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

TATIANA CASSELLI PENNA

Espectroscopia Vibracional e Propriedades
Termodinâmicas de Líquidos Iônicos em Alta Pressão

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

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
03/08/2017

TATIANA CASSELLI PENNA

**Espectroscopia Vibracional e Propriedades
Termodinâmicas de Líquidos Iônicos em Alta Pressão**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título
de Doutora em Ciências (Área: Química)*

Orientador: Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro

São Paulo
2017

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

P412e Penna, Tatiana Casselli
Espectroscopia vibracional e propriedades
termodinâmicas de líquidos iônicos em alta pressão /
Tatiana Casselli Penna. - São Paulo, 2017.
144 p.

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

Orientador: Ribeiro, Mauro Carlos Costa

1. líquidos iônicos. 2. espectroscopia
vibracional. 3. alta pressão. 4. Dinâmica Molecular.
5. Dinâmica Molecular ab initio. I. T. II. Ribeiro,
Mauro Carlos Costa , orientador.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Espectroscopia vibracional e propriedades termodinâmicas de líquidos iônicos em alta pressão"

TATIANA CASSELLI PENNA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências - Área: Química.

Aprovado(a) por:

**Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro
(Orientador e Presidente)**

**Prof. Dr. Thiago Carita Correra
IQ - USP**

**Prof. Dr. Ataulpa Albert Carmo Braga
IQ - USP**

**Prof. Dr. Munir Salomão Skaf
IQ - UNICAMP**

**Prof. Dr. Norberto Sanches Gonçalves
UNIFESP - Diadema**

**SÃO PAULO
29 de setembro de 2017**

Ao Prof. Oswaldo Sala

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Mauro Carlos Costa Ribeiro por me ensinar como ser cientista, desde a iniciação científica até este doutorado. Por estes ensinamentos não serem simplesmente palavras, mas por me ensinar pelo exemplo. Agradeço também por algumas das melhores aulas a que já assisti, e por me mostrar uma didática a qual eu só posso almejar possuir um dia.

Aos demais professores do LEM, Prof. Yoshio Kawano, Prof. Marcia Temperini, Prof. Paulo Sérgio, Prof. Dalva Lucia, Prof. Paola Corio e Prof. Romulo Ando, também agradeço pela presença nestes sete anos de convívio e ensinamentos diversos desde que entrei para o grupo, ainda na graduação. Um agradecimento especial ao Prof. Oswaldo Sala por todo carinho e zelo.

Aos demais membros do LEM, que foram muitos durante o desenvolvimento desta tese, agradeço pelos dias de trabalho juntos. Um agradecimento especial à Michele, que se tornou uma amiga inestimável.

Meus mais sinceros agradecimentos à Prof. Barbara Kirchner por me receber por um ano em Bonn, e a todos os membros do seu grupo de trabalho. Um agradecimento especial ao Dr. Martin Thomas e Dr. Dzmitry Firaha por todo suporte técnico e teórico durante meu ano computacional alemão. Agradeço também a Barbara Intemann por toda a ajuda na, ainda que reduzida, burocracia alemã.

À Julia Holz agradeço por toda companhia, risadas, jantares, tentativas frustradas de me fazer falar alemão, e momentos de descontração regados a vinho, cerveja e caipirinha. Agradeço a Iris, Giuseppe, Dzmitry e Tatsiana, e Promit pela amizade e companheirismo de estrangeiros na Alemanha.

Aos meus pais, Chris e Joca, por todo o apoio e suporte que me permitiram chegar até aqui. À minha irmã Anna, por estar sempre por perto, ainda que tenhamos vivido a maior parte do tempo com um oceano entre nós nestes quatro anos. Aos meus avós, Yve e João, por todo o carinho e acolhimento. Um agradecimento muito especial a minha tia Krika, por me receber a qualquer hora na sua casa e deixar o Brasil muito mais perto da Alemanha durante meu intercâmbio.

Ao meu marido Claudio, por estar ao meu lado todos os dias, ter uma capacidade única de me dar coragem quando preciso, e me apoiar em tudo, sempre. Por compartilhar comigo todos os aspectos de sua vida, e permitir que eu também compartilhe todos os meus com ele.

À FAPESP por me conceder o suporte financeiro para realizar esta tese desde a bolsa no país (2013/07741-6) à bolsa de estágio e pesquisa no exterior (2014/19063-5). À CNPq pelo suporte financeiro.

