AB}^0))^{-\gamma}}, \quad (4.18)$$

sendo R_{AB}^0 , $s_{r,n}$ um fator de escala e γ um expoente que define a inclinação da curva.

4.1.1.3 Métodos de função de onda

Outra forma de se recuperar a energia de correlação diferentemente do método DFT dentro do contexto do método Hartree-Fock é pela inclusão de outros determinantes de Slater (já que, por exemplo, o método HFR só considera um destes determinantes). Contando com uma estimativa inicial para a função de onda total como sendo aquela determinada pelo método HFR, Φ_{HF} , uma função de onda que contém outros determinantes, Ψ , pode ser expressa como:[91]

$$\Psi = a_0 \Phi_{HF} + \sum_i a_i \Phi_i, \quad (4.19)$$

sendo Φ_i funções de onda referentes a outros estados eletrônicos excitados e a_0 e a_i um conjunto de coeficientes determinados fazendo-se uso da condição de normalização de Ψ . Alternativamente, o problema de minimização associado à determinação da função de onda equivale a resolução de um problema de autovalor-autovetor da forma $\underline{H}\underline{a} = \underline{a}E$, sendo os elementos da matriz $\underline{H}$, $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{\mathcal{H}}_e | \Phi_j \rangle$, $\underline{a}$ o autovetor contendo os coeficientes associados a expansão da Equação (4.19) e E energia. Considerando-se um cálculo para um sistema de K elétrons e uma função de base (utilizada para representar-se Ψ), contendo M funções, serão obtidos ao final do cálculo M orbitais, dos quais $K/2$ estarão ocupados por elétrons e $M-K/2$ serão orbitais moleculares virtuais (ou não ocupados). Com exceção de casos onde bases mínimas são utilizadas (caso onde uma única função é utilizada por orbital atômico) sempre existirão mais orbitais moleculares vazios que ocupados. Levando-se em conta as funções de spin, um determinante de Slater resultará em K spin-orbitais. Uma maneira de se construir os novos determinantes é considerando-se excitações dos elétrons nos orbitais ocupados como excitações simples, duplas, triplas, etc., para os orbitais virtuais. Excitando cada um dos elétrons nos orbitais ocupados para orbitais vazios permite-se a

interação de configurações excitadas com o nível fundamental HF, levando ao método de interação de configurações (“*configuration interaction*”, CI). Desta forma, quanto maior o número de funções de base (M) e de determinantes utilizados, a energia obtida será mais próxima do valor exato, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer e para casos não relativísticos, sendo o valor exato obtido em tese no limite em que todas as configurações interagem (limite “*full configuration interaction*”, FCI) e para base completa. Ressalta-se que esta convergência para o valor exato para maiores bases e número de estados excitados não ocorre no caso do método HF, já que só um determinante é considerado e no limite de base completa E_{HF} é recuperado. No caso de métodos DFT, uma melhoria sistemática para o valor exato de energia seria esperado, por exemplo, indo-se de um funcional LDA para h -GGA, entretanto, o aumento da base utilizada não implicaria na mesma melhoria. A seguir, abreviarão estados descrevendo excitações simples por S, excitações duplas por D, excitações triplas por T e estados de quatro elétrons excitados por Q.[10]

A inclusão de mais determinantes para o cálculo, apesar de permitir que se obtenham valores de energia mais próximos, elevam o custo computacional enormemente. Determinantes de estados S, D e excitações maiores, não interagem diretamente com o estado fundamental devido ao teorema de Brillouin e pelo fato do Hamiltoniano operar sobre no máximo duas partículas. Apesar disso, interações entre Φ_{HF} e D, entre S e D, entre S e T, além de todas outras combinações de excitações que não difiram por mais de duas excitações (uma consequência das regras de Slater-Condon) interagirão e contribuirão, indiretamente, para a energia total e para a função de onda total do estado fundamental.[91] Ainda, na Eq. (4.19) há uma função de estado considerando o limite FCI, o que implica que Ψ é autofunção de $\hat{H}$ e dos operadores de spin-total ao quadrado, $\hat{S}^2$, e da sua projeção ao longo do eixo z , $\hat{S}_z$, já que o conjunto destes três operadores comutam entre si e formam um espaço completo. Desta forma combinações de funções de estados excitados devem ser

feitas de tal forma que Ψ tenha a simetria de spin e eletrônica correta, sendo as Φ_i funções de estado configuracionais.[10] Feitas estas considerações, pode-se mostrar que o número de determinantes de Slater que deve ser considerado aumenta fatorialmente com o número de estados excitados que podem ser considerados (sendo que este depende de M) o que implica no tamanho da matriz $\underline{H}$. O número de funções que serão utilizadas pode ser estimado utilizando a equação de Weyl, levando em conta o número de elétrons, K , o número de funções base, M , e o número de spin, S . Pode-se mostrar que, para um sistema com $K=4$ e $M=6$, para um estado singlete ($S=0$) serão necessárias 105 funções.[91] Ainda para $K=4$ e $S=0$, mas, com $M=11$, observa-se que são necessárias 1.210×10^3 funções. No caso de $S=1$ (estado de tripleto) para $M=6$ também serão necessárias 105 funções, já para $M=11$, 1.485×10^3 funções serão necessárias. A situação pode tornar-se tão dramática que o cálculo *FCI* de moléculas simples, como H_2O , com uma base contendo $M=19$ funções, pode implicar na diagonalização da matriz $\underline{H}$ de dimensões da ordem de 3×10^7 por 3×10^7 . [10] Este tipo de problema não pode ser tratado diretamente, sendo abordagens iterativas e algébricas propostas na literatura.[99], [100] Alternativamente, podem-se utilizar aproximações que tornam este tipo de cálculo factível sem elevar o custo computacional. Uma dessas aproximações se baseia no fato que apesar de interações com outras configurações levar à melhoria dos valores de energia na direção do valor exato, deve se levar em consideração que excitações mais altas contribuem pouco para tanto. Além de configurações duplamente excitadas (que contribuem por interagir diretamente com o estado fundamental e configurações de excitações simples), excitações triplas e maiores contribuem menos que 0.1 % da energia de correlação total.[10] Desta forma, estratégias de truncamento, onde apenas algumas excitações são utilizadas, podem ser úteis como, por exemplo, métodos CIS e CISD (“*configuration interaction of singles*” e “*configuration interaction of singles and doubles*”), entre outras.

Dentro dos métodos de função de onda, existem os métodos perturbativos, que dispõem das ferramentas vindas da teoria de perturbação para que as energias e funções de onda obtidas pelo método HF possam ser corrigidas e valores mais próximos dos exatos sejam obtidos. Dentre estas estratégias, por exemplo, Møller-Plesset (MP) é amplamente utilizado, sendo seu ponto de partida o método comumente empregado em teoria de perturbação independente do tempo (ou teoria de Rayleigh-Schrödinger). Em linhas gerais, a teoria de Rayleigh-Schrödinger se destina a resolver um problema definido por um hamiltoniano do seguinte tipo:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{W}, \quad (4.20)$$

sendo $\hat{\mathcal{H}}$ o hamiltoniano total do problema, $\hat{\mathcal{H}}_0$ um hamiltoniano associado à equação de Schrödinger dada por $\hat{\mathcal{H}}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$, cujas autofunções ($\psi_n^{(0)}$) e autovalores ($E_n^{(0)}$) são conhecidos para um estado “ n ”. Alternativamente o problema perturbativo poderia ser expresso como $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{W}$, com λ variando entre zero (correspondendo ao problema não perturbado) e um (correspondendo ao problema perturbado) onde esta variável pode ser usada para a expansão. Entretanto, como serão utilizados poucos termos para a expansão optou-se por tratar-se o problema com $\lambda=1$. [101], [102]

Por conveniência, se assume que o problema exato não possui degenerescências e seu espectro de autovalores é discreto, suposições que podem ser abandonadas dependendo do problema. $\hat{W}$ é um termo que age como uma perturbação ao problema “exato”, definido por $\hat{\mathcal{H}}_0$ e deseja-se determinar a solução para a equação de Schrödinger definida como:

$$\hat{\mathcal{H}} \psi_n = (\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{W}) \psi_n = E_n \psi_n, \quad (4.21)$$

onde, de forma similar ao utilizado anteriormente, a autofunção do problema será expandida em uma base adequada. Neste caso, será expandida em termos da autofunção do sistema não perturbado, $\psi_m^{(0)}$, como:

$$\psi_n = \sum_m c_m \psi_m^{(0)}, \quad (4.22)$$

que quando substituída na equação para o problema não perturbado resultará em:

$$\sum_m c_m (E_m^{(0)} + \hat{W}) \psi_m^{(0)} = \sum_m c_m (E_n) \psi_m^{(0)}, \quad (4.23)$$

Assumindo ainda que as funções desta base formam um conjunto ortogonal, multiplicando-se a função acima por ψ_k^* e integrando sobre todo o espaço obtém-se:

$$(E - E_k^{(0)}) c_k = \sum_m W_{km} c_m, \quad (4.24)$$

onde $W_{km} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_m^{(0)} \rangle$. Uma forma desejada para a solução do problema perturbado seria uma na qual a energia e os coeficientes da expansão, para um determinado estado, podem ser expressos como uma série da forma: $E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots$ e $c_m = c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \dots$, sendo que, idealmente, quanto maior a ordem da correção, menor a contribuição deste termo para a solução. Aplicando à equação anterior o resultado em primeira ordem, $E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ e $c_m = c_k^{(0)} + c_k^{(1)}$, para um estado n , tomando $k=n$, tem-se:[101]

$$E_n^{(1)} = W_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (4.25)$$

isto é, a correção em primeira ordem para a energia do sistema, $E_n^{(1)}$, é o valor esperado da perturbação $\hat{W}$ sobre o estado $\psi_n^{(0)}$. A correção para os coeficientes das autofunções será:

$$c_k^{(1)} = \frac{W_{nm}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})}, \quad \text{onde } m \neq n, \quad (4.26)$$

e para as autofunções:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} \frac{W_{nm}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \psi_m^{(0)}, \quad (4.27)$$

Uma condição para que a aproximação perturbativa seja bem sucedida é que a magnitude da perturbação, $\hat{W}$, seja pequena. Uma definição mais precisa de “pequena”, vem do resultado de primeira ordem para a função de onda, de onde se tem que: $|W_{nm}| \ll |E_m^{(0)} - E_n^{(0)}|$, isto é, as correções de energia dada a perturbação devem ser pequenas quando comparadas as diferenças de energia dos níveis não perturbados. A correção em segunda ordem pode ser obtida similarmente a de primeira ordem, sendo esta dada pela Equação 4.28:[101]

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} \frac{|W_{nm}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}, \quad (4.28)$$

Como $E_n^{(0)}$ é o termo de menor ordem na expansão de E e como o somatório se dá para todo índice m diferente de n , tem-se que todos os termos de energia da correção de segunda ordem serão negativos. As correções de ordem superior, tanto para energia, quanto para os coeficientes e para as autofunções em si, se tornam mais trabalhosas e com interpretação física mais complicada, apesar de ser possível que sejam obtidas relação de recursão para as energias e para as funções de onda (como a regra de $2n+1$ de Wigner, para a determinação da correção de energia do estado $2n$ ou $2n+1$ necessita-se que sejam conhecidas as soluções de ordem n). No caso da teoria MP, o sistema de referência será a função de onda e o espectro de energias associados ao operador de Fock. Desta forma define-se o seguinte operador não perturbado (cuja solução se conhece, Equação 4.29a) e a seguinte perturbação (Equação 4.29b):[10]

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^K \left\{ \hat{h}_i + \sum_{j=1}^K [\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] \right\}, \quad (4.29a)$$

$$\hat{W} = \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^K \left\{ \sum_{j>i}^K \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} - \sum_{j=1}^K [\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] \right\}, \quad (4.29b)$$

sendo as definições do termo da integral de Coulomb, $\hat{J}_{ji}$, e da integral de *exchange*, $\hat{K}_{ji}$, as mesmas das seções anteriores. Considerando que a base utilizada para a solução do problema contém as autofunções de referência e descreve o estado fundamental da molécula ($n=0$), as funções de onda e energias obtidas pelo método de Hartree-Fock podem ser obtidas. Além disso, as energias e funções de onda descrevendo configurações S, D, T, *etc.* como correções poderão ser obtidas considerando-se este estado de referência. Especificamente, energia de HF dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, será obtida quando se consideram as correções de perturbação até primeira ordem, portanto, as primeiras correções reais do estado fundamental (isto é, de efeitos de correlação eletrônica), serão obtidas em segunda ordem. Por outro lado, a função de onda obtida em ordem zero de perturbação é a função obtida pelo método HF, enquanto a função de onda em primeira ordem tem contribuições de configurações D e indiretamente S (analogamente ao observado no caso CI, especialmente devido ao teorema de Brillouin e a condição de ortogonalidade das funções de onda).[91]

Levando em consideração as correções até segunda ordem (que dará origem ao método de teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem, ou MP2) tem-se que a correção em energia será dada pela Equação (4.28) sujeita à mesma condição do sinal desta contribuição observada na formulação genérica de teoria de perturbação independente do tempo, enquanto a correção para função de onda leva em consideração excitações S, D, T e Q. De maneira geral, obtendo-se as correções da energia e da função de onda até uma ordem

arbitrariamente alta, seria possível recuperar totalmente os efeitos da correlação dinâmica sobre o estado fundamental de uma molécula, apesar de que em segunda ordem boa parte dos efeitos de correlação eletrônica é recuperada.[10]

Uma vantagem da formulação do problema pela teoria de perturbação de MP, ao invés da aplicação direta da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, é a eliminação dos chamados termos não físicos que apresentam dependência não linear com o tamanho do sistema. Trabalhando com a expansão via métodos diagramáticos, pode-se notar que esses termos vêm de diagramas não ligados no esquema de Rayleigh-Schrödinger, que acabam se anulando no esquema MP. Entretanto, o esquema MP ainda apresenta problemas de extensividade, já que a soma de termos individuais referentes associados a cada termo de cada ordem da expansão não é extensivo. Além disso, problemas de convergência e contaminação de spin podem ser encontrados. Esses problemas de extensividade só serão resolvidos com estratégias como a teoria de expansão de clusters acoplados ou teoria de perturbação de clusters (CCPT, “*coupled-cluster perturbation theory*”, CPT, “*cluster perturbation theory*” ou ainda, CC, “*coupled-cluster*”).[10]

Para a construção da teoria CC parte-se de um operador de excitação, $\hat{T}$, definido como:[10], [91], [103]

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4 + \cdots + \hat{T}_K, \quad (4.30)$$

onde $\hat{T}_1$, quando operado sobre a função de onda do estado fundamental (estado de referência), gerará todos os determinantes de Slater associados a excitações simples, $\hat{T}_2$ todas as excitações duplas tanto de elétrons interagindo simultaneamente (operadores verdadeiros, estados conectados) quanto de elétrons excitados um-a-um não interagentes (produto de operadores, estados não conectados), sendo que a presença de operadores

conectados e não conectados torna esta abordagem extensiva. Partindo deste operador, é possível gerar-se a função de onda CI, notando-se que, da Equação 4.19:

$$\Psi = (1 + \hat{\mathcal{T}})\Phi_{HF} = (1 + \hat{\mathcal{T}}_1 + \hat{\mathcal{T}}_2 + \hat{\mathcal{T}}_3 + \hat{\mathcal{T}}_4 + \cdots + \hat{\mathcal{T}}_K)\Phi_{HF}, \quad (4.30)$$

Alternativamente, a função de onda CC pode ser definida considerando-se a expansão do operador $e^{\hat{\mathcal{T}}}$ como na Equação 4.31: [10]

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{\mathcal{T}}}\Phi_{HF} = \left(1 + \hat{\mathcal{T}}_1 + \frac{1}{2!}\hat{\mathcal{T}}_2 + \frac{1}{3!}\hat{\mathcal{T}}_3 + \frac{1}{4!}\hat{\mathcal{T}}_4 + \cdots + \frac{1}{K!}\hat{\mathcal{T}}_K\right)\Phi_{HF}, \quad (4.31)$$

que pode ser aplicada a equação de Schrödinger molecular gerando: [10]

$$\mathcal{H}e^{\hat{\mathcal{T}}}\Phi_{HF} = Ee^{\hat{\mathcal{T}}}\Phi_{HF}, \quad (4.32)$$

Na prática, o operador $\hat{\mathcal{T}}$ não será definido para K , já que o custo computacional associado seria extremamente alto, apesar de que neste limite a função de onda FCI, considerando todas as excitações possíveis, seria recuperada. Naturalmente este operador será truncado até uma ordem conveniente, entretanto, ressalta-se que na ordem até onde o truncamento é feito, todas as correções possíveis serão aplicadas. O caso onde $\hat{\mathcal{T}} = \hat{\mathcal{T}}_1 + \hat{\mathcal{T}}_2$ dá origem ao método CCSD (“*coupled cluster single and doubles*”), $\hat{\mathcal{T}} = \hat{\mathcal{T}}_1 + \hat{\mathcal{T}}_2 + \hat{\mathcal{T}}_3$ o método CCSDT (envolvendo excitações triplas). Alternativamente, ao invés de incluir-se excitações triplas diretamente cálculos em nível CCSD podem ser feitos e a função de onda neste corrigida posteriormente para excitações triplas perturbativamente. A inclusão direta de excitações triplas implica no escalamento do método com a oitava potência do número de termos da base, $O(M^8)$, enquanto a inclusão indireta, utilizando-se o ferramentário de MP4 é menos custosa. Esta combinação dá origem ao método chamado CCSD(T), sendo ainda correções de ordens mais altas (considerando excitações mais altas) possíveis.[10], [91], [103]

De forma resumida, espera-se que a energia obtida será tão mais exata quanto maior a base e maior o número de estados são utilizados (no caso de métodos baseados em interação de configurações ou teoria de perturbação de muitos corpos). Alternativamente, considerando-se métodos DFT, conforme se avança na classificação de Perdew-Schidmt, aproxima-se de valores de energias mais exatos, em ambos os casos, considerando-se a aproximação de Born-Oppenheimer e hamiltonianos não relativísticos.[10], [94]

4.1.2 Interações intermoleculares por métodos *ab initio*.

Construídas as ferramentas para o cálculo de moléculas isoladas no vácuo, o horizonte de possibilidades de propriedades que podem ser calculadas se torna extremamente vasto. Dentre as várias aplicações possíveis, análises de populações eletrônicas podem ser feitas empregando esquemas de ajuste, esquemas de particionamento baseados nas funções base ou baseados em domínios atômicos.[104], [105] Os esquemas empregando ajustes ou em domínios fornecem cargas (monopolos) que por sua vez podem se empregados para a racionalização de processos químicos (como reações) e para construção de campos de força para simulações clássicas.[62] Momentos mais altos (dipolos, quadrupolos, octapolos, hexadecapolos, *etc.*),[106] polarizabilidades estáticas e dinâmicas, assim como as variações destas propriedades com respeito a deslocamento das coordenadas nucleares (que possibilitam cálculos de frequências Raman, infravermelho entre outros), também podem ser obtidos desses mesmos cálculos como derivadas da energia em respeito a campos e a coordenadas nucleares.

Por outro lado, ao invés de moléculas isoladas, dímeros e pequenos clusters também podem ser calculados por métodos *ab initio* e a energia envolvida na interação entre moléculas pode ser estudada. A representação destas interações se torna um aspecto central tanto para as simulações de dinâmica molecular quanto para a própria compreensão de fases

condensadas. A energia de interação (U) entre duas espécies versus a distância (R_{cm}) possui a forma mostrada na Figura 4.1 abaixo, sendo a curva mostrada obtida para o par $[C_2C_1Im]^+$ e o ânion Cl^- , utilizando teoria de perturbação adaptada à simetria (“*symmetry adapted perturbation theory*”), em nível SAPT2+ e base aug-cc-pVDZ:[107], [108]

Figura 4.1: Representação esquemática da energia de interação entre um cátion $[C_2C_1Im]^+$ e o ânion Cl^- , utilizando SAPT2+/aug-cc-pVDZ versus distância entre o ânion e o centro de massa do cátion (R_{cm}).

O grau de separação entre os pares determinará a melhor estratégia para que a curva $U(R)$ seja obtida por primeiros princípios: no caso da região (iii), de distâncias longas, podem-se empregar aproximações que negligenciem a superposição das funções de onda como a expansão de multipolos (elétricos) de Buckingham.[106], [109] A região (i), necessariamente efeitos de troca e correlação devem ser levados em consideração, isto é, devido à proximidade entre as espécies, não é mais possível se negligenciar a superposição das funções de onda moleculares, logo métodos *ab initio* dentre eles SAPT, poderão ser empregados.[110] A região (ii), por outro lado, pode ser representada por estes métodos *ab initio* também, entretanto, reformulações das ideais utilizadas na expansão de multipolos, estendem a validade do método.[111]

A representação $U(R)$ assume que a interação entre moléculas (ou partículas) pode ser representada apenas por interação de pares. Usualmente a energia de interação total, mostrada na Figura 4.2, pode ser decomposta em diferentes termos que por sua vez podem ser aditivas (ou aproximadamente aditivas) ou não aditivas e ainda, se a contribuição daquele termo decai rapidamente com R (interações de curto alcance) ou se sobrevivem em longas distâncias (interações de longo alcance). A informação contida em um cálculo *ab initio* de pares pode ser empregada na parametrização de um campo de força clássico, sendo que geralmente o potencial de interação do sistema poderá ser representado com um potencial que possui forma analítica conhecida.[10] Enquanto a aproximação de pares produz resultados satisfatórios em estudos de propriedades de fases condensadas (aproximação de fluidos simples), gases, e alguns tipos de interfaces, algumas propriedades necessitam da incorporação de termos de três ou mais corpos (por exemplo, na formação de clusters de gases nobres).

A aproximação mais simples (conceitualmente) para o estudo de pares de moléculas é por meio do chamado método de supermolécula, onde a energia de interação do sistema de moléculas A+B separados por uma distância R_{AB} , $U(R_{AB})$, é dado por:[10]

$$U(R_{AB}) = U_{AB} - U_A - U_B, \quad (4.33)$$

sendo que U_{AB} é a energia do par A+B, U_A e U_B são as energias das moléculas isoladas A e B, respectivamente. A principal limitação deste método envolve o chamado erro de superposição de base (“*basis set superposition error*”, BSSE),[10], [103] que se origina nas diferenças entre as bases dos monômeros (A ou B) e na base do dímero (A+B), especificamente, devido ao fato de que a descrição das densidades eletrônicas que ao redor dos núcleos de um dos monômeros pode ser feita tanto com uma base centrada em seus núcleos quanto na de outro monômero. Como as bases utilizadas podem estar longe do

limite de base completa, efeitos de compensação entre as bases dos monômeros podem ocorrer, o que causaria um abaixamento excessivo da energia do dímero, superestimando a energia de interação. Uma forma de resolver este problema de forma imediata seria aumentando a base indefinidamente o que em princípio levaria o BSSE a zero, entretanto, muitas vezes devido ao tamanho do sistema, ou o próprio tamanho da base necessária, tornariam o cálculo impeditivo. Alternativamente, o erro associado pode ser estimado introduzindo partículas extras ("átomos fantasmas"), que seriam pontos no espaço onde há a interação dos monômeros na base do dímero, o que dá origem ao método de *counterpoise* (CP). Além das dificuldades inerentes relacionados ao tamanho da base e a necessidade do uso de métodos que incluam correlação eletrônica (que implicam num maior custo computacional), este tipo de método não fornece, *a priori*, nenhum particionamento da energia de interação nem em relação ao tipo da interação (eletrostática, indução, dispersão, troca e correlação, transferência de carga *etc.*) já que o resultado deste tipo de análise é simplesmente um número.[10]

Ao custo da simplicidade do método, mas sem introduzir uma abordagem perturbativa, métodos de decomposição de energia como a análise de decomposição canônica fornecem termos mais facilmente interpretáveis, sendo que a energia de interação pode ser expressa, por exemplo, de acordo com o método de Ziegler-Rauk,[112] como uma soma da contribuição eletrostática (V_{el}), da energia de repulsão de Pauli (associada à repulsão de orbitais ocupados, V_{Pauli}) e uma contribuição que envolve efeitos vindos da mistura entre orbitais vazios e ocupados (V_{oi}). Este último termo pode ser decomposto posteriormente para que se contabilizem efeitos de dispersão e transferência de carga sejam tratados separadamente. Apesar de este método poder ser empregado na maioria dos casos sem maiores restrições, ainda é computacionalmente custoso.

Existem diversas abordagens perturbativas para o tratamento de pares, sendo agrupadas em dois grandes grupos: métodos perturbativos simétricos e métodos perturbativos adaptados à simetria. Ressalta-se que interação molecular em grandes distâncias, para $R \gg R_m$ (conforme Figura 4.1) pode ser tratada com a expansão de multipolos de Buckingham ou via expansão de multipolos distribuídos (para $R \sim R_m$). [111] Entretanto, para distâncias pequenas, onde a sobreposição de orbitais é grande e, portanto, a contribuição de efeitos de troca e correlação não pode ser mais negligenciada, pode implicar que estas análises subestimem a repulsão eletrônica. Ainda mais, uma abordagem perturbativa tradicional (por exemplo, seguindo a teoria de Rayleigh-Schrödinger) não é trivial já que, independente da ordem, numa aproximação simples onde se tenta construir uma função de onda corrigida baseada na função de onda dos monômeros, observa-se que esta não será antissimétrica em relação à permutação de elétrons. Neste caso, estas abordagens perturbativas, principalmente para pequenas distâncias, devem levar em consideração além das contribuições repulsivas o efeito que a antissimetização da função de onda tem sobre a energia e a função de onda total do sistema.

Dentre os métodos perturbativos, um método que vem sendo amplamente utilizado é o método de teoria de perturbação adaptado a simetria (“*symmetry adapted perturbation theory*”, SAPT), o qual é um método de simetria forçada. Neste caso, considerando um dímero entre uma molécula A e B, o hamiltoniano total do sistema é da forma:[109]

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{F}}_A + \hat{\mathcal{F}}_B + \zeta_A \hat{\mathcal{G}}_A + \zeta_B \hat{\mathcal{G}}_B + \lambda \hat{\mathcal{H}}', \quad (4.34)$$

sendo os subscritos A ou B referentes a cada uma das moléculas do dímero. Enquanto o operador $\hat{\mathcal{F}}$ representa o operador de Fock de cada molécula (Equações 4.12) e o efeito da correlação eletrônica é dado pelo operador $\hat{\mathcal{G}}$, sendo construído de forma similar ao operador $\hat{\mathcal{W}}$ na teoria de MP (ou Rayleigh-Schrödinger, como na Equação 4.29), neste caso definido

como $\hat{\mathcal{G}}_A = \hat{\mathcal{H}}_A - \hat{\mathcal{F}}_A$ para a molécula A e $\hat{\mathcal{G}}_B = \hat{\mathcal{H}}_B - \hat{\mathcal{F}}_B$ para a molécula B. O operador $\hat{\mathcal{H}}'$ representará a interação entre A e B tratado de tal forma como uma terceira perturbação. Nota-se que neste esquema a expansão do hamiltoniano envolve duas perturbações “intramoleculares” (denotadas pelos coeficientes ζ_A e ζ_B) associados a efeitos de correlação eletrônicos e, mais um coeficiente de expansão devido à interação entre A e B dado pelo coeficiente λ . Uma vantagem do método SAPT comparada ao método de supermolécula é que não existe o problema relacionado com discrepância entre bases do dímero e dos monômeros já que as propriedades do dímero não são calculadas diretamente. A partir do hamiltoniano total descrito resolve-se uma equação de Schrödinger associada: $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$, sendo E a energia total e Ψ podendo ser construída de forma similar à função da teoria CC (Equação 4.31), inserindo um tipo de operador $e^{\hat{T}}$, de tal forma que $\Psi = e^{\hat{T}}\Phi$, sendo Φ aproximada pelo produto das funções de onda de cada monômero ($\Phi = \Phi_A\Phi_B$) e o operador $\hat{T}$ definido como:[110]

$$\hat{T} = \sum_i^{K_A} \sum_j^{K_B} \hat{T}_{ij}, \quad (4.35)$$

sendo que os índices i e j estão relacionados à criação de i -excitações sobre o monômero A e j -excitações sobre o monômero B, com $i+j > 0$. Partindo da equação de Schrödinger e da definição de $\hat{T}$ é possível obter uma expansão para a energia de interação como potências dos coeficientes ζ_A , ζ_B e λ , sendo os termos de energia de interação comumente representados como $E^{(nm)}$, sendo n a ordem de perturbação para a interação (o expoente λ) e m a ordem associada a perturbação intramonômero (a soma dos expoentes ζ_A e ζ_B). A energia de interação será obtida perturbativamente pela soma de contribuições individuais de termos fisicamente distintos. Na menor ordem possível para perturbação (E_{SAPT0}), ou equivalentemente para o método baseado em teoria do funcional da densidade (SAPT(DFT)), a energia de interação será dada por:[109]

$$E_{SAPT0} = E_{elst,r}^{(10)} + E_{exc}^{(10)} + \left(E_{ind,r}^{(20)} + E_{exc-ind,r}^{(20)} + \delta_{HF,r}^{(2)} \right) + \left(E_{disp}^{(20)} + E_{exc-disp}^{(20)} \right), \quad (4.36)$$

sendo o primeiro termo equivalente a uma contribuição eletrostática “clássica” (entre elétrons e uma densidade eletrônica), os índices *exc*, *ind* e, *disp* dizem respeito a contribuições de correlação eletrônica, indução e efeitos de dispersão. O índice *r* (obtido via equações acopladas de Hartree-Fock) é devido a efeitos de relaxação orbital. Enquanto o primeiro e segundo termos são devidos a interações classificadas como eletrostática e correlação eletrônica, o conjunto de termos no primeiro parêntese diz respeito a contribuições de indução e o segundo parêntese a interações de dispersão. [109] O termo $\delta_{HF,r}^{(2)}$ é chamado de correção de Hartree-Fock e corresponde (aproximadamente) a correções além de segunda ordem para polarização, além dos termos do tipo E_{ind} . O cálculo mostrado na Figura 4.2, realizado em nível SAPT2+ possui a contribuição dos seguintes termos:[113]

$$E_{SAPT2+} = E_{SAPT0} + E_{elst,r}^{(12)} + \left(E_{exc}^{(11)} + E_{exc}^{(12)} \right) + \left({}^tE_{ind}^{(22)} + {}^tE_{exc-ind}^{(22)} \right) + \left(E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)}(SDQ) + E_{disp}^{(22)}(T) \right), \quad (4.37)$$

O primeiro termo diz respeito à energia obtida em nível SAPT0, o segundo a contribuição eletrostática, o primeiro parêntese a contribuições de correlação, o segundo de indução e o terceiro de dispersão, com correções feitas utilizando-se excitações simples (S), duplas (D), quádruplas (Q) no primeiro termo e triplas (T) no segundo obtidas pelas fórmulas de teoria de perturbação em quarta ordem e os termos com índices *t* à direita indicam contribuições (de indução) em segunda ordem além daquelas já incluídas no nível SAPT0, considerando efeitos intramonomero. A classe de métodos SAPT, quer seja SAPT0 ou SAPT(DFT) são especialmente úteis para a caracterização de sistemas essencialmente iônicos (com pouca contribuição de interações dispersivas). Entretanto, quanto maior a contribuição dispersiva num sistema, pior será a energia de interação obtida. Especialmente em métodos baseados em SAPT(DFT), o erro na energia de interação é consideravelmente alto, o que implica para

o método baseado em função de onda a inclusão de mais termos na perturbação para que a energia de interação seja obtida adequadamente, o que torna o cálculo computacionalmente caro.[112] Este tipo de limitação não ocorre com métodos baseados em decomposição canônica de energia.

Na Figura 4.2 são mostrados resultados para a energia de interação e suas componentes (eletrostática E_{elst} , indução E_{ind} , dispersão E_{disp} , e de correlação E_{exc}), obtida em nível SAPT2+, para três sistemas distintos: $[C_2C_1Im]^+-Cl^-$ (linhas pretas e símbolos pretos), $Li^+-[FSI]^-$ (linhas azuis e símbolos azuis) e, $[C_2C_1Im]^+-[FSI]^-$ (linhas vermelhas e símbolos vermelhos). $[FSI]^-$ indica o ânion bis(fluorosulfonil)imideto na sua conformação transóide (como mostrada no canto superior direito da Figura 4.3). Os cálculos foram realizados utilizando-se base aug-cc-pVDZ e a coordenada R_{CM} indica a distância entre os centros de massa das espécies. Cada um dos termos possui a seguinte composição:

$$E_{elst} = E_{elst,r}^{(10)} + E_{elst,r'}^{(12)}, \quad (4.38a)$$

$$E_{exc} = E_{exc}^{(10)} + E_{exc}^{(11)} + E_{exc}^{(12)}, \quad (4.38b)$$

$$E_{ind} = E_{ind,r}^{(20)} + E_{exc-ind,r}^{(20)} + \delta_{HF,r}^{(2)} + {}^tE_{ind}^{(22)} + {}^tE_{exc-ind}^{(22)}, \quad (4.38c)$$

$$E_{disp} = E_{exc-disp}^{(20)} + E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)}(SDQ) + E_{disp}^{(22)}(T), \quad (4.38d)$$

Figura 4.2: Particionamento da energia com a distância para a interação entre de diferentes dímeros: $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]^+-\text{Cl}^-$ (linhas pretas e símbolos pretos), $\text{Li}^+-[\text{FSI}]^-$ (linhas azuis e símbolos azuis) e, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]^+-[\text{FSI}]^-$ (linhas vermelhas e símbolos vermelhos). (a) Energia eletrostática (E_{elst}), (b) energia de correlação e troca (E_{exc}), (c) Energia de indução (E_{ind}) e, (d) Energia de dispersão (E_{disp}).

Lançando-se mão de algumas aproximações como: aditividade dos termos de dispersão e correlação, termos de mais de dois corpos e contribuições de transferência de carga podem ser desprezados, separação de graus intermoleculares de intramoleculares e assumindo formas analíticas fechadas para cada um dos termos; em princípio seria possível derivar-se potenciais clássicos motivados quanticamente. Isto foi feito na literatura para diversos sistemas, inclusive líquidos iônicos. Enquanto a capacidade destes potenciais reproduzirem propriedades dinâmicas (viscosidade, difusividade, *etc.*) e estáticas (densidade, fator de estrutura estático, $S(Q)$, *etc.*) estes potenciais acabam possuindo formas funcionais complexas, onde efeitos de penetração de carga são incluídos de forma precária. Ainda, efeitos de transferência de carga são negligenciados sistematicamente, isto é, por não serem

incluídos no potencial clássico são ignorados, apesar desta aproximação não ser justificada considerando o balanço das contribuições obtidas pelo cálculo quântico. Os métodos expostos até agora estão disponíveis em diversos tipos de pacotes de programas diferentes.

4.1.3 Procedimento utilizado para os cálculos de química quântica

Neste trabalho, os cálculos *ab initio* foram utilizados majoritariamente para a reparametrização de cargas para campos de força utilizando o método CHelpG[105] como implementado no pacote Gaussian versão 9 revisão D0.1.[114] A escolha de método (MP2) e base foi (aug-cc-pVDZ) foi baseada nos campos de força propostos na literatura para líquidos iônicos: o campo de força de Canongia-Lopes e Padua (CL&P)[115] e o “*Atomistic Polarizable Potential for Liquids, Electrolytes, & Polymers*” (APPLE&P)[116]. A determinação das cargas partia de uma otimização de geometria do íon no vácuo no mesmo nível de cálculo acompanhado do cálculo de frequências vibracionais, que quando não mostrava frequências negativas, assumia-se que a geometria obtida correspondia a uma de equilíbrio. E a partir desta, realizavam-se as análise de população, para a determinação da carga, via método CHelpG.[105] Um procedimento similar foi utilizado para a determinação de potenciais intramoleculares (especificamente, potenciais de diedro) onde uma série de otimizações parciais, onde permitia-se que houvesse relaxação estrutural total de um íon, exceto por uma determinada coordenada interna, foram feitos. Para estes cálculos, foi utilizado uma sequência de otimizações de geometria em função desta coordenada interna em nível HF/6-31G(d), seguido de cálculos das energias em nível MP2/aug-cc-pVDZ.