“Courage is grace under pressure”

Ernest Hemingway

RESUMO

Penna, T.C. **Espectroscopia Vibracional e Propriedades Termodinâmicas de Líquidos Iônicos em Alta Pressão**. 2017. 144p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese tem como objetivo o tratamento quantitativo do desvio de frequência vibracional em líquidos iônicos sob pressão. O estudo dos líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, 1-hexil-3-metilimidazólio e 1-octil-3-metilimidazólio em alta pressão foram feitos a partir de uma abordagem conjunta entre simulação, espectroscopia e teoria de líquidos. As equações de estado desses sistemas obtidas a partir de dados na faixa de MPa são necessárias na análise de dados espectroscópicos obtidos na região de GPa. Torna-se necessário obter então os dados de densidade desses sistemas para a região de pressão maiores, e uma metodologia para selecionar entre diferentes equações de estado propostas na literatura que extrapolam de forma muito diversa na região de GPa. Duas propostas para validar tais Equações de Estado, e obter os dados de densidade em alta pressão são propostas. A primeira trata de comparar as extrapolações com os dados de Dinâmica Molecular clássica. Isso gera um problema em si pois o próprio campo de força usado nas simulações não foi parametrizado para a região de GPa. No entanto, uma boa concordância da forma da curva obtida via simulação e uma das equações de estado indica que o modelo de Domanska poderia ser considerado superior aos demais. Tal fato é comprovado pela segunda estratégia, em que as diferentes equações de estado são utilizadas para analisar os dados de desvio de frequência do modo de estiramento totalmente simétrico do ânion tetrafluoroborato de forma quantitativa utilizando o modelo de Schweizer e Chandler. A equação de Domanska fornece uma componente atrativa do desvio de frequência com o melhor ajuste linear, como prediz o modelo de Schweizer e Chandler. Além disso, os dados de desvio de frequência dos três sistemas formam uma curva única quando plotados em função da densidade reduzida dos líquidos, e o ajuste geral ao modelo teórico é o melhor dentre todas as equações de estado testadas. Simulações por Dinâmica Molecular *ab initio* do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio sob pressão mostraram que esta metodologia consegue reproduzir quantitativamente o desvio de frequência experimental, mas os espectros vibracionais Raman apresentam uma banda muito ativa que não é observada experimentalmente.

Palavras-chave: líquidos iônicos, espectroscopia vibracional, alta pressão, Dinâmica Molecular, Dinâmica Molecular *ab initio*.

ABSTRACT

Penna, T.C. **Vibrational Spectroscopy and Thermodynamic Properties of Ionic Liquids under High Pressure**. 2017. 144p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The aim of this thesis is the quantitative treatment of the vibrational frequency shifts of ionic liquids under pressure. The study of the ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium, 1-hexyl-3-methylimidazolium and 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate under high pressure were made under a simultaneous approach of simulation, spectroscopy and liquid theories. The equations of state of such systems are obtained with data in the MPa range and are necessary in the analysis of spectroscopic data obtained in the GPa range. It becomes necessary to obtain the density data in a larger pressure range, and to develop a methodology that selects through equations of state proposed in literature that extrapolate very differently in the GPa range. Two proposals to validate such equations of state, and obtain high pressure density data, are made. The first one consists in comparing the extrapolations with classic Molecular Dynamics results. This becomes a problem because the force field is not parametrized for this region. However, a good agreement between the simulation curve and the equation of Domanska are obtained which implicates that this equation could be considered better to describe this system under pressure. This finding is in agreement with the second strategy, in which the different equations of state are used to analyze quantitatively the frequency shift data of the totally symmetric stretching mode of the tetrafluoroborate anion using the Schweizer and Chandler model. The equation of Domanska provides a better linear fit of the attractive frequency shift component, as predicted by the model of Schweizer and Chandler. Moreover, the frequency shift data for the three systems collapse in a master curve when they are plotted versus the reduced density, and the overall fit to the model is the best through all equations of state tested. *Ab initio* molecular dynamics simulations of the 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate under pressure were made and show that this methodology is accurate to quantitatively describe the experimental frequency shift, but the Raman spectrum presents an intense band which is not observed experimentally.

Keywords: ionic liquids, vibrational spectroscopy, high pressure, Molecular Dynamics, *Ab initio* Molecular Dynamics.

LISTA DE SÍMBOLOS

$\langle \dots \rangle$	média
a_n, b_n, m_n	Parâmetros do modelo de Schweizer e Chandler
α	polarizabilidade
$C_A(t)$	função de autocorrelação no tempo
$C_{AB}(t)$	função de correlação no tempo
C_i, C_i^r	Cela de Voronoi, cela radical de Voronoi
$\chi(R)$	Função de onda nuclear
$\Delta\nu$	desvio de frequência
$\Delta\nu_a$	Componente atrativa do desvio de frequência
$\Delta\nu_r$	Componente repulsiva do desvio de frequência
E	campo elétrico
e	Carga elementar
$\varepsilon_n(R)$	Autovalor da equação de de Schrodinger eletrônica
ε_0	Permissividade do vácuo
$\varepsilon_{ij}, \sigma_{ij}$	Parâmetros do potencial de Lennard-Jones
η	Fator de empacotamento
E_v	Energia, autovalores, dos níveis vibracionais
f	constante de força do oscilador
F	derivada primeira do potencial intermolecular com o modo normal r
F_R	Força repulsiva
g	constante de anarmonicidade do oscilador
G	derivada segunda do potencial intermolecular com o modo normal r
γ_{HS}	Distribuição radial de pares de cavidade
$\hbar$	constante de Planck dividida por 2π
H	Hamiltoniano do sistema
H_v	polinômio de hermite
$I(\nu), I(\tilde{\nu})$	Intensidade do espectro Raman ou infravermelho calculado

k_B	constante de Boltzmann
m	massa do elétron
μ	massa reduzida do oscilador
$(\mu_\sigma)_{mn}$	momento de transição de momento de dipolo
M_I	Massa do núcleo I
$(\alpha_{\sigma\zeta})_{mn}$	momento de transição de polarizabilidade
N	Número de átomos na molécula
N_e	Numero de elétrons
N_v	constante de normalização da função de onda vibracional
ν	frequência de vibração do oscilador na fase condensada
ν_0	frequência de vibração do oscilador isolado
$\nu(t)$	frequência instantânea
P	momento de dipolo induzido
P_I	momento linear do núcleo I
p_i	Momento linear do elétron i
$P(\nu), P(\tilde{\nu})$	<i>power spectrum</i> ou densidade de estados
P_g	Pressão de transição vítrea
$\Psi(r, R)$	Função de onda total
$\psi(r; R)$	Função de onda eletrônica
q_i	Carga da partícula i
r	modo normal de vibração
R	coordenadas nucleares
R	Coordenadas do banho
r_e	posição de equilíbrio do modo normal r
$\mathbf{r}^N$	posição das N partículas
ρ	densidade
ρ_n	Densidade numérica
ρ_r	Densidade reduzida

σ, ζ	direção x, y ou z
σ_a	Diâmetro de esfera dura da cavidade bimolecular no modelo de Schweizer e Chandler
σ_s	Diâmetro de esfera dura do solvente
t	tempo
T	Temperatura
V	Energia potencial
v	número quântico vibracional
V	Volume
V_{inter}	potencial intermolecular
V_{intra}	potencial intramolecular
V_{ij}	Potencial entre pares de partículas
Z_{CSvdW}	Fator de compressão da Equação de Estado de Carnahan Starling van der Waals
Z_I	Número atômico do núcleo I

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$[\text{BF}_4]^-$	Ânion tetrafluoroborato
$[\text{c}_4\text{c}_1\text{c}_1\text{c}_1\text{N}]^+$	Cátion butiltrimetilamônio
$[\text{c}_4\text{c}_1\text{Pyrrol}]^+$	Cátion 1-butil-1-metilpirrolidínio
$[\text{c}_n\text{c}_1\text{im}]_+$	Cátion n-alquil-3-metilimidazólio
$[\text{PF}_6]^+$	Ânion hexafluorofosfato
$[\text{TF}_2\text{N}]^-$	Ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida
$[\text{TfO}]^+$	Ânion triflato
AIMD	Dinâmica Molecular <i>ab initio</i>
ATR	Do inglês Attenuated Total Reflectance
BJ	Becke Johnson
BSSE	Erro por superposição do conjunto de base
CCD	Charged Coupled Device
CP	Correção de contra peso
CSvdW_bi	Carnahan Starling van der Waals bimolecular
CSvdW_mono	Carnahan Starling van der Waals monomolecular
DAC	Cela de bigorna de diamante
DoS	Densidade de estados
DPLNO-CCSD(T)	Domain Local Pair Natural Orbital Coupled Cluster Method with Single, Double, and perurbative Triple excitations
EoS	Equação de Estado
GCM	Método de Contribuição de Grupos
HF	Hartree Fock
IV	Infravermelho
MD	Dinâmica Molecular Clássica
SC	Modelo de Schweizer e Chandler
UV	Ultravioleta
$\nu_s([\text{BF}_4]^-)$	Modo totalmente simétrico do ânion tetrafluoroborato