Também foram utilizados alguns cálculos de dímeros de íons em fase gasosa para que fosse discutida o balanço entre interações dispersivas e eletrostáticas na energia total de interação. Para estes cálculos foi utilizado o método SAPT disponível no programa *psi4*

versões de 0.9 a 1.4,[108] sendo utilizado o nível prata de qualidade para os cálculos (SAPT2+, base aug-cc-pVDZ).[113]

Outro uso de cálculos *ab initio* foi para o estudo de inclusão de efeitos de polarização. Neste trabalho, optou-se por obter os parâmetros pertinentes para realização deste tipo de simulação de forma totalmente *ab initio* utilizando-se a estratégia proposta por Marenich e colaboradores para as polarizabilidade de átomos no interior de moléculas.[117] O procedimento do cálculo foi o cálculo dos dipolos locais, μ_i , na presença e na ausência de um campo elétrico E , obtidos pela análise de Hirshfeld. Para um campo elétrico na direção λ , o elemento da diagonal do tensor de polarizabilidade para o elemento i , $\alpha_{\lambda\lambda,i}$, é dado por: [117]

$$\alpha_{\lambda\lambda,i} = \left(\frac{\partial \mu_{\lambda,i}}{\partial E_{\lambda,i}} \right)_{E_{\lambda}=0} = \lim_{E_{\lambda} \rightarrow 0} \frac{\mu_{\lambda,i,E} - \mu_{\lambda,i,0}}{E_{\lambda}}, \quad (4.39)$$

sendo $\mu_{\lambda,E,i}$ e $\mu_{\lambda,0,i}$ a componente na direção λ ($\lambda=x,y,z$) do momento de dipolo do átomo i na presença e na ausência de campo elétrico, E , respectivamente. A polarizabilidade interna utilizada para o campo de força, α_i , foi tomada como sendo a média do traço do tensor $\underline{\alpha}$, isto é, $\alpha_i = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$. [117] Outros detalhes deste tipo de simulação são discutidos nas seções subsequentes.

4.2 Dinâmica molecular clássica (MD)

Existem alguns problemas envolvendo a hamiltoniana da Equação 3.1 que podem ser resolvidos analiticamente e todo o conjunto de propriedades (termodinâmicas e estruturais) pode ser obtida imediatamente. A dinâmica de líquidos, salvo para casos (como o líquido de esferas rígidas) requerem que ou métodos perturbativos sejam empregados ou que sejam obtidas trajetórias para que possam ser calculadas médias. O método de dinâmica molecular clássica (MD) se destina a gerar essas trajetórias dentro da suposição de um modelo para a

interação entre as partículas do sistema, V_N , que seja conhecido. Existem diversas propostas distintas de potenciais intermoleculares, e como discutido mais adiante, para os sistemas envolvidos neste trabalho existe uma forma normalmente utilizada que envolve termos intermoleculares (assumindo sítios de cargas pontuais e de Lennard-Jones nas posições dos átomos) e intramoleculares (que descrevem a conectividade da molécula). [29], [62]

Os primeiros passos para a simulação de um líquido envolvem a sua representação, que em parte está relacionada ao potencial de interação e em parte está relacionada à escolha de uma quantidade de partículas que compõe. Outro aspecto é a representação espacial desta fatia do sistema que se deseja simular. Comumente se representa o sistema como uma caixa cúbica de lado L com um número de partículas tal para representar a densidade do sistema. Para se evitar efeitos de tamanho finito e a introdução de efeitos de superfície no sistema, aplicam-se condições de contorno periódicas (condições de Born-von Karman). Como mostrado esquematicamente na Figura 4.3, uma réplica da caixa de simulação é criada em todas as direções como numa rede infinita. Quando uma partícula na caixa real (quadrado central na figura) se move, sua imagem se move da mesma forma e quando uma molécula deixa a caixa central por uma das faces (no caso a molécula em vermelho), uma de suas imagens entrará pela face oposta, sendo que somente as coordenadas das moléculas na caixa real (neste caso o quadrado central) são armazenadas.[29], [62]

Figura 4.3: Representação esquemática das condições periódicas de contorno.[29], [62]

Considerando o potencial de interação, $V_N(\mathbf{R}^N)$, da hamiltoniana da Equação 3.1 dependente somente das posições do sistema, as equações de movimento para o sistema (em coordenadas cartesianas, na ausência de campo externo) tornam:

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \frac{\dot{\mathbf{p}}_i}{m_i}, \quad (4.40a)$$

e

$$-\nabla_i V_N(\mathbf{R}^N) = \dot{\mathbf{p}}_i. \quad (4.40b)$$

A partir destas equações tem-se um sistema de $6N$ equações diferenciais de primeira ordem acopladas, que ao serem resolvidas, possibilitam gerar a trajetória do sistema simulado. Essas equações de movimento dependem de condições iniciais tomadas como as posições das partículas na caixa de simulação (que pode ser uma configuração com arranjo aleatório ou vinda de um arranjo cristalino levado até a fusão) e velocidades (que podem ser tomadas como zero ou assumindo, por exemplo, a distribuição de Boltzmann para a temperatura que se deseja realizar a simulação).

Dadas estas condições iniciais, para a resolução adequada das equações de movimento (a sua integração) uma das condições é a reversibilidade no tempo, isto é, espera-se que com a inversão do sinal da velocidade (ou do momento) as partículas devem retroceder na trajetória que estavam descrevendo. Dentre os métodos passíveis de serem utilizados destacam-se dois: *leap frog* e o Verlet velocidade. Ressalta-se que ambos os métodos são construídos baseando-se na expansão em série de Taylor da equação de movimento (método de diferenças finitas) e também ambas possuem erro da ordem do quadrado do passo de simulação ($O(\Delta t^2)$). O método de *leap frog* utiliza as seguintes aproximações:[62]

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \cdot \mathbf{a}_i(t) \quad (4.41a)$$

e

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right). \quad (4.41b)$$

sendo $\mathbf{a}_i$ as acelerações sobre a partícula i . Este método tem como principal característica a maior precisão numérica associada ao cálculo da velocidade, sendo esta calculada explicitamente na metade do intervalo de tempo, isto é, a posição no tempo t está vinculada a velocidade no tempo $t - \Delta t/2$ enquanto que a posição no tempo $t + \Delta t$ está associada a posição no tempo t e a velocidade no tempo $t + \Delta t/2$. A velocidade no tempo t é calculada pela média aritmética das velocidades nos tempos $t + \Delta t/2$ e $t - \Delta t/2$. O método de Verlet Velocidade clássico, entretanto, utiliza as seguintes aproximações:[62]

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \cdot \frac{\mathbf{a}_i(t)}{2}, \quad (4.42a)$$

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (4.42b)$$

e

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \cdot \mathbf{a}_i(t + \Delta t). \quad (4.42c)$$

Este método calcula a velocidade no tempo $t + \Delta t/2$ e $t + \Delta t$ e posições no tempo $t + \Delta t$ simultaneamente, desta forma, conhecidas as velocidades e posições iniciais as trajetórias (ou de forma análoga a energia cinética e potencial de todas as partículas do sistema) no mesmo intervalo de tempo e nos instantes subsequentes, estas podem ser determinadas a partir de sucessivas aplicações das equações acima.[62]

Computacionalmente, o método de Verlet velocidade tem um gasto de memória menor já que um conjunto menor de dados (forças, posições e velocidades na implementação clássica) precisa ser armazenado na memória quando comparado ao método de “*leap frog*” (que precisa que posições e velocidades nos tempos intermediários sejam salvas na memória). Entretanto, como observado nas equações que definem cada método, existe a dependência do quadrado do passo de tempo (Δt^2) o que para simulações muito longas pode acarretar em instabilidades numéricas. Apesar de ambos os métodos serem reversíveis no tempo, se existe a necessidade de simulações excessivamente grandes para o estudo de alguma propriedade dinâmica o método de “*leap frog*” exibirá melhor estabilidade numérica.[62]

Apesar de ter se tratado até agora um sistema genérico de partículas, um sistema molecular possui uma estrutura com vínculos entre partículas. A estrutura molecular pode ser tratada como um corpo rígido ou com graus de liberdades restringidos, ou o sistema pode ser tratado como totalmente flexível. No primeiro caso é possível o estudo de corpos rígidos ou grupos químicos de moléculas sendo consideradas como rígidos (utilização de “*constraints*”). No entanto, neste caso as expressões para a correção das dimensões dos comprimentos de ligação da molécula após cada passo de simulação tornam-se mais complexas e a simulação computacionalmente mais onerosa. Em compensação, a

consideração de determinadas ligações como rígidas, por exemplo, ligações C-H, proporciona o uso de passos de simulação maiores, enquanto o uso de um sistema totalmente flexível deve levar em consideração a escolha de um passo de tempo, Δt , adequado para que seja possível capturar adequadamente os movimentos associados, por exemplos, as vibrações rápidas. Para esquemas que empregam estes tipos de “*constraints*”, algoritmos para a integração adequada das equações de movimento com vínculos, como SHAKE, RATTLE, SETTLE entre outros, podem ser empregados.[62]

O potencial intermolecular para sistemas moleculares geralmente pode ser aproximado como $V(\mathbf{R}^N) = V_{intra}(\mathbf{R}^N) + V_{inter}(\mathbf{R}^N)$, sendo $V_{intra}(\mathbf{R}^N)$ a parte intramolecular e $V_{inter}(\mathbf{R}^N)$ a parte intermolecular. Esses termos são descritos como mostrado nas equações 4.43 e 4.44:[62]

$$V_{inter} = \sum_i^N \sum_{j \neq i} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \right\}, \quad (4.43)$$

$$V_{intra} = \sum_{ij}^{ligações} \frac{k_{r,ij}}{2} (r_{ij} - r_{0,ij})^2 + \sum_{ijk}^{ângulos} \frac{k_{\theta,ij}}{2} (\theta_{ij} - \theta_{0,ij})^2 + \sum_{ijkl}^{diedros} \sum_{m=1}^4 \frac{V_{m,ijkl}}{2} (1 + (-1)^m \cos(m\phi_{ijkl})), \quad (4.44)$$

sendo $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$, os termos $\sigma_{i(j)}$, $\epsilon_{i(j)}$, $q_{i(j)}$ da parte intermolecular do potencial referentes ao raio de van der Waals, a “profundidade” do poço (valor mínimo de energia associado a interação de dois sítio de Lennard-Jones) e cargas localizadas, respectivamente, localizadas em sítios atômicos da molécula. Os termos de Lennard-Jones para partículas diferentes, σ_{ij} e ϵ_{ij} , podem ser obtidos seguindo as regras de Lorentz-Berthelot: $\sigma_{ij} = 1/2(\sigma_i + \sigma_j)$ e $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ij}\epsilon_{ii})^{1/2}$. [118] A parte intermolecular pode ter as ligações e ângulos modelados por potenciais harmônicos com constantes de força $k_{r,ij}$ e $k_{\theta,ij}$ respectivamente, e posições e ângulos de equilíbrio, $r_{0,ij}$ e $\theta_{0,ij}$. Ângulos diedros são modelados por uma soma de cossenos

com amplitude $V_{m,ijkl}$, sendo que este tipo de potencial além de descrever torções pode descrever diedros impróprios, sendo utilizado para forçar a planaridade de determinados grupos (por exemplo, os carbonos de um anel benzênico ou de um anel imidazólico).[62]

Observando a Equação 4.43, os termos intermoleculares devem ser computados átomo a átomo, entretanto, este processo de cálculo é muito custoso computacionalmente. Enquanto as interações dispersivas, como de Lennard-Jones, vão para zero rapidamente com a distância (convergência rápida), não contribuindo significativamente para a energia total para separações grandes (como pode ser observado da Figura 4.2), as interações de natureza eletrostática são de convergência mais lenta. O cálculo das interações até que essa energia de interação se torne desprezível envolveria a construção de caixas de simulação proibitivamente grandes.[62] Desta forma, faz necessário o uso de algumas aproximações, por exemplo, a introdução de um raio de corte, a partir do qual as interações serão consideradas desprezíveis, ou introdução de um esquema aproximado para a correção para interações de longo alcance. O problema deste tipo de abordagem é que acaba por se descrever um potencial descontínuo, de forma que da região em que o potencial é resolvido de forma explícita até a região onde o potencial torna-se desprezível deve ser suavizado. Neste sentido, métodos “*Shifted-Force*” ou “*Shifted-Potential*” podem ser empregados para que as interações além do raio de corte possam ser calculadas como uma correção para interações de longo alcance para energia total do sistema.[119], [120] Deve-se observar que um raio de corte excessivamente pequeno acarreta numa energia de correção de longo alcance excessivamente grande que pode levar a erros na energia total do sistema.

Dentre os métodos utilizados para o cálculo dessa correção da interação de longo alcance, o método da soma de Ewald, apesar de ser o mais “confiável” e construído para sistema com condições periódicas de contorno, é extremamente custoso. Métodos alternativos como a soma de Wolf ou métodos baseados em “*particle mesh*”, PME (“*particle*

mesh-Ewald”), SPME (“*smooth particle mesh-Ewald*”) e P3ME (“*particle-particle-particle mesh-Ewald*”), ou baseados em meio contínuo polarizável (como campo de reação) podem ser empregados, os quais são mais interessantes do ponto de vista de custo computacional para a maioria de sistemas.[121]

Alternativamente, o modelo pode considerar que as interações eletrostáticas incluam efeitos de polarização. Uma característica dos campos de força clássicos para líquidos iônicos é que estes usualmente superestimam propriedades de transporte macroscópicas, como viscosidade e tempos de relaxação estrutural e subestimam a difusividade destes sistemas, de tal forma que se considera a representação de líquidos iônicos por este tipo de campo de força como mais rígida (“*stiff*”).[122]–[125] Estes efeitos também são conhecidos para sais inorgânicos fundidos e uma forma de melhorar a representação da dinâmica destes sistemas é por meio da inclusão de efeitos de polarização, sendo possíveis diversas estratégias.[126]–[130] Neste trabalho foi adotada a estratégia do oscilador de Drude, onde cada sítio atômico é representado por um par de partículas, sendo uma massiva (de massa correspondente a 95-99% da massa atômica) representando o núcleo (“*core*”) de carga q_C e, outra mais leve de carga oposta, q_D (partícula de Drude). Assim como a soma das massas do “*core*” e da partícula de Drude representam a massa total do átomo num determinado sítio, as somas das cargas, q_C e q_D , também deve refletir a carga daquela partícula. Estas partículas geralmente são ligadas por uma constante elástica, k_D , cujo valor é da ordem de 500 kcal mol⁻¹ Å⁻². Alternativamente, a carga da partícula de Drude pode ser fixada em -1, de tal forma que $q_C = q - 1$, e a constante de força determinada de acordo com a relação:[130], [131]

$$k_{D,i} = \frac{1}{2} \frac{(q_D)^2}{\alpha_i}, \quad (4.45)$$

sendo α a polarizabilidade do i -ésimo sítio. Comparativamente ao caso de carga fixa, onde existe uma contribuição eletrostática à energia de interação total (Equação 4.43), no caso da inclusão da polarização a parte eletrostática se torna o termo U_{ind} , da seguinte forma:[130]

$$\begin{aligned}
 U_{ind} &= U_{estático} + U_{\mu\mu} = \\
 &= \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ q_{C,i} [\mathbf{R}_{Ci} \cdot \mathbf{E}_{C,i}^0 + (\mathbf{R}_i + \mathbf{d}_i) \cdot \mathbf{E}_{D,i}^0] + \frac{q_{C,i}q_{C,j}}{|\mathbf{R}_{C,ij}|} + \frac{q_{C,i}q_{D,j}}{|\mathbf{R}_{C,i} - \mathbf{R}_{D,j}|} + \frac{q_{D,i}q_{C,j}}{|\mathbf{R}_{D,i} - \mathbf{R}_{C,j}|} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{(q_{D,j}q_{D,i})}{|\mathbf{R}_{D,ij}|} \right\}, \tag{4.46}
 \end{aligned}$$

sendo os índices “C” devido aos “cores” e “D” devido as partículas de Drude, $\mathbf{E}^0$ o campo elétrico estático sobre as partículas e $\mathbf{d}$ o deslocamento da partícula de Drude em relação à posição de equilíbrio. Os demais termos representam a interação entre os “cores”, entre “cores” e partículas de Drude, e entre partículas de Drude. Além destes termos, geralmente se inclui um potencial de amortecimento para interações entre sítios numa mesma molécula. Geralmente é utilizado um potencial de Thole:[132], [133]

$$U_{\mu\mu} = \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_{ij}|} S_{ij}(\mathbf{R}_{ij}), \tag{4.47a}$$

$$S_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) = 1 - \left(1 + \frac{s_{ij}|\mathbf{R}_{ij}|}{2} \right) \exp(-s_{ij}|\mathbf{R}_{ij}|), \tag{4.47b}$$

e

$$s_{ij} = \frac{a_{ij}}{(\alpha_{ij})^{1/3}} = \frac{(a_i + a_j)}{2[(\alpha_i \alpha_j)^{1/2}]^{1/3}}, \tag{4.47c}$$

sendo que a constante a pode ser parametrizada para cada espécie atômica diferente ou tomada como um valor constante, neste trabalho $a_i = a_j = 2.6$. [132], [134]

A existência de dois tipos de partículas (“cores”, mais massivos e as partículas de Drude, menos massivas) que possuem suas dinâmicas vinculadas pode representar uma

dificuldade para a integração das equações de movimento, e portanto, gerar novas configurações. Dentre as alternativas para contornar estas dificuldades o método de “*cold Drude*” onde os sítios de Drude e os “*cores*” são tratados separadamente, cada qual, acoplado a um reservatório apropriado (termostato ou barostato), sendo os sítios de Drude associados a uma temperatura menor (geralmente 1 K) e os “*cores*” a temperatura na qual se deseja simular o sistema. Este tipo de abordagem baseia-se (do ponto de vista de implementação) no formalismo de lagrangeano estendido e (do ponto de vista conceitual) na condição de adiabaticidade que permite separar as dinâmicas nucleares de eletrônicas.[131], [133], [135]

A resolução das equações de movimento como discutida até o momento considera um sistema no ensemble microcanônico (NVE), isto é, na ausência de acoplamento com fatores externos, a energia total é uma constante de movimento, mas as energias potencial e cinética flutuam. Entretanto, para que este tipo de simulação seja feito de forma satisfatória, as condições iniciais do sistema devem refletir uma configuração de equilíbrio nas condições termodinâmicas desejadas. Caso, por exemplo, a densidade não seja aquela apropriada, necessita-se que este sistema passe por etapas de equilibração (ou termalização) nos ensembles NPT (isobárico-isotérmico) ou NVT (canônico). A importância dos ensembles NVT e NPT não é limitada à equilibração dos sistemas, podendo ser empregados nas etapas de produção das trajetórias.[62]

Existem diversas estratégias para o controle de temperatura no ensemble canônico (NVT): métodos com vínculos, estocástico, de sistema estendido, acoplamento fraco, entre outros. [62] Dentre estes, o método do sistema estendido e o método de acoplamento fraco estão entre os mais comuns, sendo que estes introduzem uma espécie de banho térmico acoplado ao sistema. O método do sistema estendido, introduzido por Nosé, envolve uma nova variável, s , e uma quantidade de momentum conjugado, p_s , associado à temperatura do

sistema, T , gerando equações de movimento que amostram configurações no *ensemble* canônico para $\mathbf{R}$ e $\mathbf{p}/s$. Posteriormente, Hoover modificou o método de Nosé, dando origem ao hoje chamado método de Nosé-Hoover, introduzindo o seguinte conjunto de equações: [62]

$$\dot{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F} - \left(\frac{p_s}{m_{eff}} \right) \mathbf{p}, \quad (4.48a - b)$$

e

$$\dot{s} = \frac{p_s}{m_{eff}}, \quad \dot{p}_s = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}}{m} - \frac{N_f}{\beta}, \quad (4.48c - d)$$

sendo que o ponto sobre os símbolos indica derivada no tempo, N_f o número de graus de liberdade e $m_{eff} = N_f / \beta \tau_T^2 T$ age como uma massa efetiva, sendo τ_T “uma constante de tempo característica” que deve ser da ordem de grandeza dos movimentos dentro do sistema. Desta forma, as velocidades de todas as partículas ficam vinculadas a esta nova variável e é por meio desta que o sistema realiza troca de calor com o reservatório.[62] Além disso, o valor de energia neste método é conservado e é similar à energia livre de Helmholtz. [62]

O método de acoplamento fraco, ou termostato de Berendsen, renormaliza as velocidades (ou o momentum, $\mathbf{p}'$) das partículas a cada simulação da seguinte forma:[136]

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \right)^{1/2}, \quad (4.49)$$

sendo T_0 a temperatura cinética do sistema. Apesar de aparentemente mais simples, o termostato de Berendsen não amostra configurações no *ensemble* canônico e a dinâmica do sistema não é reversível e depende do tempo característico τ_T . Apesar disso, o termostato de Berendsen possua uma convergência mais rápida que o de Nosé-Hoover [62], [137]

Para o controle da pressão, P , existem também diversas propostas, sendo algumas muito similares àqueles descritas para os termostatos. O controle da pressão implica que seja atingida uma determinada pressão média, P_{ext} , associada ao traço do tensor de estresse $\underline{\sigma}$. Isto implica em modificações das dimensões da caixa de simulação e as posições das partículas na caixa, além do controle da temperatura. O barostato de Berendsen (assumindo flutuações isotrópicas) utilizará uma abordagem similar à descrita anteriormente de acordo com:[136]

$$L'^3 = 1 - \frac{\kappa \Delta t}{\tau_P} (P_{ext} - P), \quad (4.50)$$

sendo κ um valor constante (com dimensões equivalentes à compressibilidade isotérmica) e τ_P um tempo de acoplamento (equivalente a τ_T). O redimensionamento das dimensões da caixa de simulação é dado pelo fator L' . [136]

Um esquema similar ao termostato de Nosé-Hoover foi modificado por Melchionna, Cicotti e Holian:[138]

$$\dot{\eta}_2 = \frac{3}{m_{eff,2}} L^3 (P - P_{ext}) - p_\eta \eta_2, \quad (4.51a)$$

e

$$\dot{L}^3 = 3\eta_2 L^3, \quad (4.51b)$$

sendo η_2 equivalente a η para o termostato e $m_{eff,2} = N_f / \beta (\tau_P)^2$. Novamente, o barostato de Berendsen não amostra configurações no *ensemble* isobárico-isotérmico, enquanto o barostato de Melchionna-Ciccotti-Holian-Nosé-Hoover (ou só Nosé-Hoover)[138] conserva uma quantidade similar à energia livre de Gibbs.

4.2.1 Campo de força de líquidos iônicos

O potencial de interação utilizado em simulações de dinâmica molecular clássica (MD) é componente central para este método como discutido anteriormente.[62] Enquanto que o hamiltoniano mostrado na Equação 4.1 descreveria o sistema exatamente, a representação de qualquer sistema com alguns milhares de partículas por si só é computacionalmente muito cara até mesmo no contexto de métodos que se baseiam em DFT.[139] Enquanto seria possível a partir de cálculos, como os mostrados na seção 4.1.1.2,[140] realizar toda a parametrização de moléculas específicas, interpolando os valores de energia utilizando formas funcionais conhecidas, este tipo de campo de força perderia a transferibilidade.

A simulação de líquidos pode ser feita baseada em campos de força pré-estabelecidos na literatura, por exemplo, OPLS-AA,[141] AMBER,[142] AMOEBA,[143] CL&P,[115] APPLE&P,[116] entre outros, sendo os dois últimos direcionados para líquidos iônicos. Cada um destes campos de força tem um procedimento para gerar os termos que descreveram o sistema. Estes campos de força também possuem alguma transferibilidade dos seus parâmetros para átomos considerados de um mesmo tipo. Os campos de força e os métodos de reparametrização de cargas para as espécies estudadas neste trabalho são baseados no campo de força CL&P e APPLE&P.[115], [116] No Quadro 4.1 são mostrados os tipos atômicos para cátions imidazólicos e amônios, e para os ânions $[\text{FSI}]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$ (bis(trifluorometanosulfonil)imideto), $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ (dicianamida) e $[\text{BF}_4]^-$ (tetrafluoroborato). Com exceção dos cátions imidazólicos, onde foi feita a diferenciação entre os carbonos C_1I e C_2I e hidrogênios H_1I e H_2I (estes são tratados como equivalentes no campo de força CL&P) os outros tipos atômicos são mantidos. Na Figura 4.4, são mostrados os tipos atômicos para o cátion $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]^+$ pelo campo de força CL&P e os utilizados neste trabalho (entre parênteses).

Figura 4.4: Tipos atômicos utilizados no campo de força CL&P e utilizados neste trabalho, entre parênteses para o cátion $[C_2C_1Im]^+$.

Esta mudança, resultou numa melhora pouco significativa para a concordância entre as densidades simuladas para o cátion $[C_2C_1Im]^+$ (erro na densidade de 5.01% para 4.8%), porém, para o cátion $[BzC_1Im]^+$ resultou em boa concordância com o valor experimental (valor reportado 1.15 gcm^{-3} valor obtido 1.154 gcm^{-3}). [18], [144] Foram reparametrizados dois conjuntos de cargas neste trabalho: para os cátions imidazólios e amônio. Os cálculos de cargas foram feitos em nível MP2/aug-cc-pVDZ (como no campo de força APPEL&P) [145] e o ajuste de cargas em cada centro atômico utilizando o método CHelpG. [105] Para o caso do cátion $[BzC_1Im]^+$, o diedro entre o anel benzênico e o anel imidazólio teve que ser parametrizado. Para tanto, foram feitas uma série de otimizações em nível HF/6-31G(d) de geometria mantendo-se o diedro entre o anel imidazólio e o anel benzênico fixo, posteriormente a energia de cada configuração calculada em nível MP2/aug-cc-pVDZ. [115], [146] Após, é tomada a diferença entre o perfil de diedros calculado via método *ab initio* e a contribuição dos parâmetros intermoleculares e o perfil de diedros obtido é ajustado a uma série de cossenos, [115], [146] similar àquela mostrada na Equação

4.44. Na Figura 4.5 são mostrados os perfis de diedro reportados na literatura para o ânion $[\text{NTf}_2]^-$ e obtidos para o cátion $[\text{BzC}_1\text{Im}]^+$.

Figura 4.5: Perfis de energia para os diedros indicados (átomos marcados em vermelho à direita) para o ânion $[\text{NTf}_2]^-$ (linha preta)[115] e para o cátion $[\text{BzC}_1\text{Im}]^+$ (obtido neste trabalho, linha vermelha)[18].

A reparametrização de cargas, principalmente para o caso dos cátions amônios, foi feita devido à variação da carga do átomo de nitrogênio com o número de substituintes. Isso é ilustrado na Figura 4.6, para diversos tipos de substituintes caracterizados por números de carbonos totais, N_C , diferentes. Como pode ser observado, o valor proposto pelo campo de força (ilustrado pela linha horizontal) difere muito entre os diferentes tipos de cátions.[147]

Figura 4.6: Cargas parciais sobre o átomo de nitrogênio obtidas pelo método CHelpG calculadas em nível MP2/aug-cc-pVDZ para alguns cátions amônio isolados, onde N_C indica o número total de átomos de carbono. $[N_{000}]^+$ representa o cátion $[\text{NH}_4]^+$. $[N_{i000}]^+$ representa cátions monoalquilamônios: $[N_{1000}]^+$, $[N_{2000}]^+$, $[N_{3000}]^+$, $[N_{4000}]^+$, $[N_{6000}]^+$, $[N_{13000}]^+$. $[N_{ij00}]^+$ representa cátions dialquilamônios: $[N_{1100}]^+$, $[N_{1200}]^+$, $[N_{1300}]^+$, $[N_{1400}]^+$, $[N_{2300}]^+$, $[N_{4400}]^+$, $[N_{12100}]^+$. $[N_{ijk0}]^+$ representa cátions trialquilamônios: $[N_{1110}]^+$, $[N_{1120}]^+$, $[N_{1130}]^+$, $[N_{1140}]^+$, $[N_{1440}]^+$, $[N_{11110}]^+$. E finalmente, $[N_{ijkl}]^+$ representa cátions tetraalquilamônios: $[N_{1111}]^+$, $[N_{1113}]^+$, $[N_{1114}]^+$, $[N_{1224}]^+$, $[N_{1444}]^+$. As setas indicam as cargas parciais do átomo de nitrogênio segundo o campo de força CL&P (linha horizontal), sendo os valores respectivamente $0.12e$.

Outros parâmetros retirados do campo de força CL&P[115] derivam de campos de força como OPLS-AA[141] e AMBER.[142]

Para as simulações envolvendo polarização, foram testados diversos métodos e bases de tal forma que o método escolhido para a parametrização, de tal forma que o valor obtido de forma totalmente *ab initio*, que reproduzisse os valores de α_i reportados por Shimizu e colaboradores. [148] O resultado obtido é mostrado na Figura 4.7, sendo as barras associadas a cada tipo atômico como definido no campo de força previamente reportado conforme correspondência mostrada na estrutura à esquerda. Cada número romano indica

um método e cada letra uma base diferente como definido na legenda da Figura 4.7. Os símbolos pretos representam o valor médio da diferença relativa sobre o conjunto de tipos atômicos, o parâmetro $\Delta\alpha$ definido como $\Delta\alpha=(\alpha-\alpha_{\text{ref}})$ e α_{ref} os valores para a polarizabilidade interna reportados na literatura.[148] Baseados nestes resultados, o modelo utilizado considerou cálculos utilizando o funcional M06 e base aug-cc-pVTZ.

Figura 4.7: (quadro da esquerda) representação esquemática do cátion $[C_2C_1Im]^+$ conforme a classificação proposta por Shimizu e colaboradores. (quadro da direita) variação relativa percentual $100\Delta\alpha/\alpha_{\text{ref}} = 100(\alpha - \alpha_{\text{ref}})/\alpha_{\text{ref}}$, entre as polarizabilidades obtidas *ab initio*, α e os valores reportados por Shimizu e colaboradores α_{ref} . [148] As barras ilustram a variação relativa para cada tipo atômico como definido no campo de força previamente reportado tendo sua correspondência mostrada na estrutura à esquerda. Os símbolos pretos representam o valor médio da variação sobre o conjunto de tipos atômicos. Métodos utilizados: I=CCSD(T), II= MP2, III= B3LYP, IV=CAM-B3LYP, V=PBE, VI=PBEh, VII=B97D3, VIII=M06. Bases utilizadas: A=aug-cc-pVTZ, B= aug-cc-pVDZ, C= 6-311++G(d,p), D= Def2TZVPP. Como pode ser observado, a menor diferença média para os diferentes tipos atômicos foi obtida pelo método M06/aug-cc-pVTZ.

Como pode ser notado na Figura 4.7, o menor erro total associado foi aquele do método M06/aug-cc-pVTZ (VIII A) sendo, portanto, o método escolhido. Os valores de α

(em $\text{\AA}^3$) para o cátion (seguindo tipos atômicos modificados da Figura 4.4) e do ânion $[\text{FSI}]^-$, são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores de α (em $\text{\AA}^3$) para o cátion (seguindo tipos atômicos modificados da Figura 4.4) e do ânion $[\text{FSI}]^-$.

Cátion	
Tipo atômico	$\alpha(\text{\AA}^3)$
NIm	1.49
C ₁ I	2.48
C ₂ I	3.17
C ₂	2.32
CTA	2.86
Ânion	
OA	4.39
AS	4.81
NA	3.64
FA	4.07

4.2.2 Procedimento adotado para as simulações MD

As simulações reportadas neste trabalho foram feitas utilizando-se o pacote LAMMPS versões estáveis de 11Nov2014 até 12Dec2018.[149]–[151] Em linhas gerais, o procedimento adotado para a equilibração nas simulações realizadas partiu de caixa cúbica de configuração gerada aleatoriamente pelo programa Packmol.[152] Esta configuração foi submetida a uma equilibração entre 2×10^6 a 10^7 passos (com passo de tempo de 0.5 fs) a temperatura de 1 K no *ensemble NVT*. Após, no *ensemble NPT* a pressão de 0.1 MPa, a configuração final é submetida a uma rampa de aquecimento de 10 até 450 K por 2×10^7 passos. Atingida esta temperatura, a caixa é resfriada até temperatura alvo em etapas de 50 K por 5×10^6 passos. Atingida a temperatura alvo, a caixa é submetida a uma nova

equilibração no *ensemble NVT* por um tempo equivalente ao utilizado para a etapa de produção ou por no mínimo 2×10^6 passos para etapas de produção rápidas (para os cálculos das funções de autocorrelação de massa, por exemplo). Um procedimento similar foi utilizado para as simulações em alta pressão, entretanto, depois de atingida a temperatura alvo, passos de 0.5 GPa por 5×10^6 passos.

Para o controle de temperatura e pressão foram utilizados os termostatos e barostato de Noosé-Hoover com tempos de relaxação igual a 100 fs e 50 fs, respectivamente. Os esquemas de correção de longo alcance utilizado para a parte eletrostática foi o “*particle-particle-mesh*” (P3ME) com raio de corte dependendo do sistema (entre 12 e 18 Å) com o mesmo raio de corte para o termo de Lennard-Jones. Na Tabela 4.2 são mostrados valores da energia eletrostática total, u_{el} , por par de íons N_P ($u_{el} = U_{el}/N_P$), para o sistema [N₁₁₁₄][NTf₂] comparando diferentes métodos de correção de longo alcance. Apesar do método DSF (“*damped shifted force*” ou soma de Wolf)[153] ser computacionalmente mais eficiente, este método superestima a energia de interação comparada ao método de soma de Ewald (considerado como referência) e o método P3ME.[147]

Tabela 4.2: Impacto dos diferentes esquemas de correção de longo alcance na contribuição da energia eletrostática total para a energia de interação, por par, u_{el} para o sistema [N₁₁₁₄][NTf₂].

Método	u_{el} (kJ mol ⁻¹)
DSF ($\alpha = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$, r=12 Å)	-5442.45
DSF ($\alpha = 5e-1 \text{ \AA}^{-1}$, r=12 Å)	-540.28
DSF ($\alpha = 1e-1 \text{ \AA}^{-1}$, r=14 Å)	-478.57
DSF ($\alpha = 1e-5 \text{ \AA}^{-1}$, r=14 Å)	-478.89
Soma de Ewald (r=14 Å)	-20.70
P3ME(r=12 Å)	-20.78
P3ME(r=14 Å)	-20.77

O tamanho dos sistemas foi de 500 a 700 pares de íons. Apesar de serem possíveis simulações com sistemas menores, o motivo para esta escolha é dado pela relação entre a quantidade de momentum Q e o tamanho de uma caixa de simulação cúbica de lado L : [62]

$$Q = \frac{2\pi}{L} [Q_x, Q_y, Q_z], \quad (4.52)$$

sendo Q_x , Q_y e Q_z valores inteiros. No intuito de se obter valores mínimos de Q , isto é, $Q=2\pi/L[1,0,0]$, da ordem de $0.1 \text{ \AA}^{-1}$, para que fossem construídas as curvas de dispersão, foi estabelecido este número de pares, o que implica em sistemas com número de partículas entre 13000 e 40000.

As análises de dados estruturais foram feitas amostrando-se entre 1000 e 2000 configurações num tempo de simulação de 20 ns. As análises dos fatores de estrutura estáticos, $S(Q)$, calculados pela definição no espaço recíproco (no espaço de momentum, Q , Equação 3.6) foi feita utilizando-se código desenvolvido no grupo em linguagem Fortran. Demais análises estruturais ($g(r)$, funções de distribuição combinadas, funções de distribuição espacial, *etc.*) foram feitas utilizando-se o programa TRAVIS (“*TRajjectory Analyzer and VISualizer*”). [154]

As análises das funções de autocorrelação de corrente de massa e carga foram calculadas a partir das definições das suas correntes (Equações 3.26), implementando um módulo *compute* em linguagem C++ no pacote LAMMPS para o cálculo das correntes durante a simulação. Após, foi obtido diretamente o espectro de potência destas quantidades via teorema de Wiener-Khinchin, [155] que diz que o espectro de potência ($C(\omega)$) de uma função de autocorrelação no tempo, por exemplo, $C(t)=\langle A(0) \cdot A(t) \rangle$ é dada pela transformada de Fourier de $|A(t)|^2$, isto é, o quadrado do valor absoluto da grandeza (ou operador) A . Este cálculo foi feito por meio de um *script* na linguagem *python*.

4.3 Experimental

Nesta seção detalhamos alguns aspectos das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Apesar de cada técnica possuir sua especificidade, o pré-condicionamento dos líquidos iônicos para o experimento foi feito a partir da sua secagem em ultra-alto-vácuo, explorando a sua baixíssima pressão de vapor. Todas amostras foram mantidas sob vácuo da ordem de 1×10^{-5} mbar por 24 ou 48 horas. Este procedimento de secagem diminui a quantidade de água encontrada no líquido iônico para valores de no máximo 100 ppm, sendo valores típicos para líquidos iônicos com ânions $[\text{NTf}_2]^-$ da ordem de 40 ppm. Com exceção do líquido iônico nitrato de 1-hexil-3-metilimidazólico, $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$, que foi obtido no laboratório a partir de $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}]\text{Br}$ e $\text{Ag}[\text{NO}_3]$ (Sigma-Aldrich, pureza 99.5%), todos os outros líquidos iônicos foram obtidos comercialmente das empresas Solvionic ou Iolitec como mostrado na Tabela 4.3. Além disso, foram utilizados sais de $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ (Sigma-Aldrich, pureza 99.95%) para o preparo de soluções deste sal no líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$.

Tabela 4.3: Nomes, notações, purezas e marcas dos líquidos iônicos utilizados neste trabalho.