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura de alguns íons comuns em líquidos iônicos	22
Figura 2.1: Esquema mostrando a diferença de energia dos fótons envolvidos na espectroscopia no infravermelho, espalhamento Rayleigh e Espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes.	30
Figura 2.2 - Gráfico do desvio de frequência do modo de estiramento C=C no 1-octeno, que ilustra o comportamento geral do desvio de frequência com a densidade do meio. Figura retirada da referência 43.	36
Figura 2.3 – Esquema de flutuação de duas propriedades A e B no tempo e um exemplo de função de autocorrelação no tempo para a propriedade dinâmica A.....	38
Figura 2.4 - Esquema do modelo de Schweizer e Chandler: um oscilador diatômico formado por esferas duras de diâmetro σ_a e uma distância de equilíbrio r_e entre si encontra-se no limite de diluição infinita em um solvente de esferas duras de diâmetro σ_s	42
Figura 2.5 – Dependência dos parâmetros m_n e b_n utilizados no modelo SC em função da razão σ_a/σ_s	44
Figura 2.6 – Desvio de frequência da componente atrativa para diversos sistemas com a densidade reduzida. Os pontos indicam dados experimentais e as retas mostram o ajuste a Equação 2.40 considerando o ponto de menor densidade para obter os parâmetros C_a . O sistema piridina em água é anômalo, com desvios de frequência positivos e seu reajuste para obter um comportamento como o esperado é feito via Equação 2.41, mostrado destacado em vermelho. Figura adaptada da referência 59.....	46
Figura 2.7 – Comparação do tamanho de duas caixas de simulação para o mesmo sistema, o líquido iônico $[c_4c_{1im}][BF_4]$. Na esquerda é mostrada a caixa da simulação clássica e à direita da simulação <i>ab initio</i> , sendo plotado juntamente à estrutura dos íons, a densidade eletrônica, em vermelho, para esse passo da simulação.....	53
Figura 3.1 – Estrutura dos cátions e ânions dos líquidos iônicos estudados.	57
Figura 3.2 –Superior: esquema da cela de alta pressão (DAC) mostrando dois diamantes nos suportes superior e inferior e entre eles corte da gaxeta com furo no centro, onde se introduz a amostra (figura retirada de http://www.almax-easylab.com/TypeIaBoehlerAlmaxdesign02.aspx). Inferior: Exemplo do desvio de frequência do duplete de fluorescência do rubi com a pressão.	59
Figura 3.3 – Variação de algumas propriedades durante a etapa de equilibração da simulação por Dinâmica Molecular Clássica. Para mais detalhes das etapas I, II, e III, ver o texto.....	61
Figura 3.4 – Painel da esquerda – Tesselação de Voronoi de um espaço bidimensional, dado os pontos em vermelho. Painel da direita – Tesselação radical de Voronoi do fenol, considerando apenas um espaço bidimensional. Os pontos sinalizam os núcleos, as linhas tracejadas indicam o raio associado a cada núcleo, e a linha preta a isolinha da densidade eletrônica. As linhas cinza indicam as células atômicas de Voronoi, e as linhas pretas grossas, as células moleculares (Figura adaptada da referência 73).	64