Nome	Notação	Pureza(%)	Marca
Bis(trifluorosulfonil)imideto de 1-etil-3-metilimidazólico	[C ₂ C ₁ Im][FSI]	99,5	Solvionic
Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-etil-3-metilimidazólico	[C ₂ C ₁ Im] [NTf ₂]	99	Iolitec
Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-butil-3-metilimidazólico	[C ₄ C ₁ Im] [NTf ₂]	99,5	Solvionic
Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-hexil-3-metilimidazólico	[C ₆ C ₁ Im] [NTf ₂]	99	Iolitec
Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólico	[C ₄ C ₁ C ₁ Im] [NTf ₂]	99	Solvionic
Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólico	[C ₂ C ₁ Im][BF ₄]	99	Aldrich
Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólico	[C ₄ C ₁ Im][BF ₄]	99	Solvionic
Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazólico	[C ₆ C ₁ Im][BF ₄]	99	Iolitec
Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólico	[C ₈ C ₁ Im][BF ₄]	99	Iolitec
Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de N-butil-N,N,N-trimetilamônio	[N ₄₁₁₁][NTf ₂]	99	Iolitec
Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de N,N,N-tributil- N-metilamônio	[N ₄₄₄₁][NTf ₂]	99	Iolitec
Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de S,S,S-trietilsulfônio	[S ₂₂₂][NTf ₂]	99,5	Iolitec
nitrato de 1-butil-3-metilimidazólio	[C ₄ C ₁ Im][NO ₃]	99	Iolitec
Brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio	[C ₆ C ₁ Im]Br	99	Iolitec

4.3.1 Espectroscopia Raman

Como exposto anteriormente, a espectroscopia Raman e o espalhamento de luz Brillouin caminham juntos com a ciência de líquidos desde os seus primórdios. Este tipo de experimento foi descrito por Raman e Krishnan para líquidos[52] e por Landsberg e Mandelstam para cristais,[156] sendo que ambos reportaram suas descobertas em 1928. Apesar de poder mostrar informações similares a um experimento de absorção infravermelho, o fenômeno físico e as regras de seleção (os critérios que farão com que determinado modo vibracional seja ou não observado) são distintos.[157]

O processo Raman, ao contrário da absorção infravermelho, é um processo de espalhamento inelástico da radiação. Assim como as outras técnicas discutidas mais a frente, partindo-se de uma energia de excitação E_0 , a radiação é espalhada de forma inelástica, sendo observado, no caso da espectroscopia Raman, frequências vibracionais nas posições $E_0 \pm E_l$. [157] Para que seja observado um modo Raman é necessário que haja flutuação da polarizabilidade, $\underline{\alpha}$, por exemplo com um determinado modo vibracional. A polarizabilidade é um tensor de *rank* 2, isto é, uma matriz 3x3. No caso de um campo elétrico estático, pode-se definir a polarizabilidade como uma medida da capacidade de polarização de um determinado sistema frente a um campo elétrico, $\mathbf{E}$, de tal forma que o momento de dipolo total de um sistema na direção i , $\mathbf{P}_i$, com $i=x, y$ ou z , é dado por: [157]

$$P_i = \mu_i + \mu_i^{ind} = \mu_i + \sum_j \alpha_{ij} E_j, \quad (4.53)$$

sendo μ_i , μ_i^{ind} e E_i as componentes na direção i do momento de dipolo permanente do sistema, do momento de dipolo induzido e do campo elétrico. No caso da espectroscopia, o campo elétrico $\mathbf{E}$ dependerá da frequência, $\mathbf{E}(\omega)$, logo, μ^{ind} , também será. O processo Raman pode ser descrito quanticamente partindo da interação de um campo com μ^{ind} , sendo

representado como um processo envolvendo dois fótons de onde a intensidade pode ser obtida resolvendo-se a equação de Kramers-Heisenberg-Dirac.[158] Entretanto, um modelo simplificado como um oscilador unidimensional (por exemplo, uma molécula diatômica) e a aproximação clássica são suficientes para que sejam mostradas as características básicas deste fenômeno.[157] Considere o campo elétrico oscilante da forma $E=E_0\cos(\omega_1 t)$, sendo ω_1 a frequência do campo e t o tempo e E_0 a amplitude do campo. Quando este campo incide sobre uma molécula, ele induzirá um dipolo sobre esta, que causará emissão de luz na mesma frequência ω_1 . Isto dá origem ao chamado espalhamento Rayleigh. Se existe variação da coordenada internuclear (no caso de uma molécula diatômica) é razoável que haja uma flutuação na polarizabilidade. Assumindo que esta variação oscile com uma frequência natural (não perturbada) ω_2 , pode-se expressar essa polarizabilidade como: $\alpha=\alpha_0+(\Delta\alpha)\cos(\omega_2 t)$. Sendo que a polarizabilidade terá valor médio α_0 e valores máximos e mínimos respectivamente iguais a $\alpha_0+\Delta\alpha$ e $\alpha_0-\Delta\alpha$. O dipolo induzido por este campo será da forma:[91], [157]

$$\mu^{ind} = \alpha E = (\alpha_0 + \Delta\alpha \cos(\omega_2 t))(E_0 \cos(\omega_1 t)). \quad (4.54)$$

Calculando o produto dos termos e utilizando a regra de soma de cossenos, obtém-se a seguinte expressão para o momento de dipolo induzido: [91], [157]

$$\mu^{ind} = (\alpha_0 E_0 \cos(\omega_1 t)) + \frac{\Delta\alpha F_0}{2} (\cos(\omega_1 + \omega_2 t) + \cos(\omega_1 - \omega_2 t)), \quad (4.55)$$

Como pode ser observado na Equação 4.55, há três frequências possíveis em que o dipolo induzido oscila: a própria frequência da radiação incidente ω_1 (espalhamento Rayleigh) e $\omega_1 \pm \omega_2$ que serão associados ao efeito Raman. Estes últimos picos serão observados em frequências maiores (ou energias) que a da radiação de excitação, $\omega_1 + \omega_2$, dando origem ao lado anti-Stokes e a picos de menor frequência, $\omega_1 - \omega_2$, dando origem ao

lado Stokes. Na prática, o espectro Raman é representado com a frequência da radiação excitante centrada em zero e as frequências do lado Stokes representadas como positivas e anti-Stokes negativas. Isto pode ser representado como um diagrama de barras horizontais na Figura 4.8, onde se assume que a energia associada a radiação de excitação não está próxima a níveis eletrônicos da molécula sendo sondada (o que daria origem a efeitos de ressonância).

Figura 4.8: Representação esquemática do efeito Raman: ω_2 é a frequência natural de oscilação da espécie considerada, ω_1 é a frequência de excitação da radiação utilizada e o espalhamento sem mudança de energia é chamado espalhamento Rayleigh. O espalhamento inelástico com frequências maiores (ou energias) que a da radiação de excitação, $\omega_1 + \omega_2$, dará origem ao lado anti-Stokes do espectro. Já o espalhamento com menor frequência, $\omega_1 - \omega_2$, dará origem ao lado Stokes.

A Equação 4.55 não dá nenhuma indicação das regras de seleção envolvidas no processo Raman. Ainda dentro da suposição de uma molécula diatômica, pode-se considerar que a variação da polarizabilidade deste oscilador com a variação da distância internuclear, R , (neste caso, da sua coordenada normal), em torno da posição de equilíbrio pode ser expressa como uma série de Taylor:[157], [159]

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{d\alpha}{dR}\right)_0 R + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dR^2}\right)_0 R^2 + \dots, \quad (4.56)$$

O momento de transição entre dois estados i e j , μ'_{ij} , para o momento de dipolo induzido, μ^{ind} , é dado por $\langle i | \mu^{ind} | j \rangle$, onde $\mu^{ind} = \alpha E$ e α pode ser substituída pela série de Taylor. Dentro de aproximação harmônica, isto resulta em: [157], [159]

$$\mu'_{ij} = \left(\frac{d\alpha}{dR}\right)_0 \langle i | R | j \rangle, \quad (4.57)$$

sendo i e j autofunções do oscilador harmônico quântico. Ao considerar as relações de recorrência entre polinômios de Hermite, para este modelo tem-se que para μ'_{ij} ser diferente de zero (transição permitida) o número quântico dos estados i e j não pode diferir por mais que uma unidade. [157], [159]

A estrutura do espectro Raman, como a Equação 4.55 indica, é similar a discutida anteriormente para o fator de estrutura dinâmico, contando com um pico central e dois picos a esquerda e a direita. Considerando as energias envolvidas, o espectro Raman de baixa frequência ($5 < \omega < 100 \text{ cm}^{-1}$) já deveria levar em consideração algum fator para que as intensidades dos lados Stokes e anti-Stokes obedecam a condição de balanço detalhado (como no caso da Equação 3.31).[160] Bandas em frequências mais altas, geralmente estão associadas a modos intramoleculares, onde os modelos simplificados contidos nas Equações 4.44 e 4.55 poderiam ser utilizados para as frequências vibracionais de sistemas em fase gasosa ou líquidos com interações soluto-solvente fracas. No caso de moléculas com interações mais complexas, efeitos de anarmonicidade (mecânica e/ou elétrica), e efeitos da interação do solvente com o soluto (via anarmonicidade) devem ser considerados.[161]–[165]

Que tipo de informação pode ser obtida do espectro Raman em baixa frequência? Para líquidos, como no caso da espectroscopia Brillouin, onde pico em $\omega=0$ estava associado à relaxação estrutural, uma informação similar pode ser inferida do espectro Raman. Experimentalmente, para que se alcance regiões próximas da linha Rayleigh, necessita-se do uso de múltiplos monocromadores. Geralmente, um espectro Raman em baixas frequências para líquidos é aproximado por uma gaussiana, centrada em zero de largura a meia-altura de aproximadamente 5 cm^{-1} que corresponde ao chamado espalhamento quase-elástico. Esta componente do Raman de baixa frequência é associada a mecanismo de relaxação estrutural na amostra. No entanto, devido às limitações de resolução, não se pode fazer uma análise tão detalhada dos processos envolvidos, mas não impede de serem feitas correlações acerca da fragilidade de líquidos e testes de teorias de transição vítrea, como a teoria de Adam-Gibbs.[50], [51] Entretanto, somente esta componente não explica o espectro de baixa frequência completamente. Shuker e Gammon,[166] partindo da função de autocorrelação da constante dielétrica, expressaram a intensidade Raman de baixa frequência como:

$$I(\omega) = \left(\frac{1}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \right) C(\omega) \frac{g(\omega)}{\omega}, \quad (4.58)$$

sendo $\hbar = h/2\pi$, $g(\omega)$ a densidade de estados vibracionais, $C(\omega)$ a chamada constante de acoplamento fóton-fônon. Assim, a não ser pela função $C(\omega)$, pode-se utilizar o espectro Raman de baixa frequência para inferir sobre a densidade $g(\omega)$. Entretanto, na prática, a determinação de $C(\omega)$ não é simples e, portanto, obter $g(\omega)$ de espectros Raman não é trivial. É comum, para ressaltar-se o efeito de $C(\omega)g(\omega)$, que o espectro Raman seja apresentado de forma reduzida.[160] Um dos esquemas de redução é aplicar o fator de conversão de $S_{Class}(Q, \omega)$ para $S_Q(Q, \omega)$ mostrado na Equação 3.31. Alternativamente, pode-se representar a susceptibilidade Raman, $\chi''(\omega)$ ao invés de $I(\omega)$. A relação entre estas duas funções é

$$\chi''(\omega) = C(\omega) \frac{g(\omega)}{\omega} = (1 - \exp(-\beta\hbar\omega))I(\omega), \quad (4.59)$$

O efeito desta transformação é mostrado na Figura 4.9 para o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ na fase líquida, sendo que em vermelho é mostrada a sua susceptibilidade, $\chi''(\omega)$, e em azul o produto da frequência pela susceptibilidade como seria obtido no esquema da Equação 3.31, $\omega\chi''(\omega)$ (ambos no eixo da direita). Na mesma figura, em preto, está a intensidade Raman (eixo da esquerda). A intensidade total foi normalizada pela área de uma banda (estiramento simétrico N-O do ânion $[\text{NO}_3]^-$).

Figura 4.9: Representação dos diferentes esquemas de redução do espectro Raman de baixa frequência para o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ na fase líquida: e em preto, $I(\omega)$ (eixo da esquerda), em vermelho, $\chi''(\omega)$ e, azul $\omega\chi''(\omega)$ (no eixo da direita).

Normalmente, para o ajuste do espectro de baixa frequência, são atribuídas três bandas: uma banda, assumida lorentziana ou gaussiana, em torno de 100 cm^{-1} atribuída a libração do anel imidazólio (uma espécie de rotação impedida do anel), uma segunda banda em torno de 70 cm^{-1} (lorentziana ou gaussiana também) e, finalmente em torno de 15 cm^{-1} que tem sua forma funcional suposta uma função *log-normal*, atribuída ao pico de bóson. [73], [167],

[168] No caso de líquidos iônicos baseados em nitrato, o próprio ânion possui um modo de libração em torno 70 cm^{-1} associado à rotação impedida do ânion em torno do eixo C_2 , enquanto em líquidos iônicos baseados no ânions $[\text{NTf}_2]^-$ uma banda extra deve ser incluída em 125 cm^{-1} . [21], [169], [170]. O processo de ajuste do espectro é mostrado na Figura 4.10 para o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$.

Figura 4.10: Exemplo do processo de ajuste do espectro Raman de baixa frequência para o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$. As componentes do ajuste para o espalhamento *quase-elástico*, pico de bóson em torno de 10 cm^{-1} , modo em 50 cm^{-1} , modo libracional do anel e modo do ânion em 125 cm^{-1} são mostradas em vermelho enquanto em verde é mostrada a soma das componentes. Os símbolos vazios do painel superior indicam o espectro obtido experimentalmente e no quadro inferior o resíduo (diferença entre a curva ajusta e experimentalmente). A intensidade do espectro é normalizada utilizando-se o modo característico do ânion em 740 cm^{-1} .

O espalhamento quase-elástico, que se sobrepõe às outras componentes do espectro Raman, pode ser diminuído significativamente com a diminuição da temperatura ou

aumento da pressão quando a amostra está próxima da transição vítrea (ou cristalização). Este efeito é observado tanto na espectroscopia Raman quanto no espalhamento de luz Brillouin (espalhamento inelástico de raios-X, IXS ou luz). Geralmente a instrumentação necessária para que sejam possíveis experimentos em baixas temperaturas e em altas pressões é análogo para difração de raios-X, espectroscopia Raman e espalhamento Brillouin, somente com pequenas mudanças devido a particularidades entre as técnicas.

Experimentos em baixas temperaturas empregam criostatos, sem grandes detalhes envolvidos nos experimentos, mas experimentos em altas pressões requerem preparos maiores. Pressões da ordem GPa são obtidas em celas de bigorna de diamante (“*Diamond Anvill Cells*”, DAC). A ideia básica do funcionamento deste tipo de sistema é que a amostra é colocada entre dois diamantes com lapidações específicas, delimitados por uma gaxeta (um disco, geralmente de alguma liga metálica) com um furo central.[171] Usualmente as faces do diamante e o furo da gaxeta serão de algumas centenas de micrometros. A dimensão dos furos e o tamanho do platô do diamante (a face do diamante exposta para a amostra) determinarão a pressão máxima obtida no sistema. A pressão é aplicada sobre a amostra fazendo com que os diamantes se aproximem. [171] Para amostras sólidas necessita-se do uso de um meio de compressão que transmitirá a pressão dos diamantes hidrosticamente para a amostra. Entre os meios de compressão possíveis podem ser utilizados: misturas etanol e metanol, misturas de etanol, metanol e água ou ainda, como proposto recentemente, líquidos iônicos.[172] A calibração da pressão da amostra pode ser feita de diferentes formas: utilizando-se deslocamentos de bandas Raman de padrões como sulfato de bário, quartzo, de líquidos iônicos baseados no ânion $[NTf_2]^-$, [172] deslocamento de picos de difração de cristais de NaCl,[173] linhas de fluorescência do diamante[174] ou de ligas de samário, alumínio e ítrio.[175] Entretanto, um método padrão para a calibração de pressão é a partir das linhas de fluorescência do Rubi, as chamadas linhas R_1 (694.22 nm)

e R_2 (692.8 nm), devido a íons Cr^{3+} presentes como impurezas.[176] Geralmente o deslocamento da banda R_1 é utilizado para a medição da pressão, que em temperaturas próximas a temperatura ambiente é de 7.7 cm^{-1} para cada 1 GPa. Outra característica útil dos rubis é que com o aumento da pressão existe um gradiente de estresse atuando sobre ele o que implica no alargamento das linhas de emissão.[176] Quando o meio de compressão perde a hidrostaticidade, por exemplo, numa transição de fase, observa-se uma inflexão e mudança da inclinação no gráfico da variação da largura a meia altura do rubi, Γ , vs pressão.[177], [178] Esta inflexão indicará uma pressão de transição. Na Figura 4.11 é ilustrada a pressão de transição vítrea, $P_g \sim 2.96 \text{ GPa}$, para o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ em temperatura ambiente (quadro da esquerda) assim como o efeito da pressão sobre as linhas de fluorescência do rubi, excitadas por um laser com comprimento de onda $\lambda = 647.11 \text{ nm}$ (quadro da direita).

Figura 4.11: Variação da largura a meia altura, Γ , para a linha de emissão R_1 do rubi com a variação da pressão, P (quadro da esquerda), e variação das linhas de fluorescência do rubi com o aumento da pressão: em pressão ambiente (0.1 MPa) em preto e altas pressões (5.1 GPa) em vermelho.

4.3.1.1 Condições utilizadas para os experimentos de Raman

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro triplo monocromador Horiba-Jobin-Yvon T64000 acoplado a um microscópio Olympus BX41. As medidas foram feitas em λ de 514.53 ou 647.11 nm utilizando um de um laser misto de Kr^+/Ar^+ (Coherent) com potência média 440 mW, sem seleção de polarização na geometria de retroespalhamento e resolução espectral de 2.0 cm^{-1} . As medidas em baixas temperaturas foram feitas utilizando-se um microcriostato de nitrogênio líquido Janis ST-500.

As medidas de alta pressão e baixas temperaturas foram feitas utilizando-se uma cela de bigorna de diamante (DAC) modelo Diacell® CryoDAC-ST (Almax-easyLab) acoplado a um criostato de nitrogênio líquido Janis ST-500. A base do diamante possuía $600 \mu\text{m}$ e uma gaxeta feita de uma liga de CuBe foi perfurada com um diâmetro de $150 \mu\text{m}$. A calibração de pressão foi feita utilizando-se o deslocamento da linha de emissão de um pedaço de rubi disperso no líquido. Este tipo de sistema foi estudado extensivamente e as equações que descrevem a relação entre o deslocamento de frequência com a pressão para diferentes temperaturas são descritas na literatura.[176], [179]

4.3.2 Difração de raios-X

Experimentos de difração de raios-X permitem acesso à estrutura e alguns parâmetros termodinâmicos de sistemas cristalinos e amorfos. Quando utilizados com DACs ou criostatos se tornam um bom tipo de experimento para o estudo de transições de fase. Geralmente, em laboratórios as fontes de raios-X utilizadas podem ser tubos em alto vácuo, onde elétrons são acelerados por uma diferença de potencial da ordem de 60 kV, colidindo com um anodo feito de um determinado metal. Após ser bombardeado por estes elétrons, o anodo emitirá raios-X, geralmente, radiação $K\alpha$ que são emitidos, usualmente, por uma

janela de Be. Os elementos que são utilizados para o anodo são Cu ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), Mo ($\lambda=0.71 \text{ \AA}$), Cr ($\lambda=2.29 \text{ \AA}$), W ($\lambda=0.21 \text{ \AA}$) entre outros. [180]

Alternativamente, quando fontes mais luminosas de raios-X são necessárias, fontes sincrotron de raios-X podem ser utilizadas. Estas fontes de radiação, além da sua luminosidade, podem ser altamente colimadas e λ pode ser escolhido com bastante precisão. Fontes sincrotron de radiação funcionam basicamente acelerando elétrons (ou pósitrons) em velocidades próximas à velocidade da luz em tubos em ultra-alto-vácuo, sendo sua trajetória guiada por imãs, o chamado anel de armazenamento, que geralmente são construídos por seções curvas com imãs e seções retas.[180] Nas seções curvas existe emissão de radiação que pode ser utilizada para experimentos. Nas seções retas também existem conjuntos de imãs, chamados injetores, posicionados para que seja gerado um campo magnético oscilante, sendo que esta seção pode ser utilizada para sintonizar o comprimento de onda da radiação. Para experimentos de difração de raios-X (e também de IXS) são mecanismos de injeção importantes os “*wigglers*” e “*undulators*”, além dos imãs utilizados para curvar a trajetória dos elétrons. [180] Este conjunto geralmente faz com que a radiação sincrotron seja linearmente polarizada, o que diminui a necessidade de correções de polarização. A radiação que chega diretamente da fonte sincrotron não é muito monocromática. Isto é resolvido introduzindo-se cristais analisadores, usualmente cristais de Si ou Ge resfriados.[163],[164] Experimentos em sincrotron, pela maior luminosidade, permitem que estes estudos estruturais sejam realizados mais rapidamente que experimentos feitos com fontes de tubo.

4.3.2.1 Condições experimentais utilizadas nos experimentos de difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X em altas pressões e baixas temperaturas foram feitas na linha XDS do laboratório nacional de luz sincrotron (LNLS) em Campinas. Foram

utilizadas celas DAC de fabricação própria com a face da base do diamante medindo 600 μm . Um buraco de 260 μm foi feito em uma gaxeta de uma liga de CuBe com 7 mm de diâmetro e 250 μm de espessura foi pré-indentada a 95 μm . As medidas foram feitas no comprimento de onda $\lambda = 0.6199 \text{ \AA}$ (20 keV) selecionadas utilizando a reflexão sagital de um cristal curvado de Si(111). O feixe de raios-X foi focado na DAC utilizando-se um conjunto de espelhos de Kirkpatrick-Baez, que garantem uma perda de intensidade mínima quando comparada a lentes refrativas compostas. Os padrões de difração foram detectados utilizando-se uma CCD RAYONYX SXS165. As imagens da CCD com os padrões de difração foram pré-processados utilizando o software FIT2D com um padrão de LaB_6 utilizado como padrão de calibração, onde as imagens foram convertidas em um padrão de difração Intensidade versus 2θ . Finalmente, os padrões em 2θ foram convertidos em quantidade de momentum transferida, Q , para eventual comparação com os fatores de estrutura estático obtidos por MD, utilizando-se a relação $Q=(4\theta/\lambda)\text{sen}(2\theta)$. Assim como no caso das medidas Raman, a calibração de pressão foi feita utilizando-se o deslocamento da linha de emissão R_I de uma lasca de Rubi colocada na amostra. [176], [179]

4.3.3 Espectroscopias de espalhamento de luz Brillouin inelástico de raios-X

Experimentos de espalhamento de luz Brillouin e espalhamento inelástico de raios-X (IXS) sondam informações similares mas em intervalos de energia, E , e momentum, Q , distintos. Em termos de Q , um experimento típico de espalhamento de luz Brillouin atingirá valores de Q no máximo $0.003 \text{ \AA}^{-1}$. Os principais fatores limitantes para que valores de Q maiores não sejam obtidos é λ e, principalmente, o índice de refração, n , da amostra. No caso de experimentos de IXS, o limite inferior é a região de $0.1 \text{ \AA}^{-1}$, mas valores de $30 \text{ \AA}^{-1}$ são facilmente obtidos.[76], [182] Em termos de E , a faixa acessada por experimentos de IXS é similar a medidas de Raman, entretanto, a resolução é seis vezes menor no experimento com raios-X do que no experimento com Raman, 2 cm^{-1} em média para o

último, enquanto *ca.* 12 cm^{-1} (1.5 meV) no caso do experimento com raios-X. Estes números por sua vez são da ordem de mil vezes maior que a resolução necessária para experimentos de espalhamento Brillouin de luz, da ordem de $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (ou $4 \cdot 10^{-4} \text{ meV}$ ou ainda 0.1 GHz).[76], [182]

Essas diferenças de resolução necessárias para cada um dos experimentos implicam diferentes instrumentações para cada experimento. Enquanto arranjos de triplo monocromadores, no caso da espectroscopia Raman são suficientes, estratégias diferentes para o caso do espalhamento de luz Brillouin são utilizados. Ao invés de redes de difração (como no caso do Raman), a maioria dos experimento de Brillouin utilizam interferômetros, como o interferômetro de Fabry-Pérot.[76] Este tipo de interferômetro utiliza a interferência de múltiplos feixes e é fabricado utilizando placas semitransparentes com revestimentos altamente reflexivos. Estas placas são colocadas em pares, frente a frente, com sua distância controlada por elementos piezoelétricos. Os pares destas placas são normalmente denominados “*etalons*”.[183] Na prática, múltiplos interferômetros são utilizados nas chamadas configurações “*tandem multipass*”, o que associado ao controle fino da distância entre “*etalons*”, permite resoluções da ordem de MHz.[76], [183]

Devido à complexidade de experimentos de IXS, este tipo de experimento só é encontrado em sincrotron.[182] A necessidade de atingir resolução de energia de mais que dez milhão de vezes maior do que a energia de excitação (da ordem de 20 keV) requer uma estratégia diferente. Este tipo de experimento, assim como os de difração de raios-X em sincrotron, depende de “*undulators*”. Geralmente, o feixe de raios-X passa por dois analisadores antes de chegar na amostra: o primeiro, uma placa de Si pixelizado e refrigerado, face (1,1,1), o que garante que a resolução atinja algumas centenas de meV. O segundo conjunto de analisadores também pode ser de Si, neste caso na orientação (11,11,11) ou (12,12,12), [76], [181] ou então outros cristais de grupos de ponto menos

simétricos, como quartzo, que além da melhora da resolução, permitem a sintonização diferentes energias, o que é importante, por exemplo, para experimentos de RIXS, uma versão ressonante de IXS.

4.3.3.1 Determinação dos índices de refração

Uma das principais diferenças do experimento de espalhamento Brillouin com luz e com raios-X é a dependência do índice de refração. Enquanto que no caso de raios-X uma boa aproximação é considerar $n \sim 1$, no caso de luz visível, longe de absorções moleculares, n dependerá, além do comprimento de onda da radiação e das características da amostra, da condição termodinâmica do experimento. A conversão dos dados de espalhamento Brillouin de luz depende da quantidade de momentum Q , definido como:

$$Q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (4.60)$$

Para o experimento de espalhamento de luz, este fator engloba elementos da geometria (pelo fator $\sin(\theta/2)$) e das características da amostra, devido à razão n/λ , sendo n o índice de refração e λ o comprimento de onda da radiação excitante. Logo, necessita-se conhecer o valor de Q e, portanto, n , para que seja possível traduzir o dado obtido de deslocamento de frequência Brillouin, ω_b , para velocidade do som aparente ($c = \omega_b/Q$) ou o amortecimento acústico (aproximadamente a largura a meia altura, Γ) e obter a viscosidade cinemática, ($D = \Gamma/Q^2$), e destes valores parâmetros físicos derivados.

Os valores de n reportados na literatura geralmente são medidos na linha D do sódio (539,5 nm). Uma vez que os experimentos descritos aqui foram feitos utilizando-se excitação em 532 nm, estes valores devem ser determinados. Dentre os diversos métodos disponíveis para a determinação do índice de refração, o método do desvio mínimo é um dos mais facilmente implementados. Na Figura 4.12, é mostrado esquematicamente o sistema utilizado para as medidas. Este método consiste no uso de um prisma de quartzo que tenha

como base um triângulo isósceles e um ângulo de 90° e pode usar uma fonte laser para a medida. Este prisma de quartzo é colocado num corpo de alumínio para controle de temperatura que é ligado a um sistema de banho termostatzado e de aquecimento resistivo. [184], [185] Este corpo de alumínio foi confeccionado no laboratório de suporte do sincrotron Elettra.

Figura 4.12: Representação esquemática do arranjo para as medidas do índice de refração.

A medida consiste em, após determinar-se o ponto $x_0=0$ que é o ponto atribuído ao desvio do feixe laser pela cela vazia, determinar uma curva de calibração de solventes de n conhecidos. Esta curva de calibração é, então, ajustada com a seguinte equação:

$$n = (\sin^2(\delta) + (1 + \sin(\delta)\cot(\phi))^2)^{1/2}, \quad (4.62)$$

onde ϕ é igual a 45° . Como pode ser observado da Figura 13, $\delta = \arctg(x/l)$, e no arranjo experimental utilizado l é aproximadamente 2.33 m. Com estes valores em mãos, são feitas as medidas das amostras, o que consiste em determinar a distância x que permite, portanto, que n , seja determinado. [184], [185]

Na Figura 4.13 são mostrados os valores de n determinados para as amostras $[C_nC_1Im][NTf_2]$ ($n=4$ e 6), $[C_4C_1C_1Im][NTf_2]$ e $[C_nC_1Im][BF_4]$ ($n=4, 6$ e 8). Como o

intervalo de temperatura acessível é pequeno ($280 < T < 400$ K), foi feita a extrapolação dos dados utilizando as equações de estado disponíveis na literatura e a equação de Clausius-Mossotti.[184], [185]

Figura 4.13: Índice de refração versus temperatura para os compostos estudados. A linha vertical tracejada indica o limite de validade da equação de estados utilizada. As demais linhas tracejadas e cheia indicam a extrapolação dos valores de n para temperatura mais baixas e alta. Os símbolos indicam os valores obtidos para cada uma das amostras.

Na Figura 4.12 também são mostrados os valores de n que foram extrapolados para as amostras estudadas. Para este compostos, a equação de estados de Tait, pode ser utilizada, tomando a pressão, P , como $P=P_{ref}=0.1$ MPa, obtém-se:[186]

$$\rho_{IL}(P, T, C, B) = \sum_{i=0}^2 a_i T^i \frac{1}{1 - C \ln \left(\frac{B(T) + P}{B(T) + P_{ref}} \right)} = \sum_{i=0}^2 a_i T^i, \quad (4.63)$$

sendo os coeficientes a_i obtidos do trabalho de Zhao e colaboradores. Combinando esta equação com a equação de Clausius-Mossotti obtém-se a seguinte equação para o índice de refração a 532 nm dependente da temperatura ($n(T)$):

$$n(T) = \left[\frac{1 + 2\alpha_0 \rho_{IL} (N_A/3MM)}{1 - \alpha_0 \rho_{IL} (N_A/3MM)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.64)$$

O único parâmetro ajustável é a polarizabilidade (α_0), pois a constante de Avogrado (N_A) e a massa molecular da amostra, MM , são fixos. A linha vertical tracejada na Figura 4.13 representa o valor mínimo de temperatura para o qual a equação de estados foi validada, sendo que a partir deste ponto a validade da extrapolação não pode ser garantida.[187]

4.3.3.2 Condições experimentais utilizadas de espalhamento Brillouin

- Espalhamento de luz Brillouin:

Os experimentos de espalhamento de luz Brillouin foram feitos na Universidade de Perugia. Foi utilizado um criostato de nitrogênio líquido baseado em Linkam FTIR600 e para a excitação foi usado um laser de estado sólido de 532 nm SpectraPhysics-Excelsior polarizado verticalmente. A partir dele o laser é enviado para um *etalon* com temperatura controlada (TCF-1, JRS Scientific Instruments) e posteriormente para um microscópico confocal (CM-1, JRS Scientific Instruments) customizado, que após expandir e colimar o feixe laser o envia para a amostra através de uma lente (neste caso uma lente de 20 vezes de aumento de distância focal longa). Como o experimento é feito em configuração de retroespalhamento, a lente é utilizada para enviar e coletar o feixe de laser. A luz coletada passa para um *beam splitter* despolarizador e o feixe de luz para um espectrômetro Raman (Horiba iHR320 Triax) ou passa por um filtro *short-pass* (TEF, Semrock SP01-561RU) que envia o sinal Stokes e anti-Stokes para um interferômetro (RS Scientific Instruments TFP-2 HC Fabry-Pérot), sendo finalmente detectada por um detector SPAD (COUNT[®]-10 SPAD, “single photon avalanche detector”). A função de resolução instrumental, $R(\omega)$, foi utilizada como o pico Brillouin do vidro de menor temperatura, exemplificado na Figura 4.13.

- Espalhamento inelástico de raios-X(IXS):

As medidas de IXS realizadas no *Advanced Photon Source* (APS, estação 30-ID-B,C) foram feitas com uma energia incidente de 23,71 keV (ca. 0,05 nm), selecionada utilizando um analisador pixelizado de Si refrigerado criogenicamente na orientação (12 12 12). A resolução de energia alcançada foi de 1,5 meV (modo HERIX), como ilustrado na Figura 4.14, no quadro da direita. O tamanho total dos pontos na amostra utilizada foi de 0,96 mm². Embora a faixa de energia acessível para essa configuração seja de -200 meV a 200 meV, a dinâmica coletiva da amostra está contida faixa de -40 a 40 meV, portanto, a análise foi restringida a este intervalo. Os fótons espalhados pela amostra foram analisados independentemente por cada um dos 9 analisadores disponíveis selecionando intervalos de Q , na faixa de 1,5 nm⁻¹ até 18,5 nm⁻¹. Cada analisador consiste em uma placa de 100 mm Si pixelizado de dimensões 0.8x0.8x4 mm, montado sobre uma placa de vidro e curvado mecanicamente formando o braço de 9 m de comprimento. Finalmente, os detectores consistem em chips de CdTe com tamanho de 9 mm², num arranjo de 5 analisadores acima do plano de espalhamento (analisadores ímpares) e 4 abaixo (analisadores pares). A função de resolução instrumental para este experimento foi determinada utilizando-se uma placa de polycarbonato amorfo a temperatura ambiente na região do pico principal do fator de estrutura estático.

Figura 4.14: Funções de resolução instrumental, $R(\omega)$ de um experimento de espalhamento Brillouin de luz(esquerda) e, $R(E)$ para um experimento de espalhamento inelástico de raios-X (IXS, direita).

4.3.3.3 Análise dos dados

Os dados obtidos por espectroscopia Raman e por difração de raios-X foram tratados e ajustados utilizando o programa *fityk* versão de 0.9 a 1.3.1.[188] A análise dos dados de espectroscopia Brillouin de luz e de espalhamento inelástico de raios-X foi feita utilizando-se um código *script* em Matlab baseado na Equação 3.30.

5. DINÂMICA E ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Nesta seção serão discutidos aspectos da estrutura e da dinâmica de líquidos iônicos. Primeiramente serão discutidos como as diferentes combinações de cátion e de ânion influenciam a estrutura utilizando dados experimentais de difração de raios-X e os fatores de estrutura estático, $S(Q)$, obtidos por simulações de dinâmica molecular. Como será observado, muitas tendências encontradas nas diferentes composições são capturadas pela simulação, e concordância qualitativa entre os dados é encontrada. No caso de sistemas dopados com Li^+ , além da comparação entre dados de difração de raios-X reportados na literatura, será possível também utilizar dados de espectroscopia Raman devido ao equilíbrio que se estabelece das diferentes conformações do ânion $[\text{NTf}_2]^-$ na presença deste cátion.

Na segunda parte, serão discutidos aspectos da dinâmica coletiva, focando nas funções de autocorrelação de corrente de massa transversais e longitudinais, $C^{TA}(Q, \omega)$ e $C^{LA}(Q, \omega)$. Em um primeiro momento serão discutidos os impactos das diferentes combinações estudadas e da inclusão de Li^+ em termos das curvas de dispersão de modos acústicos e, depois, partindo de um modelo mais elaborado para as funções $C^{TA}(Q, \omega)$ e $C^{LA}(Q, \omega)$ dentro do formalismo de função memória. Além da própria discussão dos dados obtidos por espalhamento inelástico de raios-X, serão exploradas algumas conexões do espectro Raman de baixa frequência obtidas experimentalmente e os resultados de simulação computacional para os sistemas contendo Li^+ .

5.1 Estrutura de Líquidos iônicos

As diferentes combinações entre cátions e ânions de imediato resultam em diferente balanço de energia, isto é, em diferentes proporções das contribuições de interações eletrostáticas frente às outras contribuições. Em condições ambientes, as simulações de MD mostram que sistemas como o líquido iônico $[C_2C_1Im][FSI]$ possuem contribuições eletrostáticas que, na média, representam 84.5% do total da energia de interação, não muito diferente para sistemas que possuem o ânion $[NTf_2]^-$ e o mesmo cátion (83 %). Este valor concorda com a introdução de polarização no campo de força (utilizando o modelo de Drude) resultando em 86% da energia total de interação e também com o valor observado por cálculos *ab initio* em nível SAPT2+ 85.8%, ou 81% no caso do ânion $[NTf_2]^-$, para distâncias da ordem 5 Å, comparáveis ao pico principal na $g(R)$ (R_m na Figura 5.3). O aumento na cadeia neste caso representa uma diminuição na contribuição total da energia eletrostática da ordem de 84%. A diminuição pode ser ainda maior, por exemplo, no caso da substituição do ânion $[NTf_2]^-$ ou $[FSI]^-$ por $[BF_4]^-$ e o aumento da cadeia alquil de 4 carbonos para 8, o que leva a contribuição eletrostática de 82% para 75% (para os líquidos iônicos $[C_4C_1Im][BF_4]$ e $[C_8C_1Im][BF_4]$, respectivamente). Para cátions imidazólios, além desta diminuição da contribuição relativa das interações eletrostáticas para a energia de interação total, o aumento da cadeia alquil causa mudanças estruturais marcadas pela aparição de um pré-pico em torno de 0.5 Å^{-1} no fator de estrutura estático. Este comportamento é ilustrado para dados experimentais obtidos por difração de raios-X experimental para líquidos iônicos $[C_nC_1Im][BF_4]$, para $n=2,4,6$ e 8, mostrados no painel a superior da Figura 5.1. Este aparecimento do pré-pico, corresponde a segregação de domínios polares (em azul) e apolares (em vermelho) para cada um destes sistemas mostrado no painel a inferior da Figura 5.1.

Figura 5.1: Influência do aumento de carbonos na cadeia alquil alifática para líquidos $[C_n C_1 \text{Im}][\text{BF}_4]$: (painel da superior) resultados de difração de raios-X obtidos experimentalmente em condições ambientes para: $n=2$ (preto), $n=4$ (vermelho), $n=6$ (azul) e, $n=8$ (verde). A linha pontilhada vertical mostra a posição do pico principal de difração. A seta pontilhada curva mostra a tendência de aumento da intensidade do pré-pico com o aumento da cadeia alquil. (painel da inferior) representação microscópica, obtida por simulação de dinâmica molecular ilustrando a formação de domínios polares (ciano) e apolares (vermelho) para cada um dos líquidos do quadro superior.

As posições do pico principal, Q_m , seguem uma tendência aproximadamente similar a da densidade destes compostos,[24] *i.e.* Q_m menor quanto maior a cadeia alquil. O comportamento da estrutura de sistemas baseados em cátions imidazólios é conhecido e foi estudado extensivamente tanto por simulação MD,[6] quanto experimentalmente.[189] Um exemplo de um sistema menos caracterizado é o de líquidos iônicos baseados nos cátions amônio.[190] Sistemas do tipo $[N_{1nnn}][NTf_2]$, com $n=4, 6$ e 8 , foram estudados experimentalmente e por simulações MD, entretanto, não há consenso sobre o arranjo espacial de líquidos com $n=4$. [191]–[193] Estes sistemas e análogos com substituintes éter e alquil foram estudados por simulações de MD, onde foi mostrado que a organização estrutural destes sistemas não é tão bem definida quanto no caso dos imidazólios.[194] Comparativamente a outros líquidos iônicos, a representatividade das contribuições eletrostáticas para energia de interação total, por exemplo, para o líquido iônico $[N_{1114}][NTf_2]$ prevista pelo campo de força reparametrizado é de apenas aproximadamente 20% (o campo de força original descrevia contribuições somente repulsivas). O balanço “desfavorável” entre interações eletrostáticas e dispersivas para a energia de interação, além da má estruturação deste líquido (comparativamente aos líquidos imidazólicos) torna este sistema, e sistemas análogos, não triviais. Similarmente ao sistema substituído por grupos éter, este sistema não possui domínios tão organizados o que implica que um pré-pico não seja observado como no caso dos cátions imidazólios. Comparativamente ao caso dos imidazólios, onde se assume que a parte polar encontra-se no anel imidazólio, para este tipo de composto assume-se que a parte polar está em torno do átomo de nitrogênio. Para sistemas como os cátions $[N_{1114}]^+$ e $[N_{1444}]^+$, associados ao ânion $[NTf_2]^-$, espera-se que no primeiro a região em torno do átomo de nitrogênio esteja mais acessível ao cátion do que no caso do cátion $[N_{1444}]^+$, devido ao impedimento estérico. Na Figura 5.2 são mostrados $I(Q)$

e $S_x(Q)$ (obtido por simulação, ponderado para comparar com raios-X) para os líquidos $[N_{1114}][NTf_2]$ (em preto) e $[N_{1444}][NTf_2]$ (em vermelho).

Figura 5.2: Comparação entre $I(Q)$ experimental (painel superior) e $S_x(Q)$ para os líquidos iônicos $[N_{1114}][NTf_2]$ (em preto) e $[N_{1444}][NTf_2]$ (em vermelho). As linhas verticais cheias e pontilhadas marcam a posição aproximada dos picos de alternância de carga e do pico principal respectivamente. Apesar do erro na densidade que causa a falta de concordância entre picos calculados e experimentais, a tendência observada experimentalmente é reproduzida pela simulação.

Para este tipo de sistema são observados dois picos em $Q \sim 1.1$ e $0.8 \text{ \AA}^{-1}$ associados ao pico principal e alternância de carga, sendo este último não observado no caso da Figura 5.1. Como pode ser observado, existe um deslocamento do pico principal para maiores vetores de onda (menores distâncias) indo do cátion $[N_{1114}]^+$ para o cátion $[N_{1444}]^+$ apesar deste sistema ser menos denso, [195], [196] exibindo uma tendência contrária à observada no caso dos imidazólios. O segundo pico de alternância de cargas mostra um deslocamento no sentido contrário do caso anterior, isto é para menores vetores de onda. Apesar do erro em reproduzir a posição dos picos obtidos experimentalmente (devido ao campo de força obtido), observa-se que a tendência dos deslocamentos é reproduzida.

Estes deslocamentos em sentidos opostos sugerem que o empacotamento para cada tipo de cátion amônio é distinto. Esta ideia é reforçada pela Figura 5.3, onde é possível observar que a $g(R)$ do cátion $[N_{1114}]^+$ é mais similar a de um cátion imidazólio do que a do cátion $[N_{1444}]^+$, para um mesmo ânion, no caso, $[NTf_2]^-$. Como sugerido pelo campo de força e pela própria estrutura dos íons, é esperado que o ânion consiga se aproximar com maior facilidade da região mais carregada do cátion, para os íons $[N_{1114}]^+$ e $[C_4C_1Im]^+$, enquanto para o cátion $[N_{1444}]^+$ as cadeias butil ao redor do átomo de nitrogênio impediriam a aproximação do ânion.

Figura 5.3: Comparação entre $g(R)$ entre cátion e ânion, obtida por MD, para líquidos iônicos baseados no ânion $[NTf_2]^-$ e cátions $[C_4C_1Im]^+$ (em azul), $[N_{1114}]^+$ (em preto) e $[N_{1444}]^+$ (em vermelho). Nota-se que a presença de *ca.* 2 Å para os cátions baseados em amônio, ausente no caso do cátion imidazólio. R_m marca a posição do pico principal em torno de 5 Å.

Na Figura 5.4, a dependência da orientação do ânion com a distância é ilustrada para os cátions $[N_{1114}]^+$ e $[N_{1444}]^+$ (painéis superiores ao centro e a direita) associado aos ânions $[NTf_2]^-$ e para o cátion $[C_4C_1Im]^+$ associado a ânions $[NO_3]^-$ e $[NTf_2]^-$ (painéis inferiores ao centro e a direita).

Figura 5.4: Comparação entre as funções de distribuição combinada de distribuição radial de pares, $g(R)$, e de distribuição angular, θ , mostrados esquematicamente a esquerda. Painéis superiores indicam as funções de distribuição combinada entre ânions $[\text{NTf}_2]^-$ e cátions $[\text{N}_{1114}]^+$ (painel central) e $[\text{N}_{1444}]^+$ (painel da direita). Painéis inferiores indicam as funções de distribuição combinada entre cátion $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+$ e o ânion $[\text{NO}_3]^-$ (painel central) e $[\text{NTf}_2]^-$ (painel da direita).

Esta função de distribuição combinada entre ângulo de orientação (θ) e distância (R) ilustra o efeito das cadeias butil extra no cátion $[\text{N}_{1444}]^+$. As regiões ao redor do átomo de nitrogênio no caso do cátion $[\text{N}_{1114}]^+$ são menos bem definidas, isto é, mostram alta ocorrência de ânions ao longo de todo o intervalo de θ similarmente ao caso dos cátions imidazólios (painéis inferiores). Para o caso dos cátions $[\text{N}_{1444}]^+$, as regiões ao redor do átomo de nitrogênio são mais restritas devido às cadeias butil, o que implica em menores ocorrências em ângulos mais localizados devido ao impedimento estérico.[147]

Nota-se da Figura 5.3 que tanto para o caso dos cátions amônio quanto para o cátion imidazólio existe um pico (ou um ombro no último caso) antes de R_m , o que sugere a formação de estruturas mesoscópicas, similares aquelas que dão origem ao pré-pico. Entretanto, no caso dos cátions amônio, na Figura 5.2, não é observado pré-pico nem no dado experimental nem no dado simulado.[147] Similarmente, no caso do cátion imidazólio, não é observado pré-pico.[197], [198] Enquanto a presença ou ausência destes picos é atribuída principalmente ao ânion e não à estrutura do cátion,[199] a presença ou ausência de pré-picos pode ser racionalizada pelas contribuições parciais ao $S(Q)$, por exemplo, utilizando os formalismo de Bhatia-Thornton[200], [201] ou de Faber-Ziman[7], [202].

Um caso onde este procedimento de decomposição pode ser aplicado para a melhor compreensão da observação, ou não, do pré-pico é nos líquidos iônicos baseados no ânion $[N(CN)_2]^-$ e cátions $[BzC_1Im]^+$ e do líquido análogo $[C_7C_1Im]^+$. A analogia estabelecida por estes cátions é devido a ambos conterem o mesmo número de átomos de carbono na cadeia lateral alquil, mas a razão estrutural nos dois casos é diferente, no primeiro caso um substituinte aromático (um grupo benzil) e no segundo uma cadeia alquil alifática. O líquido iônico $[BzC_1Im][N(CN)_2]$ foi estudado experimentalmente e por simulação MD. Na Figura 5.5 são mostrados $I(Q)$ (painel superior) e $S_X(Q)$ (painel inferior). Conforme indicado pelas linhas verticais pontilhadas, existe boa concordância entre a posição dos picos obtidos experimentalmente e pela simulação em temperatura e pressões ambientes (298 K e 0.1 MPa).

Figura 5.5: Comparação entre o $I(Q)$ (painel superior) e $S_x(Q)$ (painel inferior) para o líquido iônico $[\text{BzC}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$.

Além da boa concordância entre a posição dos picos em $S_x(Q)$ e $I(Q)$, o campo de força utilizado para o líquido iônico $[\text{BzC}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ também reproduziu satisfatoriamente a densidade do sistema (1.15 e 1.154 g cm⁻³ para as densidades experimental e simulada, respectivamente).[18], [144]

Na Figura 5.6 são mostradas $S(Q)$ e $S_x(Q)$, os fatores de estrutura estático não ponderado e ponderado pelo fator de forma atômico para os líquidos $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (em preto) e $[\text{BzC}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (em vermelho). Estas funções foram obtidas na temperatura de 350 K e pressão de 0.1 MPa. Enquanto existe boa coincidência entre os picos principal e de alternância de carga para o fator de estrutura ponderado por raios-X, no fator não ponderado o pico principal para o sistema com substituinte benzil aparece em vetores de onda mais altos que no caso do substituinte alquil, novamente, seguindo a tendência com a densidade como no caso da Figura 5.1.

Figura 5.6: Fator de estrutura estático não pesado (painel superior) e pesado pelo fator de estrutura de raios-X (painel inferior) ($S(Q)$ e $S_X(Q)$, respectivamente) para os sistemas estudados: linhas pretas para $[\text{BzC}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ e vermelhas para $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$.

Ressalta-se que a densidade obtida para o líquido iônico $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}]^+$ é menor que $[\text{BzC}_1\text{Im}]^+$ como observado para sistemas análogos com outros ânions.[203] Em ambos os casos, não é observado pré-pico claramente, apesar de que é esperado no caso de $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. A ausência do pré-pico pode ser justificada pela decomposição de $S_X(Q)$ nas suas contribuições parciais. Uma das grandes vantagens da simulação MD é que esta decomposição pode ser feita em grupos com grande simplicidade, ao contrário de experimentalmente, onde a decomposição da contribuição de diferentes grupos somente pode ser feita através de substituição isotópica seletiva de grupos devido a diferentes seções de choque dos diferentes isótopos (no caso de difração de nêutrons).[204]

No painel da direita da Figura 5.7 são mostradas diferentes contribuições parciais para $S_X(Q)$. As correlações que envolvem o substituinte, R, e as partes polares, R-A e R-r, mostram anti-picos para o líquido $[\text{BzC}_1\text{Im}]^+$ (em preto) o que justifica o fato de não ser observado pré-pico em $S_X(Q)$. No caso do líquido $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (em vermelho), há

picos pouco intensos (R-r) e anti-picos (R-A), o que justifica um pré-pico de baixa intensidade ser observado na Figura 5.6 (painel inferior). Outra diferença entre os dois sistemas é observado no fator parcial entre grupos R-R, pois no caso do cátion benzil existe a formação de um domínio mais bem definido do que no caso da cadeia alifática.

Figura 5.7: Painéis da esquerda, contribuições parciais para o fator de estrutura estático pesado por raios-X, $S_x(Q)$, para $[\text{BzC}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (linhas pretas) e $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (linhas vermelhas). Do painel superior para o inferior e como definidos nos painéis da direita: correlações substituinte-substituinte (ou benzil-benzil ou alquil-alquil) (R-R), ânion-ânion (A-A), anel-anel (r-r), correlações anel-ânion (r-A) e substituinte-ânion (R-A) e substituinte-anel (R-r).

As correlações entre as partes polares r-r, A-A e r-A são similares para ambos sistemas $[\text{BzC}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ e $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. Isto sugere que a organização de domínios polares nos dois sistemas independe do substituinte. Esta observação é reforçada pelas funções de distribuição espaciais, SDF, mostradas na Figura 5.8.

Figura 5.8: Funções de distribuição espacial (SDFs) (para valores de isoprobabilidade a 7 nm^{-3}) para o ânion ao redor do cátion $[\text{BzC}_1\text{Im}]^+$ (a esquerda) e $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}]^+$ (a direita).

Para uma mesma isoprobabilidade, a organização dos ânions ao redor do cátion é similar, acima e abaixo do plano do anel imidazólio e em torno dos hidrogênios. Esta organização dos ânions ao redor do cátion, também é análoga àquela inferida pelas funções de distribuição combinadas da Figuras 5.4, observadas as diferenças nas estruturas dos ânions.

Essas diferenças entre os balanços de energia e estrutura influenciam no comportamento de fases destes sistemas. Foi argumentado que o maior impedimento estérico no caso do líquido iônico $[\text{N}_{1444}][\text{NTf}_2]$ comparativamente ao líquido iônico $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ justificava os diferentes comportamentos de fase em altas pressões e baixas temperaturas, especificamente a observação de cristalização sob resfriamento do último e somente a cristalização a frio (ou desvitrificação) no caso do primeiro.[205] No caso dos sistemas $[\text{BzC}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$, a presença de heterogeneidades estruturais, motivadas pelo grupo benzil, e a sua reorganização, foi atribuída como a razão de ser observada uma transição de fase em torno de 255 K, um tipo de transição polimorfica.[18] Na seção 5.2, serão mostrados o impacto destas modificações na dinâmica coletiva destes líquidos.

5.1.1 Efeito da inclusão de Li^+ em líquidos baseados no ânion $[\text{NTf}_2]^-$

No caso dos líquidos iônicos baseados no ânion $[\text{NTf}_2]^-$, a mudança entre íons imidazólios ou amônios não influencia na conformação que este ânion pode adotar, sendo que um equilíbrio entre as formas cisóide e transóide (conforme quadro a direita da Figura 5.9) é estabelecido, com a última sendo favorecida (tipicamente 55%). Esse quadro é alterado quando existe a adição de íons Li^+ . Na presença de íons Li^+ , o ânion $[\text{NTf}_2]^-$ acaba agindo como um agente quelante, favorecendo a forma cisóide, sendo possível monitorar este equilíbrio via espectroscopia Raman devido às diferentes frequências vibracionais atribuídas a um ou outro conformero. Isto é ilustrado na Figura 5.9 para o modo em 740 cm^{-1} do ânion $[\text{NTf}_2]^-$ associado ao cátion $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+$ (linha preta) e em diferentes soluções com $\text{Li}[\text{NTf}_2]$, com as frações molares deste sal (x_{Li}) variando de 0.1 até 0.44. É também mostrado este mesmo modo para o sal de Li^+ (linha rosa), $x_{\text{Li}}=1$. Esses efeitos na banda em 740 cm^{-1} também são acompanhados por outras modificações no espectro, especificamente, na chamada região de *fingerprint* do ânion entre $140\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ que podem ser analisados diretamente por espectroscopia Raman.[33], [36], [213]–[215], [38], [206]–[212]

Uma das propriedades interessantes que pode ser observada na Figura 5.9 é a presença de um ponto pseudo-isosbético. Esta observação é comum em situações onde uma determinada molécula ou grupo funcional possui absorções características em frequências distintas para suas formas livre e complexada,[216] como no caso do ânion $[\text{NTf}_2]^-$ associado às suas formas cisóide e transóide. [206], [207], [217], [218]

Figura 5.9: Efeito da concentração de Li^+ na banda do ânion $[\text{NTf}_2]^-$ em *ca.* 740 cm^{-1} . Dados obtidos experimentalmente por espectroscopia Raman.

A adição de Li^+ a líquidos iônicos, além de favorecer a conformação cisóide frente à transóide, também modifica a estrutura do líquido. Os primeiros experimentos que verificaram os efeitos da inclusão de Li^+ na estrutura do líquido foram realizados nos líquidos iônicos baseados no ânion $[\text{NTf}_2]^-$ com os cátions 1-etil-3-metilimidazólio e o N-metil-N,N-propilpirrolidínio.[219] Foi demonstrado que não existia grande influência para transferências de momentum maiores $Q > 2.5 \text{ \AA}^{-1}$, isto é, região de curtas distâncias, mas na região de Q correspondente ao pico principal e o pico de alternância de carga (isto é, em torno de $0.9 \text{ \AA}^{-1}$) existia uma diminuição acentuada da intensidade e um alargamento dos picos, condizente com a diminuição do ordenamento de carga do sistema.[219] Na Figura 5.10 a maioria destes efeitos é observado. Enquanto o pico de alternância de carga não pode ser observado no fator de estrutura estático não ponderado pelo fator de forma atômico, no detalhe da Figura 5.10 é possível observar o efeito da adição de Li^+ sobre a estrutura do líquido.

Figura 5.10: $S(Q)$ não pesado pelo fator de forma atômico para o líquido $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ e suas misturas com $\text{Li}[\text{NTf}_2]$. Detalhe do gráfico mostra $S_X(Q)$, o fator de estrutura pesado pelo fator de forma atômico, ilustrando o efeito da adição de Li^+ sobre o pico de alternância de cargas e o pico principal. Dados obtidos por simulação de MD.

Em ambos os fatores de estrutura estático pode ser observada a diminuição da intensidade do pico principal. Enquanto que no caso do líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ o pré-pico não é tão intenso, em líquidos do mesmo ânion e cátions de substituinte de cadeia alquil maiores se observa que o pré-pico é insensível à adição de Li^+ até que se atinja o ponto de saturação ($x \sim 0.4$). Esta perda na estruturação do líquido devido à inclusão de íons pode ser explorada utilizando as $g(R)$ separada em suas contribuições, mostradas na Figura 5.11.

Figura 5.11: Efeito da concentração de Li^+ sobre a função de distribuição radial de pares parciais: (a) cátion imidazólio-ânion (C-A); (b) Li^+ -ânion (Li-A); (c) Li^+ -cátion imidazólio (Li-C) e, (d) a função radial de distribuição de cargas, definida na Equação 5.1. Dados obtidas por simulação de MD.

No quadro (a) da Figura 5.11 são mostradas as contribuições para as funções parciais entre cátion e ânion, $g_{C-A}(R)$, a qual indica que aumento da concentração de Li^+ implica diminuição da intensidade dos picos correspondentes à primeira e à segunda camada de solvatação. Este resultado é condizente com a interação entre cátion e ânion sendo menos favorável em relação à interação Li^+ -ânion. No quadro (b) da Figura 5.11 a mesma tendência é observada para a $g(R)$ entre Li^+ e o ânion $[\text{NTf}_2]^-$ ($g_{Li-A}(R)$) com a diminuição da intensidade do primeiro e segundo picos. No quadro (c) a situação é análoga, mostrando que existe um aumento da distância entre íons Li^+ e o cátion, evidenciada pela $g(R)$, Li^+ e cátion

($g_{Li-C}(R)$). No quadro (d) é mostrada a função de distribuição radial de cargas, $g_{zz}(R)$, definida pela Equação 5.1:[29]

$$g_{zz}(R) = \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N q_i q_j g_{ij}(R) \quad (5.1).$$

Para esta função é possível observar que os picos na $g_{Li-C}(R)$ dominam a região de $R < 7 \text{ \AA}$ para os sistemas com Li^+ . Na região entre $7 < R < 15 \text{ \AA}$ pode-se observar que com o aumento da concentração de Li^+ existe um deslocamento de quase $2 \text{ \AA}$ para menores valores de R da segunda camada de coordenação (contração da segunda camada), seguida de um deslocamento para maiores R com o aumento da concentração (expansão da segunda camada). Este comportamento de contração da primeira camada e expansão da segunda é condizente com o comportamento observado para os picos principais e de alternância de carga em $S(Q)$ e $S_X(Q)$.

Com a adição de íons Li^+ é observado, além dos efeitos já mencionados, o aumento da densidade do sistema.[36], [220] A densidade obtida para o líquido puro é 1.50 gcm^{-3} chegando até 1.77 gcm^{-3} para o sistema com $x=0.4$. Como pode ser inferido das $g(R)$ da Figura 5.11, apesar da interação entre Li^+ e $[NTf_2]^-$ ser preferida, o aumento da concentração de Li^+ além de uma determinada concentração muda a forma pela qual estes íons interagem entre si. Na Figura 5.12 é mostrada a distribuição de diedros descrito pelos átomos C-S-S-C do ânion. Além das estruturas do ânion livre (*ca.* 170°) e do ânion “complexado” (*ca.* 30°), uma terceira população de ânions surge em torno de 131° .

Figura 5.12: Ocorrência das diferentes conformações do ânion $[\text{NTf}_2]^-$ baseadas no ângulo diedro C-S-S-C para o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ com diferentes frações molares de Li^+ obtidas por simulação de MD.

A hipótese de uma terceira população de ânions contradiz a ideia sugerida pelo ponto pseudo-isobástico da Figura 5.9, apesar deste modelo ter sido sugerido por Pitawala e colaboradores.[209], [221] Além disso, como demonstrando por Lassegues e colaboradores utilizando espectroscopia Raman, [206], [210] e como pode ser inferido pelas $g_{\text{Li-A}}(R)$ (quadro (b) Figura 5.10), o número de coordenação médio para o sistema com Li^+ é aproximadamente 2, diminuindo com o aumento da fração molar (de 2.65 para 1.95, para $x=0.1$ e $x=0.4$, respectivamente). Alternativamente, em altas concentrações, foi proposta a presença de estruturas contendo “n” íons lítio para “2n” ânions, $(\text{Li}_n[\text{NTf}_2]_{2n})^{(n)-}$ enquanto em baixas concentrações, só seriam observadas estruturas do tipo $(\text{Li}[\text{NTf}_2]_2)^-$.

Nas próximas seções discutiremos o impacto dessas mudanças da estrutura dos ânions e inclusão dos íons Li^+ na dinâmica coletiva e nos espectros Raman de baixa frequência.

5.2 Dinâmica coletiva de líquidos iônicos

Nesta seção serão discutidas as características da dinâmica coletiva de líquidos iônicos via os espectros das funções de autocorrelação de massa longitudinal e transversal, $C^{LA}(Q, \omega)$ e $C^{TA}(Q, \omega)$. Primeiramente, será explorado o quão adequado para o estudo deste tipo de propriedade é o uso de campos de força de carga fixa versus campos de força polarizáveis, comparando-se simulações para o líquido iônico bis(fluorosulfonil)imideto de 1-etil-3-metilimidazólio, $[C_2C_1Im][FSI]$ e dados experimentais reportados por Fujii e colaboradores.[222] Após, será discutida qual a influência das diferentes combinações de cátions e ânions sobre $C^{LA}(Q, \omega)$ e $C^{TA}(Q, \omega)$ explorando dados obtidos por simulação MD e dados experimentais de espectroscopia de espalhamento inelástico de raios-X, IXS. Finalmente, será abordado o efeito da inclusão de Li^+ no líquido iônico bis(trifluormetanosulfonil)imideto de 1- butil-3-metilimidazólio, $[C_4C_1Im][NTf_2]$, e quais as contribuições das simulações das curvas de $C^{LA}(Q, \omega)$ e $C^{TA}(Q, \omega)$ para a compreensão dos espectros Raman de baixa frequência.

5.2.1 Efeitos de polarização na simulação da dinâmica coletiva

Baseado no campo de força polarizável discutido na seção anterior e no campo de força CL&P modificado (seções 4.1.3 e 4.2.1), foram feitas simulações para o sistema $[C_2C_1Im][FSI]$ polarizável e não polarizável para que se verificasse o efeito deste termo em $C^{LA}(Q, \omega)$ e $C^{TA}(Q, \omega)$. Existe um efeito da densidade do sistema sobre a dispersão dos modos acústicos (como discutido no capítulo 6), então, o modelo polarizável foi simulado na mesma densidade do modelo não-polarizável. Na Figura 5.14 são mostrados os espectros de modos acústicos longitudinais para $Q \sim 0.14 \text{ \AA}^{-1}$. O tempo de relaxação estrutural do sistema

polarizável é menor como pode ser inferido pelo alargamento da banda e também devido à relação entre $(C^{LA}(Q, \omega=0))^{-1}$ e a viscosidade generalizada.

Figura 5.14: Comparação entre os espectros das funções de autocorrelação de massa longitudinal para $Q \sim 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ para um modelo não-polarizável (quadro da esquerda) e polarizável (quadro da direita). Os símbolos mostram os valores de $C^{LA}(Q, \omega)$ obtidos a partir da simulação e a linha vermelha mostra o ajuste feito utilizando o formalismo de função memória.

Para melhor quantificar este comportamento a análise destes espectros foi feita segundo o formalismo de função memória, $M(Q, t)$, considerada até primeira ordem. Foi utilizada para $M(Q, t)$ um modelo viscoelástico modificado, assumindo dois tempos de relaxação:

$$M(Q, t) = \Delta \left((\epsilon) \exp \left(-\frac{t}{\tau_1(Q)} \right) + (1 - \epsilon) \exp \left(-\frac{t}{\tau_2(Q)} \right) \right), \quad (5.2)$$

sendo ϵ um fator de peso entre os mecanismos de relaxação de tempos característicos τ_1 e τ_2 , sendo $\tau_1 < \tau_2$. No caso do modelo não polarizável, para este valor de Q e, como é comum na maioria dos casos para valores de Q pequenos, $\epsilon=0$. No caso do modelo polarizável, ambos

τ_1 e τ_2 são menores que o tempo de relaxação do modelo não polarizável, especificamente, $\tau_1=0.16$ ps e $\tau_2=2.84$ ps, enquanto $\tau_2=5.15$ ps para o modelo não polarizável.

Para este valor de Q o modelo não polarizável resulta em um pico em $S(Q, \omega)$ da ordem de 17 cm^{-1} (2.19 meV) e no caso do modelo polarizável obtém-se um pico em torno de 15 cm^{-1} (1.86 meV) enquanto o resultado reportado por Fujii e colaboradores, [222] para este líquido nestas mesmas condições foi de 13.15 cm^{-1} (1.63 meV). Na Figura 5.15 são mostradas as curvas de dispersão de modos acústicos longitudinais e transversais, considerando os modelos não-polarizável (símbolos cheios) e polarizável (símbolos vazios) e a posição de picos experimentais reportados convertidos para $C^{LA}(Q, \omega)$.

Figura 5.15: Curvas de dispersão de modos acústicos longitudinais e transversais (LA e TA) considerando modelo não-polarizável (símbolos cheios) e polarizados (símbolos vazios). Os quadrados azuis mostram os dados obtidos da literatura.[222]

As linhas na Figura 5.15 consideram um ajuste típico para a dispersão de modos acústicos para valores de Q pequeno para os modos acústicos, $\omega=cQ$. Da inclinação destas curvas podem ser obtidos os valores da velocidade do som longitudinal e transversal em frequência infinita, c_{∞}^{LA} e c_{∞}^{TA} . O valor reportado na literatura para a velocidade do som

aparente (c_s , obtido da curva de dispersão das posições de pico de $S(Q, \omega)$) para este líquido é de aproximadamente 1950 m s^{-1} . O valor real de c_∞^{LA} pode ser obtido da curva de dispersão obtida pela função de autocorrelação de corrente de massa ou considerando o valor do quarto momento de $S(Q, \omega)$ (conforme a seção 3.2). Alternativamente é possível converter-se as posições de pico de $S(Q, \omega)$ e $C^{LA}(Q, \omega)$, considerando-se a Equação 3.10. Desta forma, o valor real de c_∞^{LA} obtido experimentalmente é de 2080 m s^{-1} . [222] Os valores obtidos por simulação de MD para o modelo não-polarizável são de 2150 m s^{-1} e polarizável 2163 m s^{-1} , ambos modelos mostrando concordância razoável.

Com exceção dos ramos ópticos (que não foram reportados experimentalmente e não serão discutidos nesta seção) para este tipo de sistema, observa-se que a melhoria obtida com a inclusão da polarizabilidade do modelo para a descrição das curvas de dispersão é quase imperceptível. A análise dos ramos ópticos por si só é complicada devido ao acoplamento destes modos com as correntes de massa em sais fundidos e ao fato dos espectros das funções de autocorrelação de corrente de carga mostrarem diversos ramos.[29], [223] É sabido de resultados na literatura acerca da inclusão de polarização em simulações de líquidos iônicos, e como pode ser inferido do próprio formalismo utilizado para a análise dos espectros, que a inclusão de polarização melhora a descrição de propriedades dinâmicas do sistema, como pode ser notado da diminuição do tempo de relaxação estrutural obtido da análise viscoelástica.

Entretanto, ressalta-se a concordância dos valores c_∞^{LA} e c_∞^{TA} entre os dois modelos. Simulações com o modelo de Drude são mais lentas por um fator de no mínimo cinco vezes quando comparadas com simulações com cargas fixas, principalmente devido ao aumento do número de partículas.[134] Além disso, para o caso da simulação com modelo de carga fixa, foi observada concordância qualitativa entre os dados simulados e os reportados,[222] sendo possível capturar tendências reportadas experimentalmente para diferentes

sistemas.[74] Apesar de estratégias que incluem polarização chegarem a resultados quantitativamente melhores,[140], [224] a capacidade dos campos de força de carga fixa reproduzirem a estrutura (como mencionado na seção 5.1) e reproduzirem qualitativamente aspectos da dinâmica coletiva destes sistemas, aliado ao menor custo computacional, esta última estratégia será preferida neste trabalho.

5.2.2 Explorando a dinâmica coletiva de líquidos iônicos

Como mostrado acima, campos de força de carga fixa podem reproduzir dados de IXS e são adequados para o estudo das propriedades coletivas destes sistemas. Na Tabela 5.1 são resumidas as velocidades do som de alta frequência, c_{∞}^{LA} , velocidade do som transversal, c_{∞}^{TA} , e a viscosidade e condutividade transversais reduzidas, η_s^* e σ_s^* , para um conjunto de sistemas estudados a 300 K e densidade equivalente a 0.1 MPa.

Tabela 5.1: Velocidades do som de alta frequência, c_{∞}^{LA} , velocidade do som transversal, c_{∞}^{TA} , viscosidade e condutividade transversais reduzidas, η_s^* e σ_s^* , para sistemas diferentes.

Sistema	$c_{\infty}^{LA}(\text{kms}^{-1})$	$c_{\infty}^{TA}(\text{kms}^{-1})$	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$\eta_s^*(\text{\AA s})$	$\sigma_s^*(\text{A/\AA})$
[C ₂ C ₁ Im][FSI]	2.15	1.53	1.48	1.71	5.40
[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]	2.25	1.63	1.59	0.83	1.90
[C ₄ C ₁ Im][NTf ₂]	2.40	1.49	1.51	1.80	2.60
[C ₄ C ₁ Im][BF ₄]	2.67	1.06	1.13	2.49	3.41
[C ₈ C ₁ Im][BF ₄]	2.66	1.33	1.09	3.42	5.00
(Li[NTf ₂]) _{0.4} /([C ₄ C ₁ Im][NTf ₂]) _{0.6}	4.46	1.39	2.07	3.31	4.52

A viscosidade e a condutividade podem ser extraídas das funções de autocorrelação de massa (ou de carga), a partir das representações generalizadas destas quantidades, isto é,

dependentes da quantidade de momentum Q , [29], [54] sendo os coeficientes de transportes associados obtidos extrapolando-se estas quantidades para o limite de $Q \rightarrow 0$. [29], [54] Considerando o espectro das correntes transversais, é possível que seja definida esta viscosidade generalizada $\eta_s(Q, \omega=0) = \eta_s(Q)$, cujo comportamento no limite $Q \rightarrow 0$, isto é, no limite hidrodinâmico onde $(Q, \omega) \rightarrow 0$, resulta na viscosidade “*shear*” ou de cisalhamento do sistema. Este valor $\eta_s(Q)$ relaciona-se ao espectro da função de autocorrelação de corrente de massa transversal: [29], [225]

$$\eta_s \propto \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{1}{Q^2} (C^{TA}(Q, \omega = 0)), \quad (5.3a)$$

e analogamente no caso da função de autocorrelação de corrente de carga: [29]

$$\sigma_s \propto \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{1}{Q^2} (C^{TO}(Q, \omega = 0)), \quad (5.3b)$$

sendo o fator de proporcionalidade $\beta \pi \rho_n m^2$ no caso da viscosidade e $\beta \rho_n e^2$ no caso da condutividade, onde $\beta = (k_B T)^{-1}$, m a massa molar, e a carga fundamental do elétron, ρ_n a densidade numérica do sistema. Os valores obtidos para alguns sistemas são mostrados na Figura 5.16 e os valores obtidos deste ajustes são representados como $\sigma_s^* = \sigma_s / \beta \rho_n e^2$ e $\eta_s^* = \eta_s / \beta \rho_n m^2$. [54], [194]

Figura 5.16: Viscosidade generalizada transversal ($\eta_s(Q, \omega=0)$, símbolos cheios, eixo da esquerda) e condutividade generalizada transversal ($\sigma_s(Q, \omega=0)$, símbolos vazios, direita) versus momentum, Q para os sistemas $[C_4C_1Im][BF_4]$ (preto), $[C_2C_1Im][NTf_2]$ (vermelho) e $(Li[NTf_2])_{0.4}/([C_4C_1Im][NTf_2])_{0.6}$ (azul). As linhas cheias mostram um ajuste da forma $Q^2\eta_s(Q) = (\eta_s/\rho)Q^2(1+aQ^2)^{-1}$ onde a e η_s são parâmetros a serem ajustados.[54]

O comportamento no limite $Q \rightarrow 0$ pode ser estimado levando-se em conta resultado obtido com um modelo de esferas rígidas dado pela expressão $Q^2\eta_s(Q) = (\eta_s/\rho)Q^2(1+aQ^2)^{-1}$ onde a é um parâmetro a ser ajustado.[54] Pode ser observado que algumas tendências experimentais são capturadas pelas simulações, por exemplo: aumento da viscosidade e densidades com a inclusão de íons Li^+ [36] e o aumento da viscosidade com aumento da cadeia alquil.[226], [227]. Entretanto, ressalta-se, assim como discutido na seção 5.2.1, que estes coeficientes são superestimados quando comparados aos valores experimentais reais, sendo que a concordância observada apenas qualitativa em muitos dos casos.[123], [228]

Os espectros das funções de autocorrelação de massa e de carga, além de permitirem uma conexão entre graus de liberdade rápidos e lentos, também permitem explorar a densidades de estados vibracionais da amostra.[61] A densidade de estados vibracionais, $g(\omega)$ pode ser calculada como a transformada de Fourier da função de autocorrelação de

velocidade, $C_v(t)$. [29] Na Figura 5.17, é mostrada esta função no domínio do tempo normalizada pelo seu valor em $t=0$ para o líquido iônico $[C_4C_1Im][NTf_2]$ (em preto), e para as contribuições parciais de cátion (vermelho) e do ânion (em azul).

Figura 5.17: (Painel superior) função de autocorrelação de velocidade, $C_v(t)$ no domínio do tempo para o líquido iônico $[C_4C_1Im][NTf_2]$ (em preto) e as contribuições parciais de cátion e ânion (em vermelho e azul, respectivamente). (Painel inferior) espectro da função de autocorrelação de velocidade, $g(\omega)$ para o mesmo líquido (preto) e as contribuições parciais de cátion e ânion (em vermelho e azul, respectivamente). As linhas magenta e verde mostram os espectros das funções de autocorrelação de massa e carga, $C^{LA}(Q, \omega)$ e $C^{LO}(Q, \omega)$ para o mesmo líquido, para $Q=1.63\text{\AA}^{-1}$.

Na parte inferior da Figura 5.17 são mostrados além dos espectros das funções de autocorrelação de velocidade, os espectros das funções de autocorrelação de corrente de massa e carga para uma quantidade de momentum “grande”, onde Q é maior que a posição do pico principal, conforme a Figura 5.10. Como pode ser observado, para valores de Q grandes (ou distâncias muito pequenas) picos observados na densidade de estados

vibracionais coincidem com picos nas funções $C^{LA}(Q,\omega)$ e $C^{LO}(Q,\omega)$, o que pode ser prontamente compreendido da definição destas funções mostradas nas Equações 3.9. Quanto maior Q , menor a região do espaço sondada e, portanto, menor a contribuição de termos cruzados, isto é, entre partículas diferentes, o que faz com que $C^{LA}(Q,\omega)$ e $C^{LO}(Q,\omega)$ se tornem quantidades similares à espectros da densidade de estados ponderados por carga e massa. Pode-se utilizar este fato para caracterizar diferentes modos no espectro Raman de baixa frequência dada a correlação direta entre $g(\omega)$ e a intensidade Raman como mostrado na Equação 4.17.[166]

Na Figura 5.18, no painel da esquerda, é mostrado o espectro Raman experimental, na representação de susceptibilidade, $\omega\chi''(\omega)$, para o líquido iônico $[C_4C_1Im][NTf_2]$ (símbolos pretos) e $g(\omega)$ total obtida por MD. Especialmente para fases amorfas em baixas temperaturas, foi observada boa concordância entre o espectro Raman e $g(\omega)$. [50], [229] No quadro da direita mostramos a curva de dispersão de modos acústicos (preto para modos longitudinais e vermelhos para modos transversos) e ópticos (em azul), obtidos por MD. Neste caso, ao contrário do discutido anteriormente e do que será feito em outros casos, não foi adotado o formalismo de função memória para a análise dos espectros. Os espectros de $C^{LA}(Q,\omega)$, $C^{TA}(Q,\omega)$ e $C^{LO}(Q,\omega)$, foram analisados utilizando-se uma soma de lorentzianas,[230] e os símbolos mostrados são picos observados, ω_p , até uma frequência de corte da ordem de 200 cm^{-1} , isto é, dentro do que seria considerado o espectro Raman de baixa frequência.

Figura 5.18: (painel da esquerda) representação de susceptibilidade do Raman experimental, $\omega\chi''(\omega)$ (símbolos pretos) e $g(\omega)$ total obtida por MD (linha preta) para o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$. (Painel da direita) curvas de dispersão de modos ópticos (símbolos vazios azuis) e acústicos (símbolos vazios pretos para longitudinais e vermelhos para transversais) obtidos por simulação MD. As linhas cheias no quadro da direita mostram um ajuste assumindo a dispersão acústica em um sólido harmônico.

Ressalta-se que no caso de sais fundidos onde a massa do cátion e do ânion, além dos seus raios iônicos, são similares, é possível que se desacople completamente graus de liberdade associados a flutuação de carga e graus de liberdade associados a flutuação de massa.[29] No caso de líquidos iônicos como os estudados neste trabalho, isto não será possível, logo os espectros de carga e de massa não terão contribuições somente de flutuações de carga ou de massa sendo que estas correntes estarão fortemente acopladas. Este acoplamento dificulta a descrição dos espectros de carga, utilizando a estratégia descrita na seção 3.2, apesar da análise dos espectros das funções de autocorrelação de massa ainda ser possível.[29] Neste contexto, serão denominados como modos ópticos, já

que não são dispersivos, isto é, cuja frequência de excitação não depende de Q , ao contrário de modos acústicos que apresentam dispersão que pode ser descrita por $\omega(Q)=c_s(Q_p/\pi)\sin(Q\pi/Q_p)$ (ou como $\omega(Q)=c_sQ$, para Q pequenos).[231] O parâmetro Q_p para o ramo longitudinal coincide com a posição do pico principal do fator de estrutura estático (ca. $1.6 \text{ \AA}^{-1}$, neste caso). Associado ao fato de serem dispersivos ou não, existe a proposta na literatura de que estes modos que apresentam dispersão linear são considerados propagativos, pelo menos em vetor de corte da ordem de $Q_p/2$ onde a frequência torna-se ω_{CO} , uma frequência de *crossover*. [232], [233] Modos não dispersivos (como os tipo ópticos) ou acústicos além de $Q_p/2$ podem ser considerados excitações localizadas.[234]

Como pode ser observado na Figura 5.18, os modos ópticos (em azul) representam ramos não dispersivos e possuem frequências médias que coincidem com algumas bandas observadas no espectro Raman de baixa frequência. No caso de cristais, modos em altas frequências ($\omega \sim 200 \text{ cm}^{-1}$), geralmente são considerados fônons internos, por exemplo, vibrações intramoleculares.[235] No caso do espectro acima, para $\omega \sim 175 \text{ cm}^{-1}$ observa-se uma coincidência entre estes modos ópticos não dispersivos e o modo de torção interna do ânion $[\text{NTf}_2]$. [13] Para $\omega \sim 125 \text{ cm}^{-1}$, se observa um segundo desses platôs de frequência ópticas coincidindo com o modo de libração do anel imidazólio, sendo este modo não caracterizado como um modo de uma coordenada normal trivial, porém, associada a um movimento de rotação impedido comum em substâncias aromáticas.[13] O terceiro platô, em cerca de $\omega \sim 65 \text{ cm}^{-1}$, coincide com um modo mencionado anteriormente na análise do espectro Raman de baixa frequência (seção 4.2).[13] Na literatura este modo é observado em diferentes compostos (iônicos e moleculares) numa faixa de $40\text{-}80 \text{ cm}^{-1}$ tanto por espectroscopia Raman de baixa frequência quanto por espectroscopia de efeito Kerr óptico.[236] Foi apontado por Shirota e colaboradores a correlação entre a frequência desta banda e o inverso da raiz quadrada da massa reduzida, $M^{-1/2}$ (média harmônica das massas

de cátion e ânion), especificamente $(\gamma/M)^{1/2}$, onde γ é a tensão superficial para solventes moleculares não-próticos. Também foi apontada uma correlação linear entre $(\gamma/\rho)^{1/2}$ para solventes moleculares, para líquidos iônicos não aromáticos e para líquidos iônicos aromáticos, obtendo-se três grupos descritos por retas de correlação distintas.[236], [237]

Dentro da teoria de fônons ópticos em cristais isotrópicos, espera-se que para um sistema com dois íons por cela unitária se observe um ramo transversal e um longitudinal acústico, sendo o ramo transversal degenerado.[238] Estes ramos acústicos mostrariam frequências que tenderiam a zero conforme Q tende a zero. Esperam-se também outros dois ramos, longitudinal e transversal (degenerado) ópticos, entretanto, de frequência de excitação finita em $Q \rightarrow 0$, sendo neste limite a frequência do ramo longitudinal será maior que a do modo transversal. A relação entre as duas frequências é estimada pela relação de Lydane-Sachs-Teller, $(\omega_{LO})^2 = (\epsilon_0/\epsilon_\infty)(\omega_{TO})^2$, sendo ϵ_∞ e ϵ_0 constantes dielétricas a frequência infinita e a baixa frequência (ou estática).[238] Originalmente esta relação foi mostrada para sólidos cristalinos, entretanto, posteriormente foi generalizada para sólidos amorfos por Chaves e Porto e por Sievers e Page.[239], [240] Baseado neste modelo, as frequências transversais e longitudinais serão dadas por:

$$\omega_{TO}^2 = \frac{4\pi e^2}{M} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} - 1 \right), \quad (5.4a)$$

e

$$\omega_{LO}^2 = \frac{4\pi e^2}{M} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} - 1 \right). \quad (5.4b)$$

Ressalta-se que os mesmos resultados podem ser obtidos considerando-se a dependência com a frequência da função dielétrica de um sal fundido.[241]–[243] Neste ponto, ressalta-se a limitação de campos de força não polarizáveis, já que nesta situação $\epsilon_\infty=1$. Isto implica

nas regras de soma associadas ao fator de estrutura estático ponderado por cargas que no limite $Q \rightarrow 0$ assume o valor $1 - (\varepsilon_\infty - 1)/\varepsilon_\infty$, com $\varepsilon_\infty > 1$ e igual à raiz quadrada do índice de refração no limite de frequências infinitas.[241]–[243]

Este modelo, além de introduzir a dependência com $M^{1/2}$ (em concordância com a primeira proposta de Shirota e colaboradores), introduz ε_∞ e ε_0 , que seriam parâmetros (macroscópicos) dependentes do sistema.[236], [237] Como pode ser verificado na literatura e como pode ser observado da Figura 4.12, a dependência do índice de refração com a amostra, em condições ambientes, é fraca e, portanto, espera-se que a dependência de ε_∞ seja igualmente fraca (dada a relação entre estes dois parâmetros).[244] Para líquidos moleculares, Papazian (experimentalmente) e Holmes (teoricamente) mostraram que existe uma correlação linear entre γ e ε_0 para líquidos moleculares dentro de um grupo restrito de amostras com ε_0 no intervalo de $1.0 < \varepsilon_0 < 3$. [245], [246] No caso de líquidos iônicos, sabe-se da literatura que valores na faixa de $8.8 < \varepsilon_0 < 15.6$ são observados para líquidos imidazólicos não-próticos e que, baseados nos dados de Singh e Kumar, existe uma correlação linear (coeficiente de correlação, R^2 , de 0.87) menor do que aquela mostrada por Papazian (R^2 de 0.97).[247] Apesar da correlação entre γ e ε_0 ser observada, o que em princípio permitiria especular-se que a tendência observada entre $(\gamma/M)^{1/2}$ e ω_{TO} (ou ω_{LO}) também deve ser válida com $(\varepsilon_0/M)^{1/2}$, entretanto, devido a dificuldade em medir ε_0 e a disponibilidade destes valores para o conjunto de amostras reportados na literatura, verificar esta hipótese diretamente torna-se difícil. Apesar disto, este modelo apresenta uma correlação direta entre esta frequência e parâmetros macroscópicos assim como proposto por Shirota.[236], [237]

A proposta de que este modo em torno de 70 cm^{-1} seja devido a fônons tipo-óptico (não dispersivos), não exclui que este possa ser de natureza intermolecular, no sentido de envolver coordenadas de cátion e de ânion. Associado a isso, existe a dificuldade inerente

em se desacoplar as contribuições de flutuações de carga e massa, devido à estrutura das espécies estudadas.[29] Se fosse possível desacoplar a influência das flutuações de carga este modo poderia ser classificado como uma oscilação de plasma. Este modo também aparenta ser universal em líquidos iônicos, sendo observado por análise das funções de autocorrelação de carga via MD por Urahata e Ribeiro e normalmente utilizado para a análise do espectro Raman de baixa frequência de sais fundidos na literatura.[13], [73], [167], [223], [237], [248]

Na Figura 5.19 são mostrados os espectros Raman de baixa frequência de várias soluções contendo $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ no líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$, normalizados pela área da banda do ânion em 740 cm^{-1} (Figura 5.9). Como discutido anteriormente, a inclusão de Li^+ altera a estrutura e o ordenamento de carga do sistema devido a sua forte interação com o ânion $[\text{NTf}_2]^-$, marcadas pelas mudanças conformacionais que implicam em deslocamentos de frequência, aparecimento de ombros em bandas associadas a este ânion, além de mudanças de estruturais, evidenciadas pelo fator de estrutura estático.

Figura 5.19: Espectro Raman de baixa frequência experimentais para diferentes soluções de $\text{Li}[\text{NTf}_2]/[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$. Os espectros foram normalizados pela da banda em 740 cm^{-1} .

Apesar de grande parte da informação contida no espectro Raman de baixa frequência estar escondida sob o espalhamento quasielástico, é justamente a variação da intensidade deste com a fração molar de $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ (x_{Li}) que nota-se de imediato na Figura 5.19. A Figura 5.20 mostra a variação da intensidade do espalhamento quasielástico com x_{Li} no eixo da esquerda e a variação da viscosidade (eixo da direita, $\log(\eta)$) com o mesmo parâmetro. Os dados de viscosidade do gráfico foram reportados por Lawler e Fayer a partir de experimentos de tempo de decaimento de fluorescência.[249] Como pode ser observado na Figura 5.20, $\log(\eta)$ e I_{qes} seguem caminhos opostos em relação a dependência com x_{Li} . Comparando-se estas quantidades diretamente (detalhe da Figura 5.20), observa-se que existe uma correlação linear entre elas. Como o espalhamento quasielástico está associado à relaxação estrutural rápida,[167] esta tendência indica que quanto maior a quantidade de Li^+ , mais impedida (ou amortecida) se torna a relaxação estrutural do sistema.

Figura 5.20: Variação da intensidade do espalhamento quase-elástico, I_{QES} , com a fração molar de $\text{Li}[\text{NTf}_2]$, x_{Li} , (eixo da esquerda) e variação do logaritmo da viscosidade (obtido da literatura) com x_{Li} (eixo da direita) ambos em $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$. O detalhe do gráfico mostra a correlação entre estas quantidades.

Conforme a teoria de Maxwell para viscoelasticidade, a viscosidade e o tempo de relaxação estrutural se relacionam pelo módulo de cisalhamento em frequência infinita (G_∞): $\eta = G_\infty \tau$. [71] Desta forma, espera-se que o comportamento observado esteja relacionado ao aumento da rigidez do sistema (associado a densidade ou à velocidade do som transversal) ou devido ao aumento do tempo de relaxação estrutural, τ . Estas misturas entre Li[NTf₂] e [C₄C₁Im][NTf₂] foram simuladas por MD, com a concentração de Li[NTf₂] variando de 0 (líquido puro) até próximo à saturação deste líquido ($x_{Li}=0.40$). Partindo-se dos dados de simulação e da análise viscoelástica das funções de autocorrelação de corrente de massa longitudinal e transversal, na Figura 5.21 são reportadas a dependência entre x_{Li} e as velocidade do som em alta frequência transversal (eixo da esquerda em preto, c_∞^{TA}) e o módulo de rigidez de cisalhamento em frequência infinita (definido na equação 3.16a, G_∞ , mostrados no eixo da direita em azul). [71] Para $x_{Li} > 0.1$, o aumento de c_∞^{TA} e da densidade (que aumenta monotonicamente com a concentração de Li[NTf₂]) não garante o aumento, também monotônico da viscosidade, como observado na Figura 5.20.

Figura 5.21: Variação das velocidades do som de alta frequência transversal, c_∞^{TA} (eixo da esquerda em preto) e o módulo de rigidez de cisalhamento, G_∞ (eixo da direita em azul), em função da concentração de Li[NTf₂], x_{Li} . As linhas cheias preta e azul servem apenas como guia para os olhos.

Esta variação não monotônica das propriedades de soluções com Li[NTf₂] foi primeiro reportada por medidas de espectroscopia de efeito Kerr ótico por Nicolau e colaboradores. [37] Por meio de uma análise dentro dos conceitos da teoria de acoplamentos

de modos (MCT), além de dependências não triviais e descontinuidades em alguns expoentes, notaram uma mudança de comportamento do sistema para $x_{Li} \sim 0.2$. [37] Partindo-se da análise das funções de autocorrelação de massa assumindo-se a função memória similar a da Equação 5.2, mas $\tau_2(Q) = \tau_2(Q \rightarrow 0) = \tau_{LA}$, ou τ_{TA} para o ramo transversal acústico, obteve-se os tempos de relaxação estrutural longitudinal (símbolos vermelhos) e transversal (símbolos pretos) mostrados no eixo da esquerda da Figura 5.22. Para τ_{LA} observa-se uma inflexão em torno de $x_{Li} \sim 0.2$, enquanto τ_{TA} aumenta até $x_{Li} \sim 0.3$. Apesar de τ_{TA} não continuar crescendo, o aumento da densidade e de c_{∞}^{TA} , que resulta no aumento de G_{∞} , garante o aumento da viscosidade, calculada pela relação de Maxwell reportada no eixo da direita (símbolos azuis), em concordância com a análise do espectro Raman de baixa frequência (Figura 5.20) e dados da literatura de viscosidade.

Figura 5.22: Variação do tempo de relaxação estrutural limite, τ_{TA} e τ_{LA} , obtido pela análise do ramo transversal e longitudinal para diferentes concentrações de Li[NTf₂], x_{Li} , eixo da esquerda em preto e vermelho respectivamente. No eixo da direita é mostrada a viscosidade, η , obtida pela relação de Maxwell, em azul. As linhas preta, azul e vermelha servem só de guia.

Em nível microscópico, esta sequência de dependências não triviais de G_∞ e c_∞^{TA} , além dos tempos de relaxação estrutural τ_{LA} e τ_{TA} , se manifestam macroscopicamente com o aumento da viscosidade seguindo o aumento do teor de Li^+ . Este comportamento pode estar relacionado com a observação da quebra do ordenamento de carga causado pela forte interação entre Li^+ e $[\text{NTf}_2]^-$. Entretanto, o excesso de íons Li^+ implica, além da diminuição do número de coordenação, o aparecimento de ânions $[\text{NTf}_2]^-$ com ângulos diedros intermediários àqueles associados aos conformeros cisóide e transóide.

Os efeitos dessas alterações estruturais e dinâmicas aparentemente não influenciam significativamente no comportamento do modo “pseudo-óptico”. A análise das funções de autocorrelação de corrente de carga (símbolos pretos) obtidos por MD e do espectro Raman de baixa frequência (símbolos vermelhos) é mostrada na Figura 5.23. Apesar da frequência deste modo, ω_P , variar significativamente com x_{Li} , em relação à frequência do sistema sem Li^+ ($\omega_P(x_{\text{Li}}) - \omega_P(0)$), as dependências não-triviais com a concentração de soluto, observadas no caso dos tempos de relaxação, velocidades do som e módulo de cisalhamento para os modos acústicos, não são observadas para este modo. Apesar das simulações conseguirem capturar a tendência da dependência deste modo com x_{Li} , como mostrado no detalhe da Figura 5.23, existe uma diferença entre as frequências obtidas por MD (em preto) e as obtidas experimentalmente (em vermelho).

Figura 5.23: Variação da frequência do modo “pseudo-óptico”, $\omega_p(x_{Li}) - \omega_p(0)$ com a fração molar de $\text{Li}[\text{NTf}_2]$, x_{Li} , como obtido por simulação de MD (em preto) e obtido da análise dos espectros Raman (em vermelho). No detalhe da Figura são mostradas as frequências obtidas experimentalmente e por MD. As linhas pontilhadas servem apenas como guias.

Os sistemas em que $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ é incluído mostram variações marcantes na região dos picos de correlação de carga e do pico principal do fator de estrutura estático (ver seção 5.1.1). Alternativamente, as correlações entre estrutura e dinâmica podem ser exploradas baseadas na mudança do pré-pico, associada à nanoestruturação do líquido iônico. Este tipo de investigação foi feita experimentalmente utilizando-se IXS e por MD para alguns sistemas, por exemplo, glicerol, *m*-toluidina, SiO_2 amorfo, que apresentam pré-picos com motivos microscópicos distintos.[76], [250], [251] Além do interesse de se investigar o efeito da nanoestruturação do sistema na modulação da intensidade do espalhamento inelástico (conforme discutido na seção 3.2), as correlações entre o pré-pico (ou “*first-sharp diffraction peak*”) e o fenômeno universal do espectro vibracional de baixa frequência de vidros, o pico de bóson, foi explorado na literatura.[252] A partir destas correlações, foi proposto que o pré-pico marca uma escala de tamanhos onde as propriedades viscoelásticas do sistema variam marcadamente.[252] Originalmente, esta ideia foi utilizada para justificar

a origem do pico de bóson como fônons fortemente espalhadores e ,posteriormente, como sendo a própria origem desta propriedade devido à interação entre a radiação e as flutuações no campo elástico.[253] Recentemente, foi demonstrado por Veldhorst e Ribeiro e por Urahata e Ribeiro que de fato as heterogeneidades estruturais presentes em líquidos iônicos levam a estas heterogeneidades viscoelásticas,[254], [255] no primeiro caso associada à dispersão dos *moduli* elásticos e no segundo caso àa presença de uma distribuição de “grupos” lentos e rápidos (associada a dinâmica difusiva do sistema).

Na Figura 5.24 são mostrados os espectros de IXS, para vetores de onda $Q=0.15$ (a), 0.45 (b), 0.75 (c) e $1.05 \text{ \AA}^{-1}$ (d), para os líquidos iônicos baseados no ânion $[\text{BF}_4]^-$ e cátions $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]^+$ (preto), $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+$ (vermelho), $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}]^+$ (azul) e $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}]^+$ (verde).

Figura 5.24: Espectros de IXS dos líquidos iônicos $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ (preto), $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ (vermelho), $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ (azul) e $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ (verde), para Q igual a 0.15 (a), 0.45 (b), 0.75 (c) e $1.05 \text{ \AA}^{-1}$ (d). Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização.

Como pode ser observado para Q grandes e para os líquidos iônicos de cadeia maior, o pico inelástico torna-se cada vez menos intenso e acaba sendo “escondido” pelo espalhamento elástico da amostra. Essa tendência é também observada quando os valores de

Q se aproximam dos valores de picos em $S(Q)$ (ou $I(Q)$). Usualmente, medidas na região de Q próximas a picos do $S(Q)$ de um líquido ou sistema amorfo são difíceis devido à própria modulação da intensidade do espalhamento elásticos (como discutido na seção 3.2) e devido ao fenômeno chamado estreitamento de De Gennes, associado ao aumento do tempo de relaxação característico de uma amostra numa região de Q na vizinhança de um pico estrutural devido a um comportamento cooperativo mais significativo.[256], [257] Na prática, isto leva ao alargamento da linha Rayleigh que dificulta a análise dos picos inelásticos.

Estratégias modernas tem sido empregadas para a análise mais precisa de espectros de IXS para que seja possível contornar este tipo de efeito que prejudica a análise do espalhamento inelástico, por exemplo, métodos baseados em inferência bayesiana. Neste trabalho, adotou-se uma estratégia baseada em ferramentas quimiométricas, empregando-a como uma técnica de filtragem espectral digital. Especificamente, utilizou-se o método quimiométrico chamado MCR-ALS (*“multivariate curve resolution with alternating least squares”*). Para este método, partiu-se de todos os espectros das amostras e os espectros dos analisadores da matriz original de espectros, $\underline{\mathbf{D}}$, neste caso de 63 x 256, que foi decomposta no produto de duas matrizes: uma com concentrações relativas $\underline{\mathbf{C}}$, neste caso de dimensão 63 x 3; uma matriz de perfis otimizados $\underline{\mathbf{S}}$ de dimensões 3 x 256. A este produto é somada uma matriz de resíduos $\underline{\mathbf{R}}$, das mesmas dimensões de $\underline{\mathbf{D}}$. Os espectros, são iguais a: $\underline{\mathbf{D}} = \underline{\mathbf{C}} \underline{\mathbf{S}}^T + \underline{\mathbf{R}}$. O número de componentes e os perfis são estimados utilizando-se o métodos de decomposição singular de valores (*“singular value decomposition”*, SVD) e SIMPLISMA (*“SIMPLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture”*), respectivamente.[258] A partir de diversas tentativas, concluiu-se que o número adequado de perfis que contribuem para a obtenção dos espectros IXS e que permitiam ser analisados, seria igual a três.

Na Figura 5.24, os espectros otimizados são mostrados no painel da esquerda. Como pode ser observado, a componente em vermelho (P3) não apresenta nenhum pico inelástico visível, sendo associada ao excesso de espalhamento inelástico. Esta conclusão é suportada pelo quadro da direita da mesma figura, onde são mostrados os coeficientes $\underline{C}(P3)$ (concentrações relativas) correspondentes ao perfil otimizado em vermelho, para cada quantidade de momentum, Q , de onde se observa a modulação deste parâmetro para cada amostra, seguindo um padrão similar àquele da Figura 5.1, onde é mostrado $I(Q)$.

Figura 5.24: (painel da esquerda) perfil espectral obtido da análise de MCR-ALS dos dados de IXS. (painel da direita) concentrações relativas do fator P3 ($\underline{C}(P3)$) por amostra e por Q sendo: $[C_2C_1Im][BF_4]$ em preto, $[C_4C_1Im][BF_4]$ em vermelho, $[C_6C_1Im][BF_4]$ em azul e, $[C_8C_1Im][BF_4]$ em verde. Nota-se que o padrão observado é similar àquele da Figura 5.1 da seção 5.1.

Partindo-se destes dados, foi possível reconstruir o sinal analítico aparte de uma componente associada a este espalhamento inelástico “excessivo”, P3. A utilidade deste passo extra na análise dos dados é ilustrado na Figura 5.25 no painel da esquerda para $[C_6C_1Im][BF_4]$ em $Q=0.35 \text{ \AA}^{-1}$, para o espectro reconstruído (em preto) e para o espectro original, em vermelho. O detalhe do quadro a esquerda da Figura 5.25 mostra que este

processo apenas retira a componente “elástica”, sendo o espectro reconstruído uma parte da área total do espectro original. O ajuste do espectro original conforme a equação 3.11 não era possível, desta forma, mostra-se no quadro da direita (como símbolos vazios) o ajuste do dado reconstruído (linha cheia) com um modelo tipo DHO para o espectro reconstruído. Ressalta-se que o espectro original seria recuperado somando-se o produto entre $\underline{C}(P3)$ e o perfil P3, que dentro do procedimento de análise proposto não são reotimizados.

Figura 5.25: (painel da esquerda) espectros de IXS tratados para amostra $[C_6C_1Im][BF_4]$ em $Q=0.35 \text{ \AA}^{-1}$ reconstruído após a análise MCR-ALS (em preto) e original (em vermelho). O detalhe da Figura mostra que a área do espectro reconstruído é uma parte da área total do espectro original. (painel da direita) ajustado conforme a equação 3.11 (símbolos vazios) para um modelo tipo DHO do espectro reconstruído (linha cheia). A linha na parte inferior mostra o resíduo da análise, deslocado verticalmente para melhor visualização. As setas indicam parte do resíduo associados a modos transversos.

O resíduo mostrado no painel inferior do quadro direito da Figura 5.25 apresenta dois mínimos simétricos (apontados por setas) em aproximadamente 2.60 meV (*ca.* 20 cm^{-1}). Hosokawa e colaboradores, observando um comportamento similar no espectro de IXS de Ga líquido: associaram estes mínimos a modos transversos (energias mais baixas que aqueles associados aos modos longitudinais).[259] A atribuição está suportada por

resultados da literatura de simulações AIMD deste metal na fase líquida.[259] Desta forma, os autores justificaram uma análise utilizando duas funções DHO para a modelagem de $S(Q,E)$, uma atribuída a modos longitudinais e outra a modos transversos acústicos. Este tipo de abordagem se popularizou posteriormente e este tipo de racional normalmente é empregado na análise de diversos sistemas líquidos.[259]–[262] Ressalta-se que este valor de cerca de 20 cm^{-1} é similar a valores observados para ω_{TA} nas curvas de dispersão acústicas das Figuras 5.15, 5.18 e 5.21. Entretanto, como foi introduzida a etapa extra de análise para um sistema não trivial, não reportado anteriormente, optou-se por adotar o modelo tradicional baseado numa única DHO. Na Figura 5.26 também restringiu-se o intervalo de análise até $Q=0.55 \text{ \AA}^{-1}$, *i.e.* na vizinhança do máximo da dispersão acústica. Dos ajustes, além da velocidade do som aparente, c_s , pode-se determinar o coeficiente de difusão aparente, D_s , por meio do ajuste do amortecimento acústico. Esses parâmetros são resumidos na Tabela 5.2.

Figura 5.26: Curvas de dispersão (painel da esquerda) e amortecimento acústico (painel da direita) para as amostras medidas experimentalmente, para cada uma das amostras medidas: $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ (preto), $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ (vermelho), $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ (azul), $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$

(verde). As linhas pontilhadas ilustram as tendências lineares (para a posição dos modos) e quadrática (para o amortecimento acústico). Dos ajustes, além da velocidade do som aparente, c_s pode-se determinar, por meio do ajuste do amortecimento acústico o coeficiente de difusão aparente, D_s . Sendo estes parâmetros resumidos para cada sistema na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: valores da velocidade do som aparente, c_s , e coeficiente de difusão aparente, D_s , obtidos por meio da análise dos dados da Figura 5.26.

Líquido	c_s (km s ⁻¹)	D_s (10 ⁻² mm ² s ⁻¹)
[C ₂ C ₁ Im][BF ₄]	2.33 ± 0.13	13.71 ± 1.44
[C ₄ C ₁ Im][BF ₄]	2.26 ± 0.23	8.99 ± 2.74
[C ₆ C ₁ Im][BF ₄]	1.74 ± 0.37	10.96 ± 2.54
[C ₈ C ₁ Im][BF ₄]	1.87 ± 0.21	10.07 ± 5.09

A tendência geral observada para a velocidade do som segue a da densidade: ambas diminuem com aumento da cadeia alquil, o mesmo observado para os dados de espalhamento de luz Brillouin (discutidos no próximo capítulo). Entretanto, assim como nos dados da Tabela 5.1 para [C₄C₁Im][BF₄] e [C₈C₁Im][BF₄], e em outros dados de simulações de MD de líquidos iônicos imidazólios com diferentes tamanhos de cadeia alquil com o ânion [NO₃]⁻, observa-se que este comportamento é pouco influenciado pelo tamanho da cadeia alquil.[254] Isto indica que o impacto da interação cátion-ânion parece muito mais relevante para a modulação da velocidade do som do que de mudanças estruturais do cátion, por exemplo, o aumento da cadeia lateral alquil. Comparando-se os valores de D_s , apesar do aumento observado, observa-se que os valores obtidos estão dentro do erro da determinação deste parâmetro. Este dado concorda com a determinação τ_{LA} da análise viscoelástica de

$C^{LA}(Q, \omega)$ por simulação MD para $[C_4C_1Im][BF_4]$ e $[C_8C_1Im][BF_4]$, onde foram obtidos 0.45 e 0.56 ns.

Considerando os cátions $[N_{1114}]^+$, $[N_{1444}]^+$, $[C_4C_1Im]^+$ e os ânions $[NTf_2]^-$ e $[BF_4]^-$, na Figura 5.27 são mostradas as curvas de dispersão acústicas longitudinal e transversal obtidas por simulação MD.

Figura 5.27: Curvas de dispersão acústica de modos longitudinais (símbolos cheios) e transversais (símbolos vazios) para os líquidos iônicos $[N_{1114}][NTf_2]$ (azul), $[N_{1444}][NTf_2]$ (vermelho), $[C_4C_1Im][NTf_2]$ (verde) e $[C_4C_1Im][BF_4]$ (preto). As linhas (cheias para LA e tracejadas para TA) mostram a regressão $\omega(Q) \propto Q$, sendo os coeficientes de proporcionalidade c_{∞}^{LA} e c_{∞}^{TA} .

Dentre estes sistemas existe uma grande diferença no balanço entre as contribuições de dispersão e eletrostáticas para a energia de interação total. No caso dos líquidos baseados no cátion amônio, os campos de força clássicos preveem que a contribuição de dispersão é maior que no caso dos líquidos imidazólios. Apesar de cálculos SAPT2+ não reproduzirem este balanço de contribuições, a razão entre contribuições eletrostáticas e de dispersão para distâncias entre cátion e ânion em torno do máximo da $g(R)$ mostra que para o par $[N_{1114}]^+-$

$[\text{NTf}_2]^-$ a contribuição eletrostática é quatro vezes maior que a da dispersão (*ca.* -940 kJ mol^{-1} versus *ca.* -175 kJ mol^{-1}). No caso do par $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+ - [\text{NTf}_2]^-$, a contribuição eletrostática é onze vezes maior (*ca.* -243 kJ mol^{-1} versus -25 kJ mol^{-1}). Apesar disso, observa-se que as variações de c_∞^{LA} e c_∞^{TA} maiores são observadas na substituição do ânion $[\text{BF}_4]^-$ por $[\text{NTf}_2]^-$. Esta tendência também se manifesta na frequência do pico de bóson (ω_{bp} , discutida mais a fundo no próximo capítulo). Este parâmetro, que pode ser obtido da análise do espectro Raman de baixa frequência, é mais dependente da combinação entre cátion e ânion do que da presença de solutos ou de grupos alquil, pelo menos em condições ambientes. Isto é ilustrado na Tabela 5.3 para alguns líquidos baseados no ânion $[\text{NTf}_2]^-$ estudados neste trabalho.

Tabela 5.3: Variação da frequência do pico de bóson, ω_{bp} , para uma série de sistemas baseados no ânion $[\text{NTf}_2]^-$ estudados neste trabalho. S_1 e S_2 representam soluções de $(\text{Li}[\text{NTf}_2])_x/([\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2])_{1-x}$, para $x_{Li}=0.20$ e 0.44 . A incerteza no ajuste também é mostrada ($\delta\omega_{bp}$).

Cátion	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+$	$[\text{S}_{222}]^+$	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}]^+$	$S_1 (x_{Li}=0.2)$	$S_2 (x_{Li}=0.44)$
$\omega_{bp}(\text{cm}^{-1})$	6.11	12.33	10.67	8.17	8.18
$\delta\omega_{bp}(\text{cm}^{-1})$	5.17	5.11	3.08	2.34	4.16

A comparação dos diferentes substituintes pode ser levada a um caso mais extremo, por exemplo, considerando-se substituintes aromáticos e alifáticos. Para tanto, foram comparados os líquidos iônicos $[\text{BzC}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ e $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ via simulação MD. Na Figura 5.28 são mostrados os deslocamentos quadráticos médios, MSD , totais e parciais, considerando-se os mesmos grupos do painel a direita da Figura 5.7.

Figura 5.28: Deslocamento quadrático médio (MSD) total e contribuições parciais para cada sistema simulado. Em preto o LI [BzC₁Im][N(CN)₂] e em vermelho [C₇C₁Im][N(CN)₂]. As linhas tracejadas em azul mostram as relações entre a inclinação desta função com os limites de tempo curto (ou regime balístico, associado à velocidade do som v) e ao regime de tempo longo (ou regime difusivo, associado ao coeficiente de difusão D).

A difusividade do sistema não aromático (pela inclinação da curva para tempos grandes) é maior que para o sistema aromático, fato este consistente com a viscosidade de sistemas análogos reportados na literatura e com os valores obtidos aqui (Tabela 5.4). Esta consistência entre os valores de difusividade e viscosidade só será observada assumindo-se que a relação de Stokes-Einstein seja válida, o que implica que os raios hidrodinâmicos associados ao sistema aromático deverá ser maior ou igual àquele do sistema não aromático. Outra característica observada é que a difusividade do grupo alquil comparada ao anel imidazólio é similar para o caso do LI [C₇C₁Im][N(CN)₂], enquanto no caso do LI [BzC₁Im][N(CN)₂] a difusividade do substituinte é visivelmente maior que a do anel imidazólio, provavelmente pela planaridade do substituinte.

Tabela 5.4: Resumo das propriedades obtidas a partir dos ajustes das curvas para cada sistemas: c_0 (velocidade do som de baixa frequência), c_{∞}^{LA} (velocidade do som longitudinal de alta frequência), c_{∞}^{TA} (velocidade do som transversal), η_s (viscosidade), K_{∞} (“*modulus*” longitudinal de frequência infinita), G_{∞} (“*modulus*” de cisalhamento a frequência infinita), τ_{TA} (tempo de relaxação estrutural lento) .

Propriedade\Sistema	[BzC ₁ Im][DCA]	[C ₇ C ₁ Im][DCA]
$c_0(\text{km s}^{-1})$	2.24	2.14
$c_{\infty}^{LA} (\text{km s}^{-1})$	4.18	4.19
$c_{\infty}^{TA}(\text{km s}^{-1})$	1.26	1.25
$\eta_s(\text{cP})$	68.2	48.7
$K_{\infty}(\text{GPa})$	17.2	15.6
$G_{\infty}(\text{GPa})$	1.78	1.58
$\tau_{TA}(\text{ns})$	35.4	28.7

Na Figura 5.29, seguindo o procedimento discutido anteriormente, são mostrados os valores das frequências dos modos acústicos de alta-frequência longitudinais e transversais, ω_{LA} e ω_{TA} , e da frequência de modos acústicos de baixa frequência, ω_0 . A inclinação das linhas cheias e pontilhadas na Figura 5.29 resultam na velocidade do som longitudinal de baixa e alta frequência (c_{∞}^{LA} e c_0) e transversal de alta frequência (c_{∞}^{TA}). Os valores são mostrados na Tabela 5.4. Como pode ser observado da tabela, o tipo de substituinte neste caso influencia muito pouco nos valores dessas propriedades.

Figura 5.29: Curvas de dispersão obtidas a partir das análises considerando as equações 4 e 5 para os ramos longitudinal (ω_{LA} , quadrados vazios e ω_0 triângulos vazios) e transversal (ω_{TA} , círculos cheios) em preto o LI $[\text{BzC}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ e em vermelho $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. As linhas pontilhadas e cheias são ajustes considerado o limite de valores de Q pequenos para excitações tipo-fônon, isto é, $\omega \propto Q$, sendo o fator de proporcionalidade de velocidade do som.

Os *moduli* de rigidez transversal e longitudinal de alta frequência destes sistemas (definidos como $G_\infty = \rho(c_\infty^{TA})^2$ e $K_\infty = \rho(c_\infty^{LA})^2 - 4/3G_\infty$, respectivamente), mostram uma diferença maior entre os sistemas do que as respectivas velocidades do som. Entretanto, esta diferença pode ser justificada pelas densidades dos sistemas.[61], [71] Os valores obtidos revelam que o sistema aromático é mais viscoso que o não aromático, uma tendência observada também experimentalmente. Ressalta-se que a razão entre as viscosidades obtidas está em concordância com valores experimentais em temperatura ambiente para os sistemas análogos baseados no ânion $[\text{NTf}_2]^-$. [263], [264] Na Figura 5.30, são mostrados os tempos de relaxação para os modos transversais e longitudinais obtidos dos ajustes dos espectros das correntes de autocorrelação de massa, τ_{TA} e τ_{LA} , respectivamente.

Figura 5.30: Dependência dos tempos de relaxação para os espectros das correntes longitudinais (quadrados) e transversais (círculos) versus Q para os líquidos $[\text{BzC}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (preto) e $[\text{C}_7\text{C}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (vermelho). As linhas cheias servem apenas como guias.

Os tempos de relaxação extraídos das correntes transversais para $Q \rightarrow 0$, $\tau_{\text{TA},}$ para o sistema aromático é maior do que para o sistema não aromático, o que é consistente com a abordagem de Maxwell para a viscoelasticidade ($\eta_s = G_\infty \tau$) [71]. [54] Curiosamente, para o tempo longitudinal a tendência é oposta. O tempo transversal estará relacionado à existência e propagação de excitações transversais, mas o tempo longitudinal está mais intimamente relacionado ao amortecimento de modos acústicos. Este resultado indica que, apesar de pequeno, o amortecimento de modos coletivos nos dois sistemas é ligeiramente distinto. [54]

Apesar das diferenças nos coeficientes de transporte e nos tempos de relaxação estrutural nos limites $Q \rightarrow 0$, isto é, que mais se aproximam de escalas macroscópicas, as curvas de dispersão acústicas, obtidas pelas análises dos espectros das funções de autocorrelação de corrente de massa, não revelaram grandes diferenças nas velocidades do

som de alta frequência. Essa dinâmica de alta-frequência, estudada em valores finitos de Q , refletem processos que ocorrem entre distâncias características de escalas de primeiros vizinhos. Esta aparente insensibilidade da dinâmica ao substituinte, nesta situação, pode ser reflexo do que pode ser observado na Figura 5.8, onde, apesar das diferentes naturezas dos substituintes, a organização do ânion ao redor do cátion é muito similar. Portanto, pode-se inferir que a dinâmica de alta-frequência destes sistemas deve ser ditada predominantemente por interações cátion-ânion. Esta observação está de acordo com resultados recentes de espectroscopia infravermelho resolvida no tempo, de onde se sugeriu que interações locais (cátion-ânion) determinam a dinâmica do líquido iônico.[265]

5.3 Conclusões

Nesta seção foram discutidos aspectos gerais da dinâmica e da estrutura coletiva de líquidos iônicos. De forma geral, observou-se que a modulação da estrutura destes sistemas segue uma dependência distinta da dinâmica coletiva destes sistemas. No caso da estrutura, a adição de solutos ou a modificação de grupos substituintes (tanto no caso de cátions amônio quanto no caso de cátions imidazólios) tem respostas correspondentes microscópicas (evidenciadas por técnicas como espectroscopia Raman) ou no fator de estrutura estático (obtido por difração de raios-X). No caso da dinâmica coletiva, a informação contida na velocidade do som (c_s ou c_{∞}^{LA}) é majoritariamente um reflexo da escolha do ânion, mesmo com adição de Li^+ que provoca profundas modificações na interação entre cátions e ânions. No entanto, c_{∞}^{LA} e c_{∞}^{TA} mostram poucos reflexos disso.

Do ponto de vista computacional, novas abordagens para a representação e parametrização dos campos de força tem sido buscadas. Enquanto que para o estudo destas propriedades dinâmicas coletivas e estruturais os campos de força de cargas fixas tem obtido

relativo sucesso, sabe-se que estes tem limitações na descrição de fenômenos de transporte (de carga, massa, calor, *etc.*). A inclusão de polarização nos campos de força tem sido uma abordagem que mostra grande melhoria, mas a um custo computacional alto. Desta forma, estratégias que melhorem a descrição das interações intermoleculares sem grandes custos computacionais fazem-se necessárias. Experimentalmente, a análise dos espectros Raman de baixa frequência é um procedimento bem estabelecido que pode ser utilizado para sondar a dinâmica coletiva acústica e óptica, mas as análises de IXS são mais complexas. Apesar do avanço na análise destes dados, que permitiu a determinação das curvas de dispersão e amortecimento acústico na frequência de THz, a integração deste método de filtragem espectral e o impacto da subtração da componente elástica digitalmente devem ser estudados para que a análise dentro dos procedimentos tradicionais não gere artefatos. Uma perspectiva futura para este tipo de análise de dados é a possibilidade de tratar explicitamente os possíveis modos transversos observados no espectro IXS. Apesar de existirem algumas propostas para tal na literatura, muitas delas se baseiam na inclusão de muitos parâmetros no procedimento de ajuste do espectro, o que leva a grandes incertezas nos parâmetros obtidos.

6. TRANSIÇÕES DE FASE EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Nesta seção serão discutidos efeitos de temperatura, pressão e transições de fase em líquidos iônicos. Na seção 6.1, serão mostrados alguns resultados sobre efeitos de alta pressão e baixas temperaturas sobre a estrutura de líquidos iônicos e sobre a dinâmica coletiva obtida da análise das funções de autocorrelação de corrente massa. Na seção 6.2 serão mostrados resultados sobre efeitos de temperatura e transições de fase em líquidos iônicos $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTF}_2]$ e soluções com $\text{Li}[\text{NTf}_2]$. Além disso, serão discutidos resultados de espalhamento Brillouin de luz de líquidos iônicos $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTF}_2]$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}][\text{NTF}_2]$, $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}][\text{NTF}_2]$ e $[\text{C}_n\text{C}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ para $n=4, 6$ e 8 . Na última seção, serão mostrados resultados obtidos em alta pressão para líquidos iônicos baseados $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTF}_2]$ e nitratos de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+$ e $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}]^+$.

6.1 Efeitos de temperatura e pressão em líquidos iônicos via MD

Simulações de dinâmica molecular podem ser utilizadas para o estudo das propriedades da matéria em condições extremas que muitas vezes não podem ser acessadas com facilidade experimentalmente. Na Figura 6.1, são mostrados valores de densidade para os líquidos iônicos puros $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$, e as misturas deste último com $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ em diferentes temperaturas (quadro da esquerda) e pressões (quadro da direita).

Figura 6.1: Variação da densidade com a temperatura (painel da esquerda) e pressão (painel da direita) para os líquido iônicos $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ e suas misturas com $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ (símbolos vazios e cheios em preto e branco) e para o líquido $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ (mostrado como cruzes) obtidos por simulação de MD.

Como pode ser observado destas curvas, o efeito da pressão causa uma variação muito maior da densidade do sistema do que a variação da temperatura. Ressalta-se que medidas da densidade de LI em altas pressões (da ordem de GPa) são escassas e estratégias de validação da equação de estados por outros métodos têm sido elaboradas,[266], [267] entretanto, uma equação de estados para este sistema em pressões desta ordem não foi proposta. Apesar de experimentos de difração em altas pressões estarem se popularizando,

estas medidas geralmente são possíveis em síncrotrons e dados para líquidos iônicos não estão tão difundidos na literatura nessas condições.

O líquido iônico $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ foi estudado recentemente combinando-se espectroscopia Raman e difração de raios-X em alta pressão. Este sistema, quando comparado ao sistema análogo de cadeia butil com o mesmo ânion, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$, pode sofrer cristalização ou vitrificação em alta pressão, enquanto no primeiro caso só foi observada a vitrificação.[268] Levando em conta que este líquido teve sua estrutura amorfa estudada em altas pressões, e aproveitando o campo de força para este líquido, foi feita a tentativa de comparar os resultados de simulação por MD com os resultados experimentais.

Assim como no caso das soluções com $\text{Li}[\text{NTf}_2]$, mudanças conformacionais podem ser verificadas prontamente utilizando técnicas espectroscópicas, sendo um indicador que permite inferir sobre mudanças na estrutura do líquido.[13], [269] Para líquidos iônicos baseados no ânion $[\text{NTf}_2]^-$ estas mudanças estão relacionadas a mudanças do ângulo diedro C-S-S-C (átomos amarelos e cinzas na Figura 6.2), sendo que a mudança de conformação é acompanhada com a mudança de bandas características no espectro Raman (como discutido na seção anterior). Na Figura 6.2, a variação do ângulo diedro com a pressão é mostrada. Ambas as populações de ânions em conformações cisóide (*ca.* 40°) e transóide (*ca.* 170°) diminuem e dão lugar a confôrmeros intermediários. Isto também foi observado de certa forma experimentalmente, onde um conjunto de bandas não atribuíveis a estes dois confôrmeros foram observados, similarmente ao caso mostrado na seção 5.1.1, onde a adição de Li^+ gerava uma terceira população de confôrmeros.[268]

Figura 6.2: Variação do ângulo diedro C-S-S-C com a pressão para o ânion [NTf₂]⁻ (mostrado no canto superior esquerdo da figura).

As mudanças estruturais desse sistema são mostradas na Figura 6.3 com os fatores de estrutura estáticos não ponderados (do quadro superior para inferior são mostrados os fatores parciais cátion-cátion, ânion-ânion e total). Os picos de correlação de carga ($Q \sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$), assim como os picos de adjacências ($Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$), diminuem de intensidade e deslocam para maiores valores em concordância com o aumento da densidade.

Figura 6.3: Variação dos fatores de estrutura estáticos não pesados com a pressão: parcial cátion-cátion (quadro superior), parcial ânion-ânion (quadro central) e total (quadro inferior) para o líquido $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ em diversas pressões.

Na Figura 6.4 é mostrada a comparação entre o deslocamento de posição dos picos de correlação de carga (Q_{CC} , em preto à esquerda) e de adjacências (Q_{ADJ} , em vermelho a direita), reportados na literatura e extraídos da simulação. Considerando-se todos os efeitos e fatores necessário para a comparação direta entre $I(Q)$ e de $S_x(Q)$, e também as etapas do tratamento de dados de difração de raios-X obtidos em altas pressões, nota-se a concordância entre as tendências observadas por MD e experimentalmente.

Figura 6.4: Comparação entre os valores das posições dos picos de correlação de carga (eixo da esquerda) e adjacências (eixo da direita) em função da pressão, para valores experimentais (símbolos vazios) e obtidos por simulação (símbolos cheios). As linhas servem apenas como guias.

Este sistemas em altas pressões possuem pressão de transição vítrea próximo a 1.8 GPa, apesar de que na Figura 6.4, nota-se que existe uma quebra da inclinação da variação dos picos de correlação de carga e de adjacência antes disso, tanto no dado experimental quanto no dado obtido por simulação MD.[268] Em sistemas que passam pela transição vítrea, usualmente não há nenhuma mudança drástica na densidade e no fator de estrutura estático, isto é, não são observadas descontinuidades nem se observam novos picos, apenas desvio com a pressão. Os efeitos de temperatura e pressão sobre as propriedades coletivas possuem mais assinaturas, devido à informação dinâmica contida em $C^{LA}(Q, \omega)$ e $C^{TA}(Q, \omega)$. [49] Estas tendências são mostradas na Figura 6.5 para as velocidades do som de alta frequência transversais e longitudinais (c_{∞}^{LA} e c_{∞}^{TA}) versus temperatura (a esquerda) e pressão (a direita).

Figura 6.5: Efeito da temperatura (abscissa inferior, símbolos cheios e linhas pontilhadas) e da pressão (abscissa superior, símbolos vazios e linhas cheias) sobre as velocidades do som longitudinal e transversal de altas frequências, c_{∞}^{LA} e c_{∞}^{TA} . As linhas cheias mostram o ajuste segundo uma função do tipo $c \propto P^{1/3}$. As linhas pontilhadas só mostram a tendência dos dados.

Observa-se da Figura 6.5 que com o aumento da pressão existe aumento das velocidades do som de ambas polarizações. Dado isso e o aumento da densidade, espera-se que os módulos de cisalhamento e de compressão de alta frequência aumentem também. No caso da variação da temperatura (abscissa inferior), a tendência (em relação a densidade) é a mesma do observado para a pressão. Entretanto, observa-se que o efeito da pressão é muito maior nas velocidades do som do que o efeito da temperatura. Este comportamento é análogo para os casos de modos vibracionais e do pico de bóson.[73] As linhas cheias na Figura 6.5 mostram um ajuste com uma função do tipo $c \propto P^{1/3}$, [270] análoga à utilizada para ajuste dos dados da frequência do pico de bóson em alta pressão, resultado esse que vem de um modelo de modo “mole” (“*soft mode*”) para este tipo de excitação.[73],[270]

Como o tempo de relaxação estrutural diverge muito rápido e as pressões estudadas são altas (da ordem de GPa), o estudo dos tempos de relaxação estrutural via análise viscoelástica se torna difícil por simulações de MD, sendo que os tempos de relaxação acessíveis tornam-se restritos a faixas estreitas de P e T . [82], [266], [271], [272] Existem métodos de não-equilíbrio propostos na literatura para a determinação destes tempos de relaxação estrutural de forma precisa, entretanto, nesta seção deseja-se delinear efeitos de temperatura e pressão sobre as velocidades do som de alta frequência. [273]

Na Figura 6.6, quadro (a), são mostrados os efeitos de temperatura sobre c_{∞}^{LA} e c_{∞}^{TA} para misturas de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ e $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ em altas temperaturas (400 K) e baixas temperaturas (100 K) versus o teor de x_{Li} . Nos quadros (b) e (c) são mostrados exemplos de curvas de dispersão para modos transversais e longitudinais, respectivamente.

Figura 6.6: Efeitos de temperatura sobre c_{∞}^{LA} e c_{∞}^{TA} para misturas de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ e $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ em altas temperaturas (400 K) e baixas temperaturas (100 K) versus o teor de x_{Li} no quadro (a). Nos quadros(b) e (c) são mostrados exemplos de curvas de dispersão para modos transversais e longitudinais (respectivamente) em vermelho a 400 K e azul a 100 K para $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ (símbolos cheios) e $(\text{Li}[\text{NTf}_2])_{0.3}/([\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2])_{0.7}$ símbolos vazios.

A tendência natural é observada na curva 6.5: aumento de c_{∞}^{LA} e c_{∞}^{TA} com a diminuição da temperatura. Ressalta-se que neste caso existe uma maior distinção entre a velocidade do som transversal e longitudinal entre os sistemas com Li^+ , ao contrário do caso apontado na seção 5.2. Parte das tendências observadas para a velocidade do som, em ambas as polarizações, serão observadas posteriormente de forma indireta pelo pico de bóson, que devido a sua natureza acústica será uma sonda experimental para este tipo de parâmetro.[274]

6.2 Efeitos de temperatura em líquidos iônicos por Raman e espalhamento Brillouin de luz

Na fase líquida em condições ambientes observou-se que a maior parte das características do espectro Raman de baixa frequência eram encobertas pelo espalhamento quasielástico. Este tipo de espalhamento é uma característica da amostra na fase líquida, relacionado ao seu tempo de relaxação estrutural. Portanto, levando-a para um diferente estado podemos diminuir este tipo de espalhamento. Isto pode ser feito, por exemplo, por meio de uma reação química no caso de uma mistura em polimerização[275] ou, de forma mais simples, diminuindo a temperatura ou aumentando a pressão. Na Figura 6.7 é mostrado o efeito da temperatura no espectro Raman de baixa frequência do líquido iônico $[C_4C_1C_{11}Im][NTf_2]$. Este líquido iônico, comparativamente ao líquido iônico $[C_4C_1Im][NTf_2]$, apresenta maior viscosidade e maior janela eletroquímica devido à substituição do átomo de hidrogênio na posição R_3 por um grupo metílico.[276], [277] Esta substituição afeta a estrutura da fase líquida deste sistema, interferindo com a separação de cargas no sistema, evidenciado pelo fator de estrutura estático obtido experimentalmente, onde não é possível distinguir-se entre o pico de vizinhos mais próximos (pico de adjacências $Q \sim 1.1 \text{ \AA}^{-1}$) e o pico de correlação de cargas, ($Q \sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$).[276]

Figura 6.7: Espectro Raman de baixas frequências do líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ em diferentes temperaturas.

Como pode ser observado da Figura 6.7, ocorre diminuição do espalhamento quasielástico com a diminuição da temperatura, sendo possível a partir de 195 K observar o pico de bóson. A variação do espalhamento quasielástico pode ser quantificada de diferentes maneiras. Na seção 5.2, foi utilizada a área da componente quasielástica (uma lorentziana centrada em zero cm^{-1} de largura fixa). Uma alternativa que introduz menos erros e independe de ajustes, desde que as condições experimentais se mantenham fixas, é integrar-se a região de baixa frequência.[50] O resultado deste procedimento para este sistema é mostrado na Figura 6.8.

Figura 6.8: Variação do logaritmo da intensidade do espalhamento quasielástico, I , pela intensidade do espalhamento quasielástico na temperatura de transição vítrea, I_g . A temperatura de transição vítrea estimada neste caso é de aproximadamente 181 K. As linhas servem apenas como guias para os olhos. O detalhe da Figura mostra o dado na forma de intensidade normalizada versus temperatura.

A análise do espalhamento quasielástico de um composto em função da temperatura pode ser utilizada para caracterizar as transições de fase deste sistema, já que podem ser observadas quebras ou inflexões da quantidade da radiação espalhada versus a temperatura. Partindo deste princípio foi estimada a temperatura de transição vítrea deste sistema como sendo de 181 K, igual a do líquido iônico análogo, $[C_4C_1Im][NTf_2]$. O detalhe do gráfico ilustra o comportamento típico deste tipo de parâmetro com a temperatura. Outra propriedade que pode ser extraída é a variação da posição do pico de bóson, ω_{bo} , mostrada para este sistema na Figura 6.9.

Figura 6.9: Logaritmo da variação da frequência do pico de bóson, ω_{bp} , em relação a temperatura normalizada pela frequência na temperatura de transição vítrea. O detalhe da Figura mostra o comportamento típico deste parâmetro com a temperatura.

A frequência do pico de bóson aumenta com a diminuição da temperatura. O comportamento ilustrado para ω_{bp} versus temperatura motivou a formulação de diversos modelo de “modos moles” (“*soft modes*”) similar a de materiais ferroelétricos.[278]–[281] Este tipo de modelo pode ser considerado um sucessor do modelo de dois níveis que foi uma das primeiras propostas para se explicar o pico de bóson em materiais vítreos.[278], [282] Este tipo de modelo baseado em “*soft modes*” assume que, ao se resfriar um líquido, ele se encontrará em um entre diversos mínimos possíveis numa hiperssuperfície de energia potencial, sendo muitas vezes este mínimo local e não global (que estaria associado a um estado cristalino).[278] Neste mínimo local, as coordenadas de deslocamento dos modos de baixas frequências estão associadas a poços harmônicos simples ou duplos. [278] No caso de poços simples, temos as teorias de dois níveis, e o sistema migra de um mínimo para outro via tunelamento. No caso de poços duplos e simples, além de mecanismos via tunelamento, existem vias de relaxação dependentes da anarmonicidade do sistema. [278] A atribuição do pico de bóson como um modo quase-localizado é uma proposta comum na

literatura,[278]–[281] especialmente para altas pressões onde se obtém um modelo que explica a dependência com a pressão deste modo.[270] Analogamente para o líquido $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$, é mostrada na Figura 6.10 a variação da posição do pico de bóson com a temperatura para o líquido $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ e soluções com $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ de frações molares x_{Li} de zero até próximo à saturação.

Figura 6.10: Variação de ω_{bp} , com a temperatura para o líquido $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ e misturas com $\text{Li}[\text{NTf}_2]$. As linhas servem apenas como guias.

Como pode ser observado da Figura 6.10, existe uma dispersão maior da posição do pico de bóson com o teor de Li^+ , entretanto, para este conjunto de amostras não é possível se extrair uma tendência clara entre a quantidade deste soluto e a frequência do pico de bóson. A posição do pico de bóson (uma propriedade microscópica) também mostra uma dependência não usual com x_{Li} . Entretanto, pode-se inferir que esta grande dispersão de propriedades microscópicas seja consequência das modificações estruturais impostas nas interações cátion-ânion com a adição deste soluto, especialmente devido à formação de espécies de coordenação entre $\text{Li}^+ - [\text{NTf}_2]^-$. A presença de diversas estruturas distintas com

estequiometrias diferentes entre estes íons poderia até ser uma motivação para formação da fase vítrea em baixas temperaturas ao invés da cristalização.[87]

Outra forma de observar a dinâmica coletiva de sistemas líquidos, mais próxima da dinâmica acústica, é por meio do espalhamento Brillouin de luz. Em princípio, a informação contida num espectro Brillouin de luz é essencialmente igual àquela obtida por outras técnicas de espalhamento inelástico, como de raios-X e nêutrons, entretanto, em limites de Q pequenos, assim, obtém-se os valores de c_s e D_s já próximos deste limite. Este tipo de espectroscopia está restrita a valores de energia de excitação da ordem de 4 a 2 eV (*ca.* 300 a 700 nm) que implicam em valores de Q baixos (da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} Å⁻¹).[76] Isto permite que dinâmicas de no máximo entre alguns milhares de mega-hertz até centenas de giga-hertz sejam observadas, longe dos valores sondados por espectroscopia Raman e as demais técnicas de espalhamentos inelásticos.[76] No caso destes experimentos de espectroscopia Brillouin, devido a restrições instrumentais utilizadas, não se pode observar simultaneamente os picos Stokes, anti-Stokes e a linha Rayleigh como pode ser notado na Figura 6.11

Figura 6.11: Exemplo dos espectros Brillouin para os líquidos iônicos estudados. A esquerda: espectro Stokes para diferentes amostras à 298 K Direita: dependência intensidade com a temperatura para o líquido iônico $[C_4C_1im][NTf_2]$. Todos os espectros foram normalizados pelo espectro de referência.

Devido a estas condições a análise dos dados fica restrita aos picos inelásticos, o que dificulta a obtenção dos tempos de relaxação diretamente. No painel da esquerda da Figura 6.11 são mostradas tendências gerais do lado Stokes do espectro inelástico para diferentes amostras em condições ambientes (a esquerda). Dentre as diferentes amostras estudadas, observa-se de forma geral que, para um mesmo ânion, a posição do pico varia inversamente com a densidade do líquido. Para o caso dos líquidos baseados no ânion $[BF_4]^-$ observou-se uma tendência similar dos dados de IXS (seção 5.2). No caso da temperatura, a diminuição deste parâmetro leva à diminuição da intensidade do espectro, o deslocamento para frequências mais altas e aparentemente a diminuição da largura do pico, como ilustrado para a amostra $[C_4C_1im][NTf_2]$ em todo o intervalo de temperaturas estudados (a direita) da Figura 6.11.

A análise dos dados de Brillouin é feita de forma similar aos dados de IXS. Este procedimento é mostrado na Figura 6.12, utilizando a equação 3.11, assumindo um modelo tipo DHO para os espectros da amostra $[C_4C_1im][BF_4]$ a 403 K (esquerda) e 83 K (direita),

sendo a intensidade espectral normalizada pelo sinal de referência e os resíduos do ajuste indicados no detalhe das figura.

Os parâmetros prontamente extraídos do espectro Brillouin a partir desta análise são a posição do pico Brillouin (ω_B) e de um parâmetro aproximadamente igual a largura a meia altura (Γ), que podem ser relacionados a velocidade do som aparente (c_s) e a um coeficiente de difusão aparente (D_s), dadas as seguintes relações:[76]

$$c_s = \frac{\omega_B}{Q}, \quad (6.1a)$$

e

$$D_s = \frac{\Gamma}{Q^2}, \quad (6.1b)$$

Figura 6.12: Exemplo do procedimento de ajuste seguindo a equação 3.11 e o modelo DHO, para os espectros Brillouin do líquido $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$ 403 K (esquerda) e 83 K (direita). Intensidade espectral normalizada pelo sinal de referência. Resíduos do ajuste são indicados no detalhe das figuras.

sendo Q a quantidade de momentum transferida. Este conjunto de parâmetros obtidos (ω_B e Γ) pela a análise dos dados é ilustrado na Figura 6.12.

Figura 6.12: Dependência com a temperatura da frequência acústica ω_B (esquerda) e o amortecimento acústico Γ (direita) obtido do espectro Brillouin dos líquidos iônicos.

As curvas a esquerda mostram o comportamento típico para ω_B versus temperatura. Até temperaturas *ca.* 250 K, as frequências acústicas de sistemas de cadeia menor são maiores do que no caso de sistemas com cadeias maiores, similar ao observado em análises de IXS e por simulações. No gráfico a direita observa-se um pico na dependência de Γ com a temperatura. A temperatura T_P corresponde ao máximo desta curva que indica a condição onde $\omega\tau_P \approx 1$ é atingida para o tempo de relaxação característico, τ_P . Desta forma, para este ponto de temperatura, τ_P pode ser estimado como o inverso da frequência acústica em T_P , $\tau_P \approx 1/\omega(T_P)$, resultando valores entre 112 ps para $[C_4C_1im][BF_4]$ e 136 ps para $[C_6C_1im][NTf_2]$ (conforme na Tabela 6.1). Como comparação, valores típicos de τ_P para outros sistemas como líquidos moleculares, sais fundidos e sais superiônicos são: $\tau_P=130$ ps (orto-terfenil, $T_P = 365$ K)[283], $\tau_P=80$ ps (glicerol, $T_P = 351.9$ K)[187], $\tau_P=19$ ps ($AgI_x(AgPO_3)_{1-x}$, $T_P = 600$ K)[284] e $\tau_P=13.3$ ps ($Ca(NO_3)_2-KNO_3$, $T_P = 483$ K).[285]

Tabela 6.1: Temperatura de transição vítrea (T_g)[286], [287], temperatura do pico de $I(T)$ (T_P), tempo de relaxação estrutural em T_P (τ_P), tempo limite de relaxação em temperatura infinita (τ_0), energia de ativação (E_A), viscosidade à 298K (η)[288]–[291], e o modulo de relaxação médio ($\langle M_2 \rangle$).

Líquido	T_g/K	T_P/K	τ_P/ps	τ_0/ps	E_A/kJmol^{-1}	η/cP	$\langle M_2 \rangle/\text{GPa}$
[C ₄ C ₁ im][BF ₄]	182	331	112	0.73	19.17	108	10.4
[C ₆ C ₁ im][BF ₄]	188	329	115	1.61	15.78	202	10.8
[C ₈ C ₁ im][BF ₄]	190	333	117	3.02	13.29	341	11.6
[C ₄ C ₁ C ₁ im][NTf ₂]	---	322	131	0.68	17.73	138 [†]	13.0
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]	181	315	136	0.53	20.45	51	12.6
[C ₆ C ₁ im][NTf ₂]	187	311	136	0.64	18.61	71	11.3

[†] extrapolado dos dados de Gaciño e colaboradores.[291]

A Figura 6.13 mostra a velocidade do som para os líquidos iônicos de ânions [BF₄][−] (painel da esquerda) e de [NTf₂][−] (painel da direita) obtidas da análise do espectro Brillouin.

Figura 6.13: Velocidade do som como função da temperatura para os ânions [BF₄][−] (painel a esquerda) e [NTf₂][−] (painel da direita). A linha vertical mostra a temperatura mais baixa considerada válida para a extrapolação do índice de refração (conforme discutido na seção 4.2.3.1). Os símbolos vazios mostram a velocidade do som de baixa frequência, c_0 , obtida da literatura,[292]–[296] e as linhas tracejadas são extrapolações destes valores.

A linha vertical da Figura 6.13 marca o intervalo de temperatura onde a extrapolação de n , e portanto de Q , é válida. Para fins de comparação, os valores da velocidade do som de baixas frequências c_0 medidas por métodos ultrassônicos são mostrados como símbolos vazios.[292]–[295], [297] Observa-se destes dados que as tendências de ω_B são predominantes sobre qualquer correção vinda do índice de refração.

Como mostrado na seção 3.3, a dependência entre as velocidades do som e diferentes módulos elásticos se relaciona à viscosidade dinâmica longitudinal aparente, η_L/ρ . Uma forma de se considerar a espectroscopia Brillouin de forma mais direta é considerá-la uma medida “reológica” em altas frequências, dadas as relações entre c_s e D_s com as partes reais e imaginárias dos módulos elásticos.[76]

Dentro desta ideia de reologia em alta frequência, D_s obtido neste tipo de experimento pode ser interpretado como uma função da frequência e temperatura, $D_s=D_s(\omega, T)$, onde, dadas as características da análise, $\omega=\omega_B$. Considerando o modelo de Maxwell para a viscoelasticidade, pode-se descrever a dependência deste parâmetro como função de ω e T , como:[71], [298]

$$D(\omega, T) = D_0 + M_2 \left(\frac{\tau(T)}{1 + (\omega\tau(T))^2} \right), \quad (6.2)$$

sendo D_0 o valor de D no limite de $T \rightarrow \infty$. M_2 é o módulo relaxacional médio do sistema, análogo ao parâmetro Δ , encontrado no modelo viscoelástico, que similarmente, descreverá o acoplamento de mecanismos lentos de relaxação e rápidos. Matematicamente, este parâmetro é definido como: $M_2 = \langle \rho \rangle (c_\infty^2 - c_0^2)$, sendo $\langle \rho \rangle$ a densidade média. Como pode ser observado desta equação, no denominador da fração a direita é a dependência simultânea do tempo de relaxação estrutural, $\tau(T)$, e a frequência de excitação. Desta forma, mesmo que este tipo de técnica não atinja frequências de tera-hertz, existe a possibilidade de

se descrever este comportamento viscoelástico diminuindo a temperatura o que causaria o aumento do tempo de $\tau(T)$.

A análise de $D_s(\omega, T)$ pode ser feita utilizando-se a Equação 6.2, assumindo-se alguma representação conveniente para $\tau(T)$. Apesar da dependência com a temperatura de parâmetros de relaxação de líquidos iônicos (como a viscosidade e a condutividade) ser representado por uma equação do tipo Vogel-Fulcher-Tamman,[289], [299], neste caso foi possível analisar $D(\omega, T)$ utilizando uma lei tipo Arrhenius, $\tau(T) = \tau_0 \exp(E_A/RT)$, sendo E_A a energia de ativação do processo de relaxação estrutural. Ressalta-se que a análise de $\tau(T)$ de dados de espalhamento quasielástico de nêutrons e de “*Neutron spin echo*”, que prova tempos de relaxação estrutural, foi feita utilizando a mesma aproximação (dependência do tipo Arrhenius para, $\tau(T)$) por Yamamuro e colaboradores para alguns líquidos iônicos imidazólios num intervalo de temperatura similares ao estudado neste trabalho.[300]–[302] A análise neste trabalho foi feita considerando-se temperaturas até o limite da validade da extrapolação de n . Os resultados são mostrados na Figura 6.14. O conjunto de parâmetros estão na Tabela 6.1, assim como os valores de τ_P , T_P , as temperaturas de transição vítrea, T_g , [286], [287], e a viscosidade em temperatura ambiente (298 K), η . [288]–[291]

Figura 6.14: Análise da viscosidade longitudinal cinemática aparente, vinda da análise da curva de $I(T)$, Figura 6.12 (símbolos) e o ajuste feito com a equação 6.1 (linhas sólidas).

Os dados da Tabela 6.1 reforçam os padrões observados até agora, onde um determinado ânion domina as propriedades do sistema. O módulo de relaxação médio, M_2 , mostra valores similares para o mesmo ânion. Dentro da série dos ânions $[\text{BF}_4]^-$, este parâmetro se torna maior conforme a cadeia lateral aumenta, sendo a tendência contrária observada para o ânion menos interagente, $[\text{NTf}_2]^-$. A substituição do hidrogênio da posição R_3 por um grupo metila resulta no valor de M_2 mais alto de toda a série, pelo menos dentre as amostras estudadas neste trabalho. Como mencionado anteriormente, o aumento da cadeia alquil implica em segregação estrutural em escala microscópica evidenciada pelo pré-pico no $S(Q)$. [189], [303] A presença do grupo metil em R_3 não leva a nenhum novo pico no $S(Q)$, mas resulta em um alargamento do pico principal. [276] Isto é, observa-se que pelo menos para esta quantidade macroscópica ($Q \rightarrow 0$) não existe uma assinatura estrutural clara que reflita as variações nas propriedades mecânicas.

Da análise da equação 6.2 e em posse dos valores da velocidade do som, pode-se estimar a distância de decaimento de estresse, d_{el} . [58], [70], [89] Este valor é reportado até o

valor limite da temperatura acessível (217 K) na Figura 6.15 versus a temperatura de transição vítrea reportada para alguns dos líquidos estudados.

Figura 6.15: Comprimento de decaimento de estresse, d_{el} à 217 K para os líquidos iônicos estudados versus T_g obtida da literatura.[286], [287] O detalhe da Figura mostra a relação entre d_{el} com a temperatura, a linha vertical mostra o limite de validade da extrapolação de Q .

Como pode ser observado da Figura 6.15, existe uma tendência de aumento de T_g quanto menor a distância para o decaimento de estresse. Dentre os sistemas estudados, aqueles com a maior discrepância entre os tamanhos de cátion e de ânion[186] são aqueles que apresentaram pré-pico[189], [303] e mais frágeis (no sentido de desvio da lei de Arrhenius), e apresentam a maior distribuição dos módulos elásticos.[254] Estes sistemas mostram maiores T_g e menores d_{el} . Como mostrado por simulações MD na literatura, a nanoestruturação dos líquidos iônicos é acompanhada por heterogeneidades dinâmicas e elásticas.[254], [255] Estas observações parecem estar associadas ao fato de d_{el} não continuar crescendo conforme a temperatura é baixada. Em outras palavras, estas heterogeneidades começam a impedir que excitações acústicas de altas frequências cresçam indefinidamente dentro do sistema, amortecendo-as. Baseado nestas conclusões e nos dados do detalhe da Figura 6.15, infere-se que o valor de T_g para o sistema $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$ deve

ser maior que do líquido $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$. Uma tendência, comum da literatura, é de que o ponto de fusão destas espécies metiladas seja maior que dos análogos não-metilados.[277] Apesar disto, a análise do espalhamento quasielástico para este sistema revelou um ponto de fusão essencialmente igual para os dois líquidos.

6.3 Efeitos de pressão em líquidos iônicos por difração de raios-X e Raman

Apesar de líquidos iônicos serem considerados bons formadores de vidros, muitas vezes alguns sistemas cristalizam nas taxas de resfriamento típicas utilizadas em um experimento de Raman ou outro experimento. Uma alternativa que pode ser útil quando deseja-se estudar fases vítreas é o uso de altas pressões. Isto é ilustrado na Figura 6.16 para os padrões de difração de raios-X do líquido iônico $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$. [304]

Figura 6.16: Difrátogramas de raios-X representativos obtidos em pressões de 0.1 (painel da esquerda), 0.3 (painel central) e 0.6 GPa para o LI $[S_{222}][NTf_2]$, conforme seu resfriamento (curvas inferiores) e aquecimento (curvas superiores).

Em pressões “baixas” (painel da esquerda 0.1 GPa), o sistema cristaliza prontamente no resfriamento e, chegando próximo à temperatura ambiente, ocorre a fusão. Conforme há o aumento da pressão, esta transição de fase é evitada em um primeiro momento, somente se observando a chamada cristalização a frio (“*cold crystalization*”, ou devitrificação) e em pressões mais altas somente sendo observada a fase vítrea (painel da direita, 0.6 GPa). A formação de cristais normalmente leva à seleção de conformêros que terão assinaturas espectrais distintas no espectro Raman. Na Figura 6.17 isto é ilustrado para diferentes valores de pressão e temperatura obtidas no resfriamento e no aquecimento deste líquido iônico.

Figura 6.17: Espectros Raman representativos obtidos com a cela de pressão acoplada ao microcriostato nos pontos. Os pontos de (P,T) são mostrados a direita dos gráficos, sendo o

painel superior espectros obtidos no aquecimento e inferior no resfriamento. Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização.

De forma geral, foi possível observar pequenas variações na banda principal do ânion, *ca.* 740 cm^{-1} , onde além do deslocamento típico para mais altas frequências no resfriamento ou no aumento de pressão, observa-se nesta última condição o alargamento das bandas.[21] As bandas características do cátion, na região de $550\text{--}640\text{ cm}^{-1}$, atribuídas anteriormente aos confôrmeros do cátion, mostram diferenças significativas como podem ser observadas comparando-se o espectro da fase líquida (280 K e 0.1 MPa) com os espectros obtidos em outros estados. Enquanto nesta fase existe uma mistura de confôrmeros do cátion (“1-eq-ax”, “all-ax” e “all-eq”), com o aumento da pressão observamos o desaparecimento da banda atribuída ao confôrmero “all-ax” (*ca.* 600 cm^{-1}), sendo que esta banda e, portanto, este confôrmero, é dominante nas fases cristalinas da amostra.[304]

Nas fases onde a pressão do sistema está acima de 0.5 GPa, mas ainda abaixo da P_g , não observa-se a cristalização da amostra no resfriamento. Conforme evidenciado nas medidas de difração de raios-X sincrotron e corroborado pelas medidas de microscopia Raman, nota-se que este sistema não mostra a seleção das bandas observadas, por exemplo, para o espectro obtido no resfriamento em 180 K e 0.1 MPa (Figura 6.17). Esta seleção de confôrmeros só ocorrerá na desvitrificação da amostra, como pode ser observado para os espectros no painel superior em 240 K e 0.59 GPa, em 180 K e 1.05 GPa, e 210 K e 0.81 GPa.

Observações similares podem ser feitas para as bandas características do ânion na região $300\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ (região de “*fingerprint*”), onde a cristalização estará associada à seleção do confôrmero *cis* ao invés do *trans*. [21] Nos espectros em 180 K e 1.05 GPa e 210 K e 0.81 GPa pode se observar um comportamento análogo ao da fase líquida na vizinhança

da temperatura de fusão, onde havia a persistência da seleção de conformação do cátion para o sistema fundido enquanto o ânion mostrava-se como uma mistura de conformações. Tanto no caso do líquido enquanto se fundia quanto no caso em altas pressões, características da fase cristalina (no caso a conformação do cátion) são mantidas nas fases amorfas. No entanto, nenhum dos sistemas está totalmente cristalizado, como evidenciado pelos difratogramas mostrados anteriormente.[304]

Um exemplo de um sistema onde a cristalização pode ser evitada por meio de experimentos em altas pressões é o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$, como ilustrado na Figura 6.18. O espectros da Figura 6.18 comparam resultados em baixas temperaturas (linhas pretas) e altas pressões (linha vermelha). Uma diferença do espectro Raman $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ para os demais espectros é a presença de dois modos libracionais, um devido ao anel imidazólio e outro do ânion nitrato, mais um modo translacional do ânion nitrato. [169], [170]

Figura 6.18: Comparação entre o espectro de baixa frequência para o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ em baixas temperaturas e pressões ambientes (linha preta) e em temperatura ambiente e altas pressões (linha vermelha). As linhas pontilhadas dentro do gráfico mostra as funções utilizadas para o ajuste do espectro.

Dadas as correlações entre a formação do pré-pico, a formação de heterogeneidades estruturais, dinâmicas e elásticas, seria de interesse estudar-se o efeito de altas pressões sobre estes sistemas. Por se tratarem de líquidos onde a heterogeneidade estrutural e mecânica estão fortemente correlacionadas, surgiu o interesse de estudar este conjunto de líquidos utilizando espectroscopia Raman de baixa frequência em alta pressão, tentando verificar uma proposta teórica que vincula a origem do pico de bóson à existência desta heterogeneidade no sistema.[305] Além disso, como mostrado na Figura 6.19, comparativamente a líquidos iônicos com ânions que possuem maior deslocalização de carga, observa-se que a frequência do pico de Bóson para líquidos iônicos com $[\text{NO}_3]^-$ são maiores que os correspondentes com os ânions $[\text{NTf}_2]^-$ e triflato, $[\text{OTf}]^-$. [306]

Figura 6.19: Comparação do espectro Raman de baixas frequências de líquidos iônicos baseados no cátion $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ com os ânions triflato ($[\text{OTf}]^-$, linha azul)[306], $[\text{NTf}_2]^-$ (linha vermelha) e $[\text{NO}_3]^-$ (linha preta).

Para que se compare o efeito da estruturação sobre o pico de bóson, estudaram-se os líquidos $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ e $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$, dado que este último líquido apresenta pré-pico mais intenso devido à cadeia alquil maior. Estes sistemas tiveram suas pressões de transição vítrea (P_g) determinadas utilizando o método de alargamento da linha de emissão R1 do rubi,[177] conforme mostrado na Figura 6.20.

Figura 6.20: Variação da largura da linha de emissão R1 do Rubi ($(\Gamma_{R1}(P) - \Gamma_{R1}(0))$) versus pressão para os sistemas (painel da esquerda) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NO}_3]$ e (painel da direita) $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NO}_3]$. Os valores de P_g são indicados por linhas verticais na Figura.

Os valores de P_g obtidos foram de 2,68 GPa para o $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NO}_3]$ (painel da esquerda) e 1,60 GPa para $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NO}_3]$ (painel da direita). Entretanto, nota-se que para este último foram observadas duas quebras de inclinação no gráfico de variação da largura da linha de emissão versus pressão, sendo essa segunda pressão de transição ocorrendo próximo a 2,63 GPa. Esse tipo de evento também foi observado para o sistema $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}]^+$ com o ânion tetrafluoroborato ($[\text{BF}_4]^-$)[307], entretanto esta segunda transição não é compreendida ainda. Esses valores de P_g obtidos são comparáveis com aqueles obtidos pela quebra de inclinação na curva de deslocamento de frequência do modo de estiramento simétrico do ânion nitrato versus pressão, sendo que para este último apenas a última pressão de transição (em torno de

2,63 GPa) é observada. Isto é ilustrado na Figura 6.21 em azul para o cátion $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}]^+$ e em vermelho para o cátion $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+$.

Figura 6.21: Variação da frequência do modo do ânion em relação a pressão para os líquidos iônicos $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ e em vermelho para o cátion $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$.

Este tipo de variação da frequência do modo do ânion, além de ser um indicador de transição de fase, pode ser utilizada como sonda de pressão ao invés do rubi, conforme proposto na literatura por Faria e colaboradores.[172]

Como argumentado anteriormente, similar ao efeito da temperatura, altas pressões podem ser utilizadas para que se diminua o espalhamento quasielástico. Isto é ilustrado para o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ na Figura 6.22. A diminuição da intensidade quasielástica é continua até a pressão chegar a um mínimo em torno da P_g .

Figura 6.22: Variação da intensidade de espalhamento quasielástico com a pressão para o líquido iônico $[C_4C_1Im][NO_3]$.

Figura 6.23: Variação da frequência do pico de bóson, ω_{BP} versus pressão, símbolos cheios em preto mostram $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$, símbolos vazios em vermelho mostram $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ e símbolos azuis vazios mostram $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$.

Na Figura 6.23 mostra-se a variação da frequência do pico de bóson com a variação da pressão. As tendências da variação do pico de bóson com a pressão mostradas na Figura 6.22, parecem refletir principalmente a influencia da interação cátion ânion sobre o tamanho da cadeia alquil. As linhas cheias da Figura 6.23 mostram o ajuste da frequência do pico de bóson com a pressão segundo o modelo proposto por Gurevich e colaboradores:[270]

$$\omega_{BP}(P) = \omega_{BP}(0) \left(1 + \frac{\Lambda_0}{3Kf_0} P \right)^{1/3},$$

onde $\omega_{BP}(0)$ representa a posição do pico de bóson a pressão ambiente, K o módulo de compressão do vidro, f_0 é similar a uma constante de força das interações do sistema e Λ_0 a magnitude do potencial de deformação. Este modelo foi proposto considerando-se um modelo de “*soft modes*”, onde o pico de bóson seria considerado um modo localizado em mínimos locais na hipersuperfície de energia potencial do sistema. Apesar do modelo não fazer distinção, K (ou pelo menos K_∞) seria determinada majoritariamente por efeitos de densidade para um mesmo estado termodinâmico, de forma que se observa a seguinte sequência para K_∞ : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3] > [\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3] > [\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$, sendo os valores para os líquidos iônicos baseados em $[\text{NO}_3]^-$ obtidos da literatura.[254] Se fosse assumido que tanto o potencial de deformação quanto as interações do sistema fossem similares, se esperaria que a mesma ordem fosse observada para o parâmetro $3Kf_0/\Lambda_0$. Enquanto é fato que se isto é observado para os líquidos $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ ($3Kf_0/\Lambda_0=0.48$) e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$ ($3Kf_0/\Lambda_0=0.37$), para o líquido $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}][\text{NO}_3]$ observa-se que este parâmetro é igual a 0.15.

Como mostrado na seção 5.1, a forma que estes líquidos de mesma cadeia butil se organizam é similar na fase líquida. Assim, acredita-se que as heterogeneidades no sistema comecem a fazer a diferença em relação a resposta em altas pressões fazendo com que o

potencial de deformação deixe de ser homogêneo (devido a regiões de compressibilidade distintas, como indicadas por simulações de MD) ou ainda que a interação intermolecular seja modificada. Baseado nos dados da fase líquida, não se observaram grandes efeitos da organização de ânions ao redor do centro de carga dos cátions com a variação da cadeia alquil. Desta forma espera-se que a heterogeneidade estrutural associada a K esteja ligada ao potencial de deformação Δ_0 .

6.4 Conclusões

Nesta seção foram mostrados e discutidos em linhas gerais o efeito de altas pressões e baixas temperaturas sobre a estrutura e sobre as velocidades do som de alta frequência de alguns líquidos iônicos. Observou-se que tendências observadas experimentalmente por difração de raios-X para sistemas amorfos podem ser capturadas por simulações MD. De maneira geral foi observado também um comportamento similar entre modos acústicos em diferentes pressões e temperaturas com o comportamento do pico de bóson. Isto reflete a atribuição da literatura que este modo seja de natureza acústica. Também foi observada a possibilidade de experimentos Brillouin de luz para se inferir acerca da transição vítrea deste tipo de sistema.

Existem diversas perspectivas possíveis para este tipo de estudo do ponto de vista computacional. Além da possibilidade mencionada anteriormente de se adotar estratégias de não-equilíbrio para o estudo dos tempos de relaxação estrutural,[273] existe o interesse de incorporar campos de força para a simulação que sejam mais precisos.

Do ponto de vista experimental, especialmente da espectroscopia Brillouin, a mudança de geometrias experimentais de retroespalhamento para a geometria de “platelet” permitiria estudos em altas pressões, baixas temperaturas e a determinação simultânea dos picos

Brillouin associados aos modos transversais e longitudinais, além do índice de refração da amostra. Entretanto, a implementação deste tipo de arranjo em sistemas de bancada é complexa e pouco prática, dadas as próprias peculiaridades da espectroscopia Brillouin.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e a dinâmica coletiva de líquidos iônicos utilizando-se métodos de química computacional (cálculos de química quântica e simulação de dinâmica molecular clássica) e experimentais (difração de raios-X, espalhamento inelástico (Brillouin) de raios-X e de luz e, espalhamento Raman). Como foi possível observar, com apenas refinamentos de parte dos parâmetros de campos de força para simulação de líquidos iônicos, foi possível obter-se boa concordância entre dados experimentais e dados obtidos por simulação. Ressalta-se que tanto em condições ambientes quanto em altas pressões (conforme o caso do líquido iônico $[C_2C_1Im][NTf_2]$).

Especialmente pertinente à análise das curvas de dispersão acústica destes líquidos, foi possível observar-se que a inclusão de polarização influencia apenas marginalmente na performance do campo de força. Dada a ligação deste tipo de propriedade o balanço das diferentes interações moleculares, tem-se que o balanço entre interações eletrostáticas e dispersivas para ambos campos de força concorda bem com previsões para pares de íons obtidas em nível SAPT2+ e base aug-cc-pVDZ (nível prata de precisão). Portanto, não existe grande ganho de capacidade de previsão do campo de força, tanto do ponto de vista energético quanto do ponto de vista de propriedades coletivas (acústicas) de alta frequência. Entretanto, é sabido que campos de carga fixa não são adequados para a descrição da dinâmica coletiva (óptica), de alta frequência.

Dados experimentais da estrutura de líquidos iônicos com diferentes tamanhos de cadeia alquil mostraram o fenômeno da heterogeneidade estrutural, evidenciado pelo pré-pico do fator de estrutura estático para amostras baseadas no cátion dialquilimidazólico com substituintes alifáticos (sistemas usuais). Entretanto, observou-se que para cátions tetralquilamônios e para cátions dialquilimidazólicos com substituintes aromáticos, apesar

de também apresentarem nanoestruturação, não apresentaram assinaturas estruturais nos padrões de difração de raios-X.

No caso de líquidos iônicos em solução com íons Li^+ , foi possível observar-se o ponto pseudo-isobástico via espectroscopia Raman (para o modo do ânion $[\text{NTf}_2]^-$ em 740 cm^{-1}), entretanto, foi possível observar também, via simulação de dinâmica molecular, a presença de três populações distintas, ao contrário do sugerido anteriormente na literatura. Também foi reproduzido o efeito do aumento da concentração de íons Li^+ no padrão de difração e raios-X deste líquido iônico. Do ponto de vista dinâmico, foi possível justificar-se o comportamento não linear dos tempos de relaxação estrutural com a fração de Li^+ , apesar de ser observado aumento da viscosidade (uma medida da relaxação estrutural) com o aumento da concentração deste soluto dentro do contexto da teoria de Frenkel e de Maxwell para a viscoelasticidade.

No caso dos sistemas tradicionais, *i.e.*, dialquilimidazólicos com ânions $[\text{BF}_4]^-$ a análise preliminar de dados de espalhamento inelástico de raios-X e da espectroscopia Brillouin revelou que um fator preponderante para a dinâmica coletiva de alta frequência e para a transição vítrea destes sistemas não está ligado exclusivamente à presença de cadeias alquílicas grandes (e da nanoestruturação do líquido), mas sim a diferença entre os tamanhos de cátions e ânions. Ainda, observou-se que o impacto na dispersão de modos acústicos para estes sistemas era maior quando havia a substituição de ânions para um mesmo cátion. Observou-se também, via simulações, que substituintes aromáticos ou alquil alifáticos influenciavam mais em parâmetros como a difusão e relaxação estrutural, mas possuíam pouco efeito sobre as curvas de dispersão do sistema, evidenciado pela similaridade da organização de ânions ao redor dos cátions.

8. REFERÊNCIAS

- [1] J. S. Wilkes, "A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents," *Green Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 73–80, Apr. 2002.
- [2] M. Gaune-Escard and K. R. Seddon, Eds., *Molten Salts and Ionic Liquids: Never the Twain?* Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [3] C. Austen Angell, Y. Ansari, and Z. Zhao, "Ionic Liquids: Past, present and future," *Faraday Discuss.*, vol. 154, no. 0, pp. 9–27, 2012.
- [4] T. Welton, "Ionic liquids: a brief history," *Biophys. Rev.*, vol. 10, no. 3, pp. 691–706, Jun. 2018.
- [5] R. J. Gale and D. G. Lovering, Eds., *Molten Salt Techniques, volume 3*, 1st ed. New York: Springer US, 1987.
- [6] S. M. Urahata and M. C. C. Ribeiro, "Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 4, p. 1855, Jan. 2004.
- [7] M. Revere and M. P. Tosi, "Structure and dynamics of molten salts," *Reports Prog. Phys.*, vol. 49, no. 9, pp. 1001–1081, Sep. 1986.
- [8] J. S. Wilkes, "Molten Salts and Ionic Liquids - Are They Not the Same Thing?," in *ECS Transactions*, 2007, vol. 3, pp. 3–7.
- [9] F. H. Hurley and T. P. Wier, "The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98, no. 5, p. 207, 1951.
- [10] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed. West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [11] A. A. Fannin, L. A. King, J. A. Levisky, and J. S. Wilkes, "Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 1. Ion interactions by nuclear magnetic resonance spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 12, pp. 2609–2614, Jun. 1984.
- [12] A. A. Fannin *et al.*, "Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 12, pp. 2614–2621, Jun. 1984.
- [13] V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, and M. C. C. Ribeiro, "Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 10, pp. 7053–7112, May 2017.
- [14] R. Heaton and P. Madden, "Fluctuating ionic polarizabilities in the condensed phase: first-principles calculations of the Raman spectra of ionic melts," *Mol. Phys.*, vol. 106, no. 12, pp. 1703–1719, Jun. 2008.
- [15] M. B. Alves, V. O. Santos jr., V. C. D. Soares, P. A. Z. Suarez, and J. C. Rubim, "Raman spectroscopy of ionic liquids derived from 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride and niobium chloride or zinc chloride mixtures," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, no. 10, pp. 1388–1395, Oct. 2008.
- [16] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 13, p. 965, 1992.
- [17] H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt, and T. Welton, "Mixtures of

- ionic liquids.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 23, pp. 7780–802, Dec. 2012.
- [18] L. F. O. Faria, V. H. Paschoal, T. A. Lima, F. F. Ferreira, R. S. Freitas, and M. C. C. Ribeiro, “Local Order–Disorder Transition Driving by Structural Heterogeneity in a Benzyl Functionalized Ionic Liquid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 121, no. 42, pp. 9902–9909, Oct. 2017.
- [19] H. Abe, T. Takekiyo, M. Aono, H. Kishimura, Y. Yoshimura, and N. Hamaya, “Polymorphs in room-temperature ionic liquids: Hierarchical structure, confined water and pressure-induced frustration,” *J. Mol. Liq.*, vol. 210, pp. 200–214, Oct. 2015.
- [20] Y. Yoshimura, T. Takekiyo, H. Abe, and N. Hamaya, “High-pressure phase behavior of the room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium nitrate,” *J. Mol. Liq.*, vol. 206, pp. 89–94, Jun. 2015.
- [21] V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, and M. C. C. Ribeiro, “Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids,” *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 10, pp. 7053–7112, May 2017.
- [22] W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell, “Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 25, pp. 6170–6178, Jun. 2003.
- [23] Z. Akdeniz and M. P. Tosi, “Correlations between Entropy and Volume of Melting in Halide Salts,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 437, no. 1899, pp. 85–96, Apr. 1992.
- [24] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, and X. Zhang, “Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 35, no. 4, pp. 1475–1517, Dec. 2006.
- [25] NIST Boulder Laboratories, “Thermodynamics Source Database.” [Online]. Available: <http://doi.org/10.18434/T4D303>. [Accessed: 15-Mar-2019].
- [26] M. J. Francis, “Effect of Degassing on the Electrical Conductivity of Pure Water and Potassium Chloride Solutions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 37, pp. 14563–14569, Sep. 2008.
- [27] G. J. Janz, C. B. Allen, N. P. Bansal, R. M. Murphy, and R. P. T. Tomkins, *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems*. National Standard Reference Data Systems, 1999.
- [28] M. J. Earle *et al.*, “The distillation and volatility of ionic liquids,” *Nature*, vol. 439, no. 7078, pp. 831–834, Feb. 2006.
- [29] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 3rd ed. Amsterdam: Academic Press, 2006.
- [30] J. N. A. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, J. Lopes, and A. A. H. Padua, “Nanostructural Organization in Ionic Liquids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 7, pp. 3330–3335, Feb. 2006.
- [31] A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif, and E. Di Cola, “Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids.,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 18, pp. 4641–4, May 2007.
- [32] A. Lewandowski and A. Swiderska-Mocek, “Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries- An overview of electrochemical studies,” *J. Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 601–609, 2009.
- [33] K. Ueno *et al.*, “Li + Solvation and Ionic Transport in Lithium Solvate Ionic Liquids Diluted by Molecular Solvents,” *J. Phys. Chem. C*, p. acs.jpcc.5b11642, Dec. 2015.
- [34] J. B. Haskins, C. W. Bauschlicher, and J. W. Lawson, “Ab Initio Simulations and Electronic

- Structure of Lithium-Doped Ionic Liquids: Structure, Transport, and Electrochemical Stability,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 46, pp. 14705–14719, Nov. 2015.
- [35] H. Liu and E. Maginn, “Effect of ion structure on conductivity in lithium-doped ionic liquid electrolytes: a molecular dynamics study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 11, p. 114508, Sep. 2013.
- [36] M. J. Monteiro, F. F. C. Bazito, L. J. a Siqueira, M. C. C. Ribeiro, and R. M. Torresi, “Transport Coefficients, Raman Spectroscopy, and Computer Simulation of Lithium Salt Solutions in an Ionic Liquid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 7, pp. 2102–2109, Feb. 2008.
- [37] B. G. Nicolau, A. Sturlaugson, K. Fruchey, M. C. C. Ribeiro, and M. D. Fayer, “Room temperature ionic liquid-lithium salt mixtures: optical Kerr effect dynamical measurements,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 25, pp. 8350–6, Jul. 2010.
- [38] V. L. Martins, B. G. Nicolau, S. M. Urahata, M. C. C. Ribeiro, and R. M. Torresi, “Influence of the Water Content on the Structure and Physicochemical Properties of an Ionic Liquid and Its Li + Mixture,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 29, pp. 8782–8792, Jul. 2013.
- [39] J. Huang, A. Riisager, P. Wasserscheid, and R. Fehrmann, “Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids,” *Chem. Commun.*, vol. 39, no. 38, p. 4027, Oct. 2006.
- [40] M. Besnard *et al.*, “CO₂ in 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. 2. NMR Investigation of Chemical Reactions,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 20, pp. 4890–4901, May 2012.
- [41] X. Han and D. W. Armstrong, “Ionic Liquids in Separations,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, no. 11, pp. 1079–1086, Nov. 2007.
- [42] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, and Y. Zhou, “Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, no. 38, pp. 4988–4992, Sep. 2004.
- [43] H. Olivier-Bourbigou and L. Magna, “Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 182–183, pp. 419–437, May 2002.
- [44] H. Ohno and Y. Fukaya, “Task Specific Ionic Liquids for Cellulose Technology,” *Chem. Lett.*, vol. 38, no. 1, pp. 2–7, Nov. 2009.
- [45] H. Wang, G. Gurau, and R. D. Rogers, “Ionic liquid processing of cellulose,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 4, pp. 1519–1537, 2012.
- [46] Y. Zhou and J. Qu, “Ionic Liquids as Lubricant Additives: A Review,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 4, pp. 3209–3222, 2017.
- [47] T. J. S. Schubert, “Current and Future Ionic Liquid Markets,” 2017, pp. 35–65.
- [48] M. C. C. Ribeiro, A. A. H. Pádua, and M. F. C. Gomes, “Glass transition of ionic liquids under high pressure,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 24, p. 244514, Jun. 2014.
- [49] M. C. C. Ribeiro, “High-frequency acoustic modes in an ionic liquid,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 11, p. 114505, Sep. 2013.
- [50] M. C. C. Ribeiro, “Low-frequency Raman spectra and fragility of imidazolium ionic liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 2, p. 024503, Jul. 2010.
- [51] M. C. C. Ribeiro, “Correlation between quasielastic Raman scattering and configurational entropy in an ionic liquid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 18, pp. 5008–15, May 2007.
- [52] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A New Type of Secondary Radiation,” *Nature*, vol. 121,

pp. 501–502, 1928.

- [53] C. V. Raman and B. V. R. Rao, “Light Scattering and Fluid Viscosity,” *Nature*, vol. 141, pp. 242–243, 1938.
- [54] U. Balucani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*. New York: Oxford University Press, 1995.
- [55] L. Berthier and G. Biroli, “Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, no. 2, pp. 587–645, Jun. 2011.
- [56] J. C. Dyre, “Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, no. 3, pp. 953–972, Sep. 2006.
- [57] T. Scopigno, G. Ruocco, and F. Sette, “Microscopic dynamics in liquid metals: The experimental point of view,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 77, no. 3, pp. 881–933, Sep. 2005.
- [58] K. Trachenko and V. V. Brazhkin, “Collective modes and thermodynamics of the liquid state,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 79, no. 1, p. 016502, Jan. 2016.
- [59] D. Bolmatov, V. V. Brazhkin, and K. Trachenko, “Thermodynamic behaviour of supercritical matter,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 2331, Dec. 2013.
- [60] D. Bolmatov, V. V. Brazhkin, and K. Trachenko, “The phonon theory of liquid thermodynamics,” *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 1, p. 421, Dec. 2012.
- [61] W. Schirmacher, *Theory of Liquids and Other Disordered Media*, vol. 887. Springer Berlin, 2015.
- [62] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1987.
- [63] S. Ranganathan and S. Yip, “Memory functions for kinetic theory models of density fluctuations in fluids,” *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 100, no. 1, pp. 127–139, Jan. 1980.
- [64] G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 6th ed. Burlington, MA: Elsevier Academic Press, 2005.
- [65] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O’Keefe, and B. T. M. Willis, “Intensity of diffracted intensities,” in *International Tables for Crystallography*, Chester, England: International Union of Crystallography, 2006, pp. 554–595.
- [66] T. Egami and S. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks, Volume 16*, 2nd ed. Oxford: Pergamon, 2012.
- [67] W. Götze and L. Sjögren, “Comments on the mode coupling theory for structural relaxation,” *Chem. Phys.*, vol. 212, pp. 47–59, 1996.
- [68] K. Trachenko and V. V. Brazhkin, “Understanding the problem of glass transition on the basis of elastic waves in a liquid,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 42, p. 425104, Oct. 2009.
- [69] L. Hong, B. Begen, A. Kisliuk, V. N. Novikov, and A. P. Sokolov, “Influence of pressure on fast picosecond relaxation in glass-forming materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 10, p. 104207, Mar. 2010.
- [70] J. C. Dyre and W. H. Wang, “The instantaneous shear modulus in the shoving model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 22, p. 224108, Jun. 2012.
- [71] E. M. Lifshitz and L. D. Landau, *Theory of Elasticity: Course of Theoretical Physics Volume*

- 7, 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1970.
- [72] E. Duval, T. Deschamps, and L. Saviot, “Poisson ratio and excess low-frequency vibrational states in glasses,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 6, p. 064506, 2013.
 - [73] T. C. Penna, L. F. O. Faria, J. R. Matos, and M. C. C. Ribeiro, “Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 10, p. 104503, Mar. 2013.
 - [74] V. H. Paschoal and M. C. C. Ribeiro, “Molecular dynamics simulations of high-frequency sound modes in ionic liquids,” *J. Mol. Liq.*, vol. 210, pp. 252–256, Oct. 2015.
 - [75] G. Monaco and V. M. Giordano, “Breakdown of the Debye approximation for the acoustic modes with nanometric wavelengths in glasses,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 106, no. 10, pp. 3659–63, Mar. 2009.
 - [76] L. Comez, C. Masciovecchio, G. Monaco, and D. Fioretto, “Progress in Liquid and Glass Physics by Brillouin Scattering Spectroscopy,” in *Solid State Physics*, R. E. Camley and R. L. Stamps, Eds. San Diego, California, USA: Elsevier, 2012, pp. 1–77.
 - [77] M. Zanatta *et al.*, “Collective Ion Dynamics in Liquid Zinc: Evidence for Complex Dynamics in a Non-Free-Electron Liquid Metal,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 18, p. 187801, May 2015.
 - [78] A. S. T. Pires and M. E. Gouvêa, “Comparing the Mori formalism and the green function methods,” *Brazilian J. Phys.*, vol. 34, no. 3b, pp. 1189–1192, Sep. 2004.
 - [79] N. N. Bogolyubov, V. V. Kamaeva, and V. N. Plechko, “Dynamical structure factor and Green’s functions for classical systems,” *Theor. Math. Phys.*, vol. 32, no. 1, pp. 595–602, Jul. 1977.
 - [80] V. N. Novikov and A. P. Sokolov, “Poisson’s ratio and the fragility of glass-forming liquids,” *Nature*, vol. 431, no. 7011, pp. 961–3, Oct. 2004.
 - [81] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, and A. R. Ramos, “Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses. II. A transparent multiparameter theory,” *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 17, no. 7, pp. 1097–1162, Jul. 1979.
 - [82] J. C. Mauro, Y. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta, and D. C. Allan, “Viscosity of glass-forming liquids,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 106, no. 47, pp. 19780–4, Nov. 2009.
 - [83] W. Götze, “Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 11, no. 10A, pp. A1–A45, Mar. 1999.
 - [84] H. Z. Cummins, C. Dreyfus, W. Götze, G. Li, and R. M. Pick, “Brillouin scattering in glass-forming liquids: q -dependent linewidths and the generalized viscosity,” *Phys. Rev. E*, vol. 50, no. 6, pp. 4847–4852, Dec. 1994.
 - [85] W. Gotze and L. Sjogren, “Relaxation processes in supercooled liquids,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 55, pp. 241–376, 1992.
 - [86] W. Götze, *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids*. Oxford: Oxford University Press, 2008.
 - [87] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. New Jersey: Princeton University, 1996.
 - [88] J. C. Dyre, T. Hechsher, and K. Niss, “A brief critique of the Adam–Gibbs entropy model,” *J.*

Non. Cryst. Solids, vol. 355, no. 10–12, pp. 624–627, May 2009.

- [89] V. V. Brazhkin and K. Trachenko, “Collective excitations and thermodynamics of disordered state: new insights into an old problem,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 39, pp. 11417–27, Oct. 2014.
- [90] T. Iwashita, D. M. Nicholson, and T. Egami, “Elementary Excitations and Crossover Phenomenon in Liquids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 20, p. 205504, May 2013.
- [91] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [92] B. Nagy and F. Jensen, “Basis Sets in Quantum Chemistry,” in *Reviews in Computational Chemistry, Volume 30*, 1st ed., A. L. Parril and K. B. Lipkowitz, Eds. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2017, pp. 93–149.
- [93] N. Argaman and G. Makov, “Density functional theory: An introduction,” *Am. J. Phys.*, vol. 68, no. 1, pp. 69–79, Jan. 2000.
- [94] L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, and S. Grimme, “A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 48, pp. 32184–32215, 2017.
- [95] J. L. Bao, L. Gagliardi, and D. G. Truhlar, “Self-Interaction Error in Density Functional Theory: An Appraisal,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 9, pp. 2353–2358, May 2018.
- [96] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,” *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 7, p. 5648, Apr. 1993.
- [97] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, “A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP),” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, no. 1–3, pp. 51–57, Jul. 2004.
- [98] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, “Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory,” *J. Comput. Chem.*, vol. 32, no. 7, pp. 1456–1465, May 2011.
- [99] P. G. Logrado and J. D. M. Vianna, “Partitioning technique procedure revisited: Formalism and first application to atomic problems,” *J. Math. Chem.*, vol. 22, no. 2–4, pp. 107–116, 1997.
- [100] A. M. Maniero, J. F. Rocha Neto, L. A. C. Malbouisson, and J. D. M. Vianna, “Partitioning technique procedure revisited: Application to many-electron systems using the Møller-Plesset Hamiltonian,” *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 90, no. 6, pp. 1586–1595, 2002.
- [101] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics: Vol. 3, Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*, 3rd ed. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- [102] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, 2nd ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [103] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
- [104] Y. Mei, A. C. Simmonett, F. C. Pickard, R. A. DiStasio, B. R. Brooks, and Y. Shao, “Numerical study on the partitioning of the molecular polarizability into fluctuating charge and induced atomic dipole contributions,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 22, pp. 5865–82,

Jun. 2015.

- [105] C. M. Breneman and K. B. Wiberg, "Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis," *J. Comput. Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 361–373, Apr. 1990.
- [106] A. D. Buckingham, "Theory of long-range dispersion forces," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 40, p. 232, 1965.
- [107] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz, "Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes," *Chem. Rev.*, vol. 94, no. 7, pp. 1887–1930, Nov. 1994.
- [108] J. M. Turney *et al.*, "Psi4: an open-source *ab initio* electronic structure program," *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 556–565, Jul. 2012.
- [109] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2013.
- [110] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz, "Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes," *Chem. Rev.*, vol. 94, no. 7, pp. 1887–1930, Nov. 1994.
- [111] A. J. Stone and M. Alderton, "Distributed multipole analysis," *Mol. Phys.*, vol. 56, no. 5, pp. 1047–1064, Aug. 2006.
- [112] O. A. Stasyuk, R. Sedlak, C. F. Guerra, and P. Hobza, "Comparison of the DFT-SAPT and Canonical EDA Schemes for the Energy Decomposition of Various Types of Noncovalent Interactions," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 14, no. 7, pp. 3440–3450, Jul. 2018.
- [113] T. M. Parker, L. A. Burns, R. M. Parrish, A. G. Ryno, and C. D. Sherrill, "Levels of symmetry adapted perturbation theory (SAPT). I. Efficiency and performance for interaction energies," *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 9, p. 094106, Mar. 2014.
- [114] M. J. Frisch *et al.*, "Gaussian 09." Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
- [115] J. N. C. Lopes, A. A. H. Padua, J. N. Canongia Lopes, and A. a. H. Pádua, "CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 131, no. 3, p. 1129, Feb. 2012.
- [116] O. Borodin, "Polarizable force field development and molecular dynamics simulations of ionic liquids.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 33, pp. 11463–78, Aug. 2009.
- [117] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Reduced and quenched polarizabilities of interior atoms in molecules," *Chem. Sci.*, vol. 4, no. 6, p. 2349, 2013.
- [118] T. A. Halgren, "The representation of van der Waals (vdW) interactions in molecular mechanics force fields: potential form, combination rules, and vdW parameters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 20, pp. 7827–7843, Sep. 1992.
- [119] S. Toxvaerd and J. C. Dyre, "Communication: Shifted forces in molecular dynamics," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 8, p. 081102, Feb. 2011.
- [120] C. J. Fennell and J. D. Gezelter, "Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics.," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 23, p. 234104, Jun. 2006.
- [121] H. Wang, P. Zhang, and C. Schütte, "On the Numerical Accuracy of Ewald, Smooth Particle

- Mesh Ewald, and Staggered Mesh Ewald Methods for Correlated Molecular Systems,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 8, no. 9, pp. 3243–3256, Sep. 2012.
- [122] F. Dommert, K. Wendler, B. Qiao, L. Delle Site, and C. Holm, “Generic force fields for ionic liquids,” *J. Mol. Liq.*, vol. 192, pp. 32–37, Apr. 2014.
- [123] F. Dommert, K. Wendler, R. Berger, L. Delle Site, and C. Holm, “Force Fields for Studying the Structure and Dynamics of Ionic Liquids: A Critical Review of Recent Developments,” *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 7, pp. 1625–1637, May 2012.
- [124] A. de O. Cavalcante, M. C. C. Ribeiro, and M. S. Skaf, “Polarizability effects on the structure and dynamics of ionic liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 14, p. 144108, Apr. 2014.
- [125] T. Y. Yan, C. J. Burnham, M. G. Del Popolo, and G. A. Voth, “Molecular dynamics simulation of ionic liquids: The effect of electronic polarizability,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 32, pp. 11877–11881, 2004.
- [126] M. C. C. Ribeiro and L. C. J. Almeida, “Validating a polarizable model for the glass-forming liquid $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$ by ab initio calculations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 11, p. 4722, Sep. 2000.
- [127] E. M. Adams, I. R. McDonald, and K. Singer, “Collective Dynamical Properties of Molten Salts: Molecular Dynamics Calculations on Sodium Chloride,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 357, no. 1688, pp. 37–57, Oct. 1977.
- [128] M. J. L. Sangster and M. Dixon, “Interionic potentials in alkali halides and their use in simulations of the molten salts,” *Adv. Phys.*, vol. 25, no. 3, pp. 247–342, Jun. 2006.
- [129] D. Bedrov, J.-P. Piquemal, O. Borodin, A. D. MacKerell, B. Roux, and C. Schröder, “Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids and Electrolytes Using Polarizable Force Fields,” *Chem. Rev.*, p. acs.chemrev.8b00763, May 2019.
- [130] K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry, Volume 18*, vol. 18. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [131] C. Schröder and O. Steinhauser, “The influence of electrostatic forces on the structure and dynamics of molecular ionic liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 22, p. 224503, Jun. 2008.
- [132] T. Taylor, M. Schmollngruber, C. Schröder, and O. Steinhauser, “The effect of Thole functions on the simulation of ionic liquids with point induced dipoles at various densities,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 20, p. 204119, May 2013.
- [133] A. Dequidt, J. Devémy, and A. A. H. Pádua, “Thermalized Drude Oscillators with the LAMMPS Molecular Dynamics Simulator,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 56, no. 1, pp. 260–268, Jan. 2016.
- [134] A. Dequidt, J. Devémy, and A. A. H. Pádua, “Thermalized Drude Oscillators with the LAMMPS Molecular Dynamics Simulator,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 56, no. 1, pp. 260–268, Jan. 2016.
- [135] A. Albaugh and T. Head-Gordon, “A New Method for Treating Drude Polarization in Classical Molecular Simulation,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 13, no. 11, pp. 5207–5216, Nov. 2017.
- [136] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, a. DiNola, and J. R. Haak, “Molecular dynamics with coupling to an external bath,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 8, p. 3684, 1984.

- [137] T. Morishita, "Fluctuation formulas in molecular-dynamics simulations with the weak coupling heat bath," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 8, p. 2976, Aug. 2000.
- [138] S. Melchionna, G. Ciccotti, and B. Lee Holian, "Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size," *Mol. Phys.*, vol. 78, no. 3, pp. 533–544, Feb. 1993.
- [139] M. Griebel, S. Knapek, and G. Zumbusch, *Numerical simulation in molecular dynamics*. 2007.
- [140] E. Choi, J. G. McDaniel, J. R. Schmidt, and A. Yethiraj, "First-Principles, Physically Motivated Force Field for the Ionic Liquid [BMIM][BF₄]," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 15, pp. 2670–2674, Aug. 2014.
- [141] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 45, pp. 11225–11236, Jan. 1996.
- [142] W. D. Cornell *et al.*, "A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 19, pp. 5179–5197, May 1995.
- [143] J. W. Ponder *et al.*, "Current status of the AMOEBA polarizable force field," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 8, pp. 2549–64, Mar. 2010.
- [144] P. S. Kulkarni, L. C. L. Branco, J. J. G. Crespo, M. ?Cristian. C. Nunes, A. Raymundo, and C. ?M. A. M. Afonso, "Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations," *Chemistry*, vol. 13, no. 30, pp. 8478–8488, Oct. 2007.
- [145] J. B. Hooper, O. N. Starovoytov, O. Borodin, D. Bedrov, and G. D. Smith, "Molecular dynamics simulation studies of the influence of imidazolium structure on the properties of imidazolium/azide ionic liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 19, p. 194506, May 2012.
- [146] J. N. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua, "Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 43, pp. 16893–16898, Oct. 2004.
- [147] T. A. Lima, V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, M. C. C. Ribeiro, and C. Giles, "Comparing two tetraalkylammonium ionic liquids. I. Liquid phase structure," *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 22, p. 224504, Jun. 2016.
- [148] K. Shimizu, M. Tariq, M. F. Costa Gomes, L. P. N. Rebelo, and J. N. Canongia Lopes, "Assessing the dispersive and electrostatic components of the cohesive energy of ionic liquids using molecular dynamics simulations and molar refraction data," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 17, pp. 5831–4, May 2010.
- [149] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *J. Comput. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, Mar. 1995.
- [150] W. M. Brown, P. Wang, S. J. Plimpton, and A. N. Tharrington, "Implementing molecular dynamics on hybrid high performance computers – short range forces," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 182, no. 4, pp. 898–911, Apr. 2011.
- [151] W. M. Brown, A. Kohlmeyer, S. J. Plimpton, and A. N. Tharrington, "Implementing molecular dynamics on hybrid high performance computers – Particle–particle particle–mesh," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 183, no. 3, pp. 449–459, Mar. 2012.
- [152] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martínez, "PACKMOL: A package for

- building initial configurations for molecular dynamics simulations,” *J. Comput. Chem.*, vol. 30, no. 13, pp. 2157–2164, Oct. 2009.
- [153] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht, “Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 17, p. 8254, 1999.
- [154] M. Brehm and B. Kirchner, “TRAVIS - A Free Analyzer and Visualizer for Monte Carlo and Molecular Dynamics Trajectories,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 51, no. 8, pp. 2007–2023, Aug. 2011.
- [155] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [156] R. Singh and F. Riess, “The 1930 Nobel Prize for Physics: A Close Decision?,” *Notes Rec. R. Soc. Lond.*, vol. 55, no. 2, pp. 267–283, 2001.
- [157] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed. Princeton: D. Van Nostrand Company Inc., 1963.
- [158] G. C. Schatz and M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*. Mineola, New York: Dover Publications, Inc., 2002.
- [159] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2nd ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008.
- [160] S. N. Yannopoulos, K. S. Andrikopoulos, and G. Ruocco, “On the analysis of the vibrational Boson peak and low-energy excitations in glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 42–49, pp. 4541–4551, Nov. 2006.
- [161] D. Kajiya and K. Saitow, “Investigation of attractive and repulsive interactions associated with ketones in supercritical CO₂, based on Raman spectroscopy and theoretical calculations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 5, p. 054509, Aug. 2013.
- [162] D. W. Oxtoby, “Hydrodynamic theory for vibrational dephasing in liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 70, no. 6, p. 2605, Jul. 1979.
- [163] A. G. Kalampounias, “Dilution effect on the vibrational frequency and vibrational relaxation of PbCl₂–KCl ionic liquids,” *J. Mol. Liq.*, vol. 202, pp. 68–74, Feb. 2015.
- [164] T. C. Penna, L. F. O. Faria, and M. C. C. Ribeiro, “Raman band shape analysis of cyanate-anion ionic liquids,” *J. Mol. Liq.*, vol. 209, pp. 676–682, Sep. 2015.
- [165] K. S. Schweizer and D. Chandler, “VIBRATIONAL DEPHASING AND FREQUENCY-SHIFTS OF POLYATOMIC-MOLECULES IN SOLUTION,” *J. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 5, pp. 2296–2314, 1982.
- [166] R. Shuker and R. W. Gammon, “Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 25, no. 4, pp. 222–225, Jul. 1970.
- [167] M. C. C. Ribeiro, “Intermolecular vibrations and fast relaxations in supercooled ionic liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 24, p. 244507, Jun. 2011.
- [168] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, and A. P. Sokolov, “Log-normal spectrum of low-energy vibrational excitations in glasses,” *Phys. Lett. A*, vol. 153, no. 1, pp. 63–66, Feb. 1991.
- [169] J. H. R. Clarke, “Raman spectra of lattice vibrations in liquid and solid monovalent metal nitrates,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 39–42, Sep. 1969.

- [170] J. H. R. Clarke and P. J. Hartley, "Interpretation of the low frequency Raman spectra of molten lithium nitrate and molten silver nitrate," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 68, p. 1634, Jan. 1972.
- [171] W. A. Bassett, "Diamond anvil cell, 50th birthday," *High Press. Res.*, vol. 29, no. 2, pp. CP5-186, 2009.
- [172] L. F. O. Faria, M. M. Nobrega, M. L. A. Temperini, and M. C. C. Ribeiro, "Ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion for high-pressure Raman spectroscopy measurements," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 44, no. 3, pp. 481–484, Mar. 2013.
- [173] R. N. Jeffery, J. D. Barnett, H. B. Vanfleet, and H. T. Hall, "Pressure Calibration to 100 kbar Based on the Compression of NaCl," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 8, pp. 3172–3180, Jul. 1966.
- [174] Y. Akahama and H. Kawamura, "Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 310GPa," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 4, p. 043516, Aug. 2006.
- [175] N. J. Hess and D. Schiferl, "Comparison of the pressure-induced frequency shift of Sm:YAG to the ruby and nitrogen vibron pressure scales from 6 to 820 K and 0 to 25 GPa and suggestions for use as a high-temperature pressure calibrant," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 5, pp. 2082–2086, Mar. 1992.
- [176] D. D. Ragan, R. Gustavsen, and D. Schiferl, "Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 12, p. 5539, Dec. 1992.
- [177] G. J. Piermarini, "Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 12, p. 5377, Oct. 1973.
- [178] R. G. Munro, S. Block, and G. J. Piermarini, "Correlation of the glass transition and the pressure dependence of viscosity in liquids," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 11, pp. 6779–6783, Nov. 1979.
- [179] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, and S. Block, "Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence," *Science*, vol. 176, no. 4032, pp. 284–5, Apr. 1972.
- [180] J. K. Cockcroft and A. Fitch, "Experimental Setups," in *Powder Diffraction: Theory and Practice*, R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, Eds. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 20–57.
- [181] A. H. Said, H. Sinn, and R. Divan, "New developments in fabrication of high-energy-resolution analyzers for inelastic X-ray spectroscopy," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 18, no. 3, pp. 492–496, May 2011.
- [182] F. Sette, "Dynamics of Glasses and Glass-Forming Liquids Studied by Inelastic X-ray Scattering," *Science (80-.)*, vol. 280, no. 5369, pp. 1550–1555, Jun. 1998.
- [183] J. G. Dil, N. C. J. A. van Hijningen, F. van Dorst, and R. M. Aarts, "Tandem multipass Fabry-Perot interferometer for Brillouin scattering," *Appl. Opt.*, vol. 20, no. 8, p. 1374, Apr. 1981.
- [184] D. D. Jenkins, "Refractive indices of solutions," *Phys. Educ.*, vol. 17, no. 2, p. 413, Mar. 1982.
- [185] S. Singh, "Refractive Index Measurement and its Applications," *Phys. Scr.*, vol. 65, no. 2, pp. 167–180, Jan. 2002.

- [186] N. Zhao, H. B. Menegolla, V. Degirmenci, Z. Wagner, M. Bendová, and J. Jacquemin, "Group Contribution Method for Evaluation of Volumetric Properties of Ionic Liquids Using Experimental Data Recommended by Mathematical Gnostics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 23, pp. 6827–6840, Jun. 2017.
- [187] L. Comez, D. Fioretto, F. Scarponi, and G. Monaco, "Density fluctuations in the intermediate glass-former glycerol: A Brillouin light scattering study," *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 12, pp. 6032–6043, Sep. 2003.
- [188] M. Wojdyr, "Fityk : a general-purpose peak fitting program," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 43, no. 5, pp. 1126–1128, Oct. 2010.
- [189] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, and R. Caminiti, "Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 27–33, Jan. 2012.
- [190] T. A. Lima, L. F. O. Faria, V. H. Paschoal, and M. C. C. Ribeiro, "Communication: Glass transition and melting lines of an ionic liquid," *J. Chem. Phys.*, vol. 148, no. 17, p. 171101, May 2018.
- [191] C. S. Santos, H. V. R. Annapureddy, N. S. Murthy, H. K. Kashyap, E. W. Castner, and C. J. Margulis, "Temperature-dependent structure of methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide: X ray scattering and simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 6, p. 064501, Feb. 2011.
- [192] T. Pott and P. Méléard, "New insight into the nanostructure of ionic liquids: a small angle X-ray scattering (SAXS) study on liquid tri-alkyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amides and their mixtures.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 26, pp. 5469–75, Jul. 2009.
- [193] K. Shimizu, A. A. H. Pádua, and J. N. Canongia Lopes, "Nanostructure of trialkylmethylammonium bistriflamide ionic liquids studied by molecular dynamics.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 47, pp. 15635–41, Dec. 2010.
- [194] L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, "Alkoxy Chain Effect on the Viscosity of a Quaternary Ammonium Ionic Liquid: Molecular Dynamics Simulations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 4, pp. 1074–1079, Jan. 2009.
- [195] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, and M. Watanabe, "Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 13, pp. 6103–6110, Apr. 2005.
- [196] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, "Anion effects on gas solubility in ionic liquids.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 13, pp. 6366–74, Apr. 2005.
- [197] K. Shimizu, C. E. S. Bernardes, and J. N. Canongia Lopes, "Structure and Aggregation in the 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid Homologous Series," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 2, pp. 567–576, Jan. 2014.
- [198] E. Bodo, L. Gontrani, R. Caminiti, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, and A. Triolo, "Structural Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide Ionic Liquids: X-ray Diffraction Data and Molecular Dynamics Simulations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 49, pp. 16398–16407, Dec. 2010.
- [199] J. J. Hettige, H. K. Kashyap, H. V. R. Annapureddy, and C. J. Margulis, "Anions, the Reporters of Structure in Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 105–110, 2013.

- [200] P. S. Salmon, "The Structure of Molten and Glassy 2:1 Binary Systems: An Approach Using the Bhatia-Thornton Formalism," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 437, no. 1901, pp. 591–606, Jun. 1992.
- [201] A. B. Bhatia and D. E. Thornton, "Structural Aspects of the Electrical Resistivity of Binary Alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 2, no. 8, pp. 3004–3012, Oct. 1970.
- [202] T. E. Faber and J. M. Ziman, "A theory of the electrical properties of liquid metals," *Philos. Mag.*, vol. 11, no. 109, pp. 153–173, Jan. 1965.
- [203] R. Tao, G. Tamas, L. Xue, S. L. Simon, and E. L. Quitevis, "Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: The Effect of Aliphatic versus Aromatic Functionality," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 9, pp. 2717–2724, Sep. 2014.
- [204] R. Sinclair, "Inelastic neutron scattering from amorphous solids," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 76, pp. 61–78, 1985.
- [205] T. A. Lima *et al.*, "Comparing two tetraalkylammonium ionic liquids. II. Phase transitions," *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 22, 2016.
- [206] J.-C. Lassègues, J. Grondin, C. Aupetit, and P. Johansson, "Spectroscopic Identification of the Lithium Ion Transporting Species in LiTFSI-Doped Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 1, pp. 305–314, Jan. 2009.
- [207] Y. Umebayashi *et al.*, "Lithium Ion Solvation in Room-Temperature Ionic Liquids Involving Bis(trifluoromethanesulfonyl) Imide Anion Studied by Raman Spectroscopy and DFT Calculations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 45, pp. 13028–13032, Nov. 2007.
- [208] Y. Umebayashi *et al.*, "Raman Spectroscopic Studies and Ab Initio Calculations on Conformational Isomerism of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis-(trifluoromethanesulfonyl)amide Solvated to a Lithium Ion in Ionic Liquids: Effects of the Second Solvation Sphere of the Lithium Ion," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 19, pp. 6513–6521, May 2010.
- [209] J. Pitawala, A. Martinelli, P. Johansson, P. Jacobsson, and A. Matic, "Coordination and interactions in a Li-salt doped ionic liquid," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 407, pp. 318–323, Jan. 2015.
- [210] S. Duluard *et al.*, "Lithium solvation and diffusion in the 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, no. 5, pp. 627–632, May 2008.
- [211] L. J. Hardwick, M. Holzapfel, A. Wokaun, and P. Novák, "Raman study of lithium coordination in EMI-TFSI additive systems as lithium-ion battery ionic liquid electrolytes," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, no. 1, pp. 110–112, Jan. 2007.
- [212] S. Saito *et al.*, "Li(+) Local Structure in Hydrofluoroether Diluted Li-Glyme Solvate Ionic Liquid," *J. Phys. Chem. B*, Mar. 2016.
- [213] L. Aguilera, S. Xiong, J. Scheers, and A. Matic, "A structural study of LiTFSI-tetraglyme mixtures: From diluted solutions to solvated ionic liquids," *J. Mol. Liq.*, vol. 210, pp. 238–242, Oct. 2015.
- [214] J. Popovic, C. Pfaffenhuber, J. P. Melchior, and J. Maier, "Determination of individual contributions to the ionic conduction in liquid electrolytes: Case study of LiTf/PEGDME-150," *Electrochem. commun.*, vol. 60, pp. 195–198, Nov. 2015.
- [215] I. Nicotera, C. Oliviero, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, and S. Passerini, "NMR

- investigation of ionic liquid-LiX mixtures: pyrrolidinium cations and TFSI⁻ anions.,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 48, pp. 22814–9, Dec. 2005.
- [216] R. B. Girling and H. F. Shurvell, “A Raman spectroscopic study of complex formation between o-cresol and propionitrile,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 18, no. 1, pp. 77–82, Nov. 1998.
- [217] T. Mandai, S. Tsuzuki, K. Ueno, K. Dokko, and M. Watanabe, “Pentaglyme-K salt binary mixtures: phase behavior, solvate structures, and physicochemical properties,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 4, pp. 2838–49, Jan. 2015.
- [218] T. Umecky, Y. Saito, Y. Okumura, S. Maeda, and T. Sakai, “Ionization condition of lithium ionic liquid electrolytes under the solvation effect of liquid and solid solvents,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 11, pp. 3357–64, Mar. 2008.
- [219] Y. Umebayashi *et al.*, “Liquid Structure of and Li⁺ Ion Solvation in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Based Ionic Liquids Composed of 1-Ethyl-3-methylimidazolium and N-Methyl-N-propylpyrrolidinium Cations,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 42, pp. 12179–12191, Oct. 2011.
- [220] Z. Li, G. D. Smith, and D. Bedrov, “Li⁺ solvation and transport properties in ionic liquid/lithium salt mixtures: a molecular dynamics simulation study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 42, pp. 12801–9, Oct. 2012.
- [221] J. Pitawala, J.-K. Kim, P. Jacobsson, V. Koch, F. Croce, and A. Matic, “Phase behaviour, transport properties, and interactions in Li-salt doped ionic liquids,” *Faraday Discuss.*, vol. 154, pp. 71–80, Nov. 2012.
- [222] K. Fujii *et al.*, “Communication: collective dynamics of room-temperature ionic liquids and their Li ion solutions studied by high-resolution inelastic X-ray scattering,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 15, p. 151101, Apr. 2013.
- [223] S. M. Urahata and M. C. C. Ribeiro, “Collective excitations in an ionic liquid,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 7, p. 074513, Feb. 2006.
- [224] C. Y. Son, J. G. McDaniel, J. R. Schmidt, Q. Cui, and A. Yethiraj, “First-Principles United Atom Force Field for the Ionic Liquid BMIM(+)BF₄(-): An Alternative to Charge Scaling,” *J. Phys. Chem. B*, Apr. 2016.
- [225] U. Balucani, J. P. Brodholt, P. Jedlovsky, and R. Vallauri, “Viscosity of liquid water from computer simulations with a polarizable potential model,” *Phys. Rev. E*, vol. 62, no. 2, pp. 2971–2973, Aug. 2000.
- [226] M. Atilhan, J. Jacquemin, D. Rooney, M. Khraisheh, and S. Aparicio, “Viscous Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 47, pp. 16774–16785, Nov. 2013.
- [227] M. Tariq, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes, and L. P. N. Rebelo, “Viscosity of (C₂–C₁₄) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 301, no. 1, pp. 22–32, Feb. 2011.
- [228] D. Bedrov, J.-P. Piquemal, O. Borodin, A. D. MacKerell, B. Roux, and C. Schröder, “Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids and Electrolytes Using Polarizable Force Fields,” *Chem. Rev.*, p. acs.chemrev.8b00763, May 2019.
- [229] L. J. A. Siqueira, R. A. Ando, F. F. C. Bazito, R. M. Torresi, P. S. Santos, and M. C. C. Ribeiro, “Shielding of Ionic Interactions by Sulfur Dioxide in an Ionic Liquid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 20, pp. 6430–6435, May 2008.

- [230] M. C. C. Ribeiro, "Collective dynamics at high wave vector in the glass-forming liquid $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 15, pp. 6714–6719, Apr. 2001.
- [231] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, vol. 11. Wiley, 2004.
- [232] P. Benassi *et al.*, "Evidence of High Frequency Propagating Modes in Vitreous Silica," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3835–3838, Oct. 1996.
- [233] M. Foret, E. Courtens, R. Vacher, and J.-B. Suck, "Comment on "Evidence of High Frequency Propagating Modes in Vitreous Silica"," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 24, pp. 4669–4669, Jun. 1997.
- [234] J. Schroeder, W. Wu, J. L. Apkarian, M. Lee, L.-G. Hwa, and C. T. Moynihan, "Raman scattering and Boson peaks in glasses: temperature and pressure effects," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 349, pp. 88–97, Dec. 2004.
- [235] P. N. Prasad and R. Kopelman, "External, internal and semi-internal vibrations in molecular solids: spectroscopic criteria for identification," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 21, no. 3, pp. 505–510, Sep. 1973.
- [236] H. Shirota, "Comparison of Low-Frequency Spectra between Aromatic and Nonaromatic Cation Based Ionic Liquids Using Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy," *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 7, pp. 1638–1648, May 2012.
- [237] H. Shirota, S. Kakinuma, K. Takahashi, A. Tago, H. Jeong, and T. Fujisawa, "Ultrafast Dynamics in Aromatic Cation Based Ionic Liquids: A Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopic Study," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 89, no. 9, pp. 1106–1128, Sep. 2016.
- [238] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc, 1987.
- [239] A. J. Sievers and J. B. Page, "Generalized Lyddane-Sachs-Teller relation and disordered solids," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 6, pp. 3455–3459, Feb. 1990.
- [240] A. S. Chaves and S. P. S. Porto, "Generalized Lyddane-Sachs-Teller relation," *Solid State Commun.*, vol. 13, no. 7, pp. 865–868, Oct. 1973.
- [241] J. G. McDaniel and A. Yethiraj, "Influence of Electronic Polarization on the Structure of Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. Lett.*, pp. 4765–4770, Aug. 2018.
- [242] J. M. Caillol, D. Levesque, and J. J. Weis, "Electrical properties of polarizable ionic solutions. I. Theoretical aspects," *J. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 9, p. 5544, Nov. 1989.
- [243] J. M. Caillol, D. Levesque, and J. J. Weis, "Electrical properties of polarizable ionic solutions. II. Computer simulation results," *J. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 9, p. 5555, Nov. 1989.
- [244] A. P. Fröba, H. Kremer, and A. Leipertz, "Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in dependence on temperature at atmospheric pressure.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 39, pp. 12420–30, Oct. 2008.
- [245] H. A. Papazian, "Correlation of surface tension between various liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, no. 22, pp. 5634–5636, Nov. 1971.
- [246] C. F. Holmes, "Relation between surface tension and dielectric constant," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 4, pp. 1014–1016, Feb. 1973.
- [247] T. Singh and A. Kumar, "Static Dielectric Constant of Room Temperature Ionic Liquids:

- Internal Pressure and Cohesive Energy Density Approach,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 41, pp. 12968–12972, Oct. 2008.
- [248] H. Shirota, “Intermolecular/Interionic Vibrations of 1-Methyl-3-*n*-octylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid and Benzene Mixtures,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 26, pp. 7985–7995, Jul. 2013.
- [249] C. Lawler and M. D. Fayer, “The Influence of Lithium Cations on Dynamics and Structure of Room Temperature Ionic Liquids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 33, pp. 9768–9774, Aug. 2013.
- [250] G. Ruocco and F. Sette, “High-frequency vibrational dynamics in glasses,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 41, pp. 9141–9164, Oct. 2001.
- [251] C. Masciovecchio *et al.*, “Observation of large momentum phononlike modes in glasses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 18, pp. 3356–3359, 1996.
- [252] V. N. Novikov and A. P. Sokolov, “A correlation between low-energy vibrational spectra and first sharp diffraction peak in chalcogenide glasses,” *Solid State Commun.*, vol. 77, no. 3, pp. 243–247, Jan. 1991.
- [253] W. Schirmacher, G. Ruocco, and T. Scopigno, “Acoustic Attenuation in Glasses and its Relation with the Boson Peak,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 2, p. 025501, Jan. 2007.
- [254] A. A. Veldhorst and M. C. C. Ribeiro, “Mechanical heterogeneity in ionic liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 148, no. 19, p. 193803, May 2018.
- [255] S. M. Urahata and M. C. C. Ribeiro, “Unraveling Dynamical Heterogeneity in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 11, pp. 1738–1742, Jun. 2010.
- [256] B. Wu, T. Iwashita, and T. Egami, “Atomic Dynamics in Simple Liquid: de Gennes Narrowing Revisited,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 120, no. 13, p. 135502, Mar. 2018.
- [257] P. G. De Gennes, “Liquid dynamics and inelastic scattering of neutrons,” *Physica*, vol. 25, no. 7–12, pp. 825–839, Jan. 1959.
- [258] J. Jaumot, A. de Juan, and R. Tauler, “MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 140, pp. 1–12, Jan. 2015.
- [259] S. Hosokawa *et al.*, “Transverse excitations in liquid Ga,” *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 196, no. 1, pp. 85–93, May 2011.
- [260] F. Demmel, S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, and S. Tsutsui, “Evidences for optic modes in molten NaI,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 238, no. 1–4, pp. 98–101, Aug. 2005.
- [261] S. Hosokawa *et al.*, “Experimental observation of dispersion of non-hydrodynamic collective optic excitations in molten NaI,” Jan. 2018.
- [262] M. Inui *et al.*, “Anomalous dispersion of the acoustic mode in liquid Bi,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 5, p. 054206, Aug. 2015.
- [263] R. Tao and S. L. Simon, “Rheology of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Aromatic Functionality,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 35, pp. 11953–11959, Sep. 2015.
- [264] S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, “Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on

- Physical Properties of the Ionic Liquids,” *ChemPhysChem*, vol. 3, no. 2, pp. 161–166, Feb. 2002.
- [265] J. Hunger, S. Roy, M. Grechko, and M. Bonn, “Dynamics of Dicyanamide in Ionic Liquids is Dominated by Local Interactions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, no. 8, pp. 1831–1839, Feb. 2019.
- [266] L. Pison *et al.*, “Pressure effect on vibrational frequency and dephasing of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 5, p. 054510, Aug. 2013.
- [267] T. C. Penna, V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, and M. C. C. Ribeiro, “Estimating density of ionic liquids under very high pressure,” *J. Mol. Liq.*, vol. 265, pp. 510–516, Sep. 2018.
- [268] L. F. O. Faria, T. A. Lima, and M. C. C. Ribeiro, “Phase Transitions of the Ionic Liquid [C₂C₁im][NTf₂] under High Pressure: A Synchrotron X-ray Diffraction and Raman Microscopy Study,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 17, no. 10, pp. 5384–5392, Oct. 2017.
- [269] K. Fujii *et al.*, “Anion Conformation of Low-Viscosity Room-Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(fluorosulfonyl) Imide,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 44, pp. 12829–12833, Nov. 2007.
- [270] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, and H. R. Schober, “Pressure dependence of the boson peak in glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 1, p. 014209, Jan. 2005.
- [271] M. C. C. Ribeiro, “The shoving model for the glass-former LiCl·6H₂O: A molecular dynamics simulation study,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 31–33, pp. 1659–1662, Sep. 2009.
- [272] R. Casalini and C. M. Roland, “Viscosity at the Dynamic Crossover in α -Terphenyl and Salol under High Pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 24, p. 245702, Jun. 2004.
- [273] J.-H. Hung, T. K. Patra, V. Meenakshisundaram, J. H. Mangalara, and D. S. Simmons, “Universal localization transition accompanying glass formation: insights from efficient molecular dynamics simulations of diverse supercooled liquids,” *Soft Matter*, vol. 15, no. 6, pp. 1223–1242, 2019.
- [274] H. Shintani and H. Tanaka, “Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 870–7, Nov. 2008.
- [275] S. Corezzi, L. Comez, G. Monaco, R. Verbeni, and D. Fioretto, “Bond-Induced Ergodicity Breakdown in Reactive Mixtures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 25, p. 255702, Jun. 2006.
- [276] K. Fujii, T. Mitsugi, T. Takamuku, T. Yamaguchi, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, “Effect of Methylation at the C2 Position of Imidazolium on the Structure of Ionic Liquids Revealed by Large Angle X-ray Scattering Experiments and MD Simulations,” *Chem. Lett.*, vol. 38, no. 4, pp. 340–341, Apr. 2009.
- [277] P. A. Hunt, “Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids? †,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 18, pp. 4844–4853, May 2007.
- [278] U. Zürcher and T. Keyes, *Supercooled Liquids*, vol. 676. Washington, DC: American Chemical Society, 1997.
- [279] H. R. Schober, “Quasi-localized vibrations and phonon damping in glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 2, pp. 501–505, Jan. 2011.

- [280] M. I. Klinger, "Sound-wave-like modes or localized soft-mode vibrations in the boson peak of glasses: Differences in pressure effects," *Phys. Lett. A*, vol. 254, no. 3–4, pp. 225–229, Apr. 1999.
- [281] M. I. Klinger, "Separation of soft-mode and acoustic dynamics in the boson peak of glasses: vast difference in high-pressure effects," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 293–295, pp. 345–347, Nov. 2001.
- [282] V. Lubchenko, "Theory of the structural glass transition: a pedagogical review," *Adv. Phys.*, vol. 64, no. 3, pp. 283–443, Sep. 2015.
- [283] Y. Higashigaki and C. H. Wang, "Rayleigh–Brillouin scattering studies of liquid and supercooled liquid o-terphenyl," *J. Chem. Phys.*, vol. 74, no. 6, pp. 3175–3184, Mar. 1981.
- [284] L. M. Torell, "Hypersonic damping due to structural relaxation and fast-ion diffusion in AgI-xAgCl (0 < x < 1)," *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 6, pp. 4103–4105, Mar. 1985.
- [285] L. M. Torell, "Brillouin scattering study of hypersonic relaxation in a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3$ mixture," *J. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 7, pp. 3467–3473, Apr. 1982.
- [286] P. Sippel, P. Lunkenheimer, S. Krohns, E. Thoms, and A. Loidl, "Importance of liquid fragility for energy applications of ionic liquids," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 13922, Nov. 2015.
- [287] J. Leys *et al.*, "Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 6, p. 064509, Feb. 2008.
- [288] K. R. Harris, M. Kanakubo, and L. A. Woolf, "Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-octylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, no. 3, pp. 1161–1167, May 2006.
- [289] K. R. Harris, M. Kanakubo, and L. A. Woolf, "Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 3, pp. 1080–1085, May 2007.
- [290] A. Aghosseini and A. M. Scurto, "Viscosity of Imidazolium-Based Ionic Liquids at Elevated Pressures: Cation and Anion Effects," *Int. J. Thermophys.*, vol. 29, no. 4, pp. 1222–1243, Aug. 2008.
- [291] F. M. Gaciño, X. Paredes, M. J. P. Comuñas, and J. Fernández, "Pressure dependence on the viscosities of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and two tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate based ionic liquids: New measurements and modelling," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 62, pp. 162–169, Jul. 2013.
- [292] R. Gomes de Azevedo *et al.*, "Thermophysical and Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate over an Extended Pressure Range," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 3, pp. 997–1008, May 2005.
- [293] S. P. Ijardar and N. I. Malek, "Experimental and theoretical excess molar properties of imidazolium based ionic liquids with molecular organic solvents – I. 1-Hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with cyclic ethers," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 71, pp. 236–248, Apr. 2014.

- [294] A. Kumar, "Estimates of Internal Pressure and Molar Refraction of Imidazolium Based Ionic Liquids as a Function of Temperature," *J. Solution Chem.*, vol. 37, no. 2, pp. 203–214, Feb. 2008.
- [295] R. Gomes de Azevedo *et al.*, "Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf₂] and [hmim][NTf₂]," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 37, no. 9, pp. 888–899, Sep. 2005.
- [296] R. G. Seoane *et al.*, "Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 5, pp. 2492–2504, Feb. 2012.
- [297] J. Skowronek *et al.*, "High Pressure Speed of Sound and Related Thermodynamic Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imides (from 1-Propyl- to 1-Hexyl-)," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, no. 11, pp. 3794–3805, Nov. 2016.
- [298] J. Kieffer, "Brillouin Light Scattering," in *Modern Glass Characterization*, 1st ed., M. Affatigato, Ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp. 107–155.
- [299] M. Kanakubo, K. R. Harris, N. Tsuchihashi, K. Ibuki, and M. Ueno, "Temperature and Pressure Dependence of the Electrical Conductivity of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 5, pp. 1495–1503, May 2015.
- [300] O. Yamamuro, T. Yamada, M. Kofu, M. Nakakoshi, and M. Nagao, "Hierarchical structure and dynamics of an ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium chloride," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 5, p. 054508, Aug. 2011.
- [301] M. Kofu, M. Tyagi, Y. Inamura, K. Miyazaki, and O. Yamamuro, "Quasielastic neutron scattering studies on glass-forming ionic liquids with imidazolium cations," *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 23, p. 234502, Dec. 2015.
- [302] F. Nemoto *et al.*, "Neutron scattering studies on short- and long-range layer structures and related dynamics in imidazolium-based ionic liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 149, no. 5, p. 054502, Aug. 2018.
- [303] K. Fujii *et al.*, "Experimental evidences for molecular origin of low- Q peak in neutron/x-ray scattering of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 24, p. 244502, Dec. 2011.
- [304] T. A. Lima, V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, and M. C. C. Ribeiro, "Unraveling the Stepwise Melting of an Ionic Liquid," *J. Phys. Chem. B*, vol. 121, no. 17, pp. 4650–4655, May 2017.
- [305] W. Schirmacher, G. Ruocco, and V. Mazzone, "Heterogeneous Viscoelasticity: A Combined Theory of Dynamic and Elastic Heterogeneity," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, no. 1, p. 015901, Jul. 2015.
- [306] L. F. O. Faria and M. C. C. Ribeiro, "Phase Transitions of Triflate-Based Ionic Liquids under High Pressure," *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 44, pp. 14315–14322, Oct. 2015.
- [307] Y. Yoshimura *et al.*, "Stability of the Liquid State of Imidazolium-Based Ionic Liquids under High Pressure at Room Temperature," *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 25, pp. 8146–53, Jun. 2015.

ANEXO: SÚMULA

CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Vitor Hugo Paschoal

Local e data de nascimento: Londrina, Paraná, 17 de Agosto de 1992.

2. EDUCAÇÃO

Escola Estadual Gabriel Martins Carneiro, 2000-2003

Colégio Adventista de Londrina, Londrina/PR, 2003-2006

Colégio Nobel, Londrina/PR, 2007-2009.

Graduação

Bacharel em Química com Atribuições tecnológicas- Universidade Estadual de Londrina, Londrina 2010-2013, ano.

Pós-Graduação (em Andamento)

Doutorado direto em Química-Universidade de São Paulo, São Paulo-SP (2014-Atual)

Estágio na “Sapienza” Università di Roma (1 ano/2017-2018).

3. OUTROS ESTÁGIOS

Aluno de Iniciação científica, Grupo de estudos de materiais avançados, Bolsista CNPq, 2011 – 2014.

Monitoria Acadêmica de 2FIS013 (Física Geral II). 03/2013 - 11/2013. Supervisor: Prof. Dr. Otávio Portezan Filho.

Monitoria Acadêmica de 2FIS013 (Física geral II). 03/2012 - 11/2012. . Supervisor: Prof. Dr. Otávio Portezan Filho.

Monitoria Acadêmica de 2FIS012 (Física geral I). 03/2011 - 11/2011. Supervisor: Prof. Dr. Otávio Portezan Filho.

Monitoria Acadêmica de Química III para o curso de Ciências Moleculares (CCM0214) na Universidade de São Paulo sob supervisão do Prof. Dr. Rômulo A. Ando 1º semestre de 2016.

4. OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, FAPESP, 2011-2019

5. PUBLICAÇÕES

- ¹ C.R.T. Tarley, T.M. Rodrigues, F.A. Gorla, T.O. Germiniano, J.C. Alves, C.S. Inagaki, V.H. Paschoal, A.A.S. Alfaya, and M.G. Segatelli, *J. Braz. Chem. Soc.* **25**, 2054 (2014).
- ² C.S. Inagaki, A.E. da S. Reis, N.M. Oliveira, V.H. Paschoal, Í.O. Mazali, and A.A.S. Alfaya, *Quim. Nova* **38**, 1037 (2015).
- ³ V.H. Paschoal and M.C.C. Ribeiro, *J. Mol. Liq.* **210**, 252 (2015).]
- ⁴ T.A. Lima, V.H. Paschoal, L.F.O. Faria, M.C.C. Ribeiro, and C. Giles, *J. Chem. Phys.* **144**, 224504 (2016).
- ⁵ T.A. Lima, V.H. Paschoal, L.F.O. Faria, M.C.C. Ribeiro, F.F. Ferreira, F.N. Costa, and C. Giles, *J. Chem. Phys.* **144**, 224505 (2016).
- ⁶ V.H. Paschoal, L.F.O. Faria, and M.C.C. Ribeiro, *Chem. Rev.* **117**, 7053 (2017).
- ⁷ L.F.O. Faria, V.H. Paschoal, T.A. Lima, F.F. Ferreira, R.S. Freitas, and M.C.C. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B* **121**, 9902 (2017).
- ⁸ T.A. Lima, V.H. Paschoal, L.F.O. Faria, and M.C.C. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B* **121**, 4650 (2017).
- ⁹ A. Abbott, L. Aldous, N. Borisenko, S. Coles, O. Fontaine, J.D. Gamarra Garcia, R. Gardas, O. Hammond, L.J. Hardwick, P.-H. Haumesser, F. Hausen, C. Horwood, J. Jacquemin, R. Jones, E. Jónsson, A. Lahiri, D. MacFarlane, G. Marlair, B. May, H. Medhi, V.H. Paschoal, J.E.S.J. Reid, T. Schoetz, K. Tamura, M.L. Thomas, S. Tiwari, B. Uralcan, A. van den Bruinhorst, M. Watanabe, and J. Wishart, *Faraday Discuss.* **206**, 405 (2018).
- ¹⁰ T.A. Lima, L.F.O. Faria, V.H. Paschoal, and M.C.C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* **148**, 171101 (2018).
- ¹¹ T.C. Penna, V.H. Paschoal, L.F.O. Faria, and M.C.C. Ribeiro, *J. Mol. Liq.* **265**, 510 (2018).
- ¹² T.A. Lima, L.F.O. Faria, V.H. Paschoal, and M.C.C. Ribeiro, *J. Mol. Struct.* (2019).
- ¹³ Alfaya, A. A. S. ; Alfaya, R. V. S. ; Oliveira, N. M. ; Paschoal, V. H. ; Inagaki, C. S. Preparation process of a nanostructured photocatalyzer, nanostructured photocatalyzer and its application. (BR 10 2013 001784 1). 2013