Figura 4.1 - Dependência dos parâmetros A e B da equação do modelo de Gardas (4.1) com a temperatura para três líquidos iônicos distintos.	70
Figura 4.2 – Comparação entre dados experimentais a 298,15 K e a Equação de Estado de Gardas (4.1), considerando isothermas de 293,15 e 303,15 K presentes na literatura e dois modelos distintos para a isoterma a 298,15 K; média entre os valores dos parâmetros A e B das temperaturas 293,15 e 303,15 K, ou ajuste dos dados até 200 MPa para a Equação 4.1...	72
Figura 4.3 - Ajuste dos dados de densidade para três líquidos iônicos [cnc1im][BF ₄] (n = 4, 6, 8) ao modelo de Carnahan Starling van der Waals (Equação 15). Os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 4.4.	78
Figura 4.4 - Ajuste dos dados de densidade para três líquidos iônicos [cnc1im][BF ₄] (n = 4, 6, 8). ao modelo de Carnahan Starling van der Waals (Equação 17). Os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 4.4.	79
Figura 4.5 – Comparação de diferentes Equações de Estado propostas na literatura com os dados experimentais de densidade do líquido iônico [c4c1im][BF ₄] a 298,15 K.....	82
Figura 4.6 - Valor da densidade para simulações por Dinâmica Molecular realizadas em diferentes pressões em função do tempo de simulação.	84
Figura 4.7 – Comparação entre os dados de dinâmica molecular, as equações de estado para líquidos iônicos e os dados empíricos de densidade até 200 Mpa para o líquido iônico [c4c1im][BF ₄].	85
Figura 4.8 - Equações empíricas extrapoladas para a região de GPa e os dados da dinâmica molecular para o líquido iônico [c4c1im][BF ₄].	86
Figura 4.9 - Equações empíricas extrapoladas para a região de GPa e os dados da dinâmica molecular obtidos de duas formas, ver texto, para o líquido iônico [c6c1im][PF ₆].	88
Figura 5.1 - Espectro Raman na região do estiramento simétrico do ânion [BF ₄] ⁻ em diferentes pressões.....	92
Figura 5.2 - Foto da gaxeta contendo a esfera de rubi e a amostra [c4c1im][BF ₄], em pressão ambiente e a 3,07 GPa.	93
Figura 5.3 - Frequência vibracional do modo de estiramento totalmente simétrico do ânion [BF ₄] ⁻ em função da pressão para o líquido iônico [c4c1im][BF ₄].	94
Figura 5.4 - Valor da frequência do ν_s ([BF ₄] ⁻) para três líquido iônicos com a pressão.	95
Figura 5.5 - Esquema do modelo das equações 4.12 (esquerda), 4.14(centro), e do modelo de Schweizer e Chandler (direita).	96
Figura 5.6 – Dependência da frequência do modo do ânion [BF ₄] ⁻ no LI [c4c1im][BF ₄] com a densidade reduzida, utilizando seis equações de estado distintas para relacionar a pressão e a densidade do sistema.	98
Figura 5.7 - Dados do desvio de frequência total (experimental), repulsivo (Equação 2.35) e atrativo (Equação 2.41) para o líquido iônico [c4c1im]BF ₄] para seis Equações de Estado diferentes. A linha azul indica ajuste linear realizado para os seis primeiros pontos da componente atrativa. A linha tracejada indica a densidade realtiva a P _g para a Equação de Estado utilizada.	100
Figura 5.8 – Valores experimentais e calculados para o desvio de frequência total do modo totalmente simétrico do ânion no líquido iônico [c4c1im][BF ₄] para as seis EoS estudadas. As linhas pontilhadas verticais indicam a densidade relativa à P _g para cada EoS.....	105

Figura 5.9 - Esquema da dependência do volume, entalpia e entropia com o aumento de pressão.	106
Figura 5.10 - Espectro de luminescência do rubi para quatro pressões diferentes no LI [c ₈ c ₁ im][BF ₄]. A mudança na intensidade relativa do dubleto indica um meio não hidrostático.	109
Figura 5.11 - Componente atrativa do desvio de frequência para os três líquidos iônicos estudados e o ajuste de quatro Equações de Estado diferentes.....	110
Figura 5.12 - Desvio de frequência vs([BF ₄] ⁻) para os três líquido iônicos estudados em função da densidade numérica (<i>insets</i>) e densidade reduzida para seis Equações de Estado distintas. Os dados experimentais são mostrados como pontos e o cálculo do modelo de Schweizer e Chandler como linhas.....	112
Figura 5.13 – valores experimentais de frequência para o LI [c ₄ c ₁ im][BF ₄] com a densidade reduzida para seis EoS estudadas. As linhas tracejadas indicam cálculo da componente repulsiva conforme Equação Y, para diferentes valores de v_0	114
Figura 5.14 – Ajuste dos dados experimentais à componente repulsiva calculada pelo modelo de Schweizer e Chandler para os três líquidos iônicos estudados, com o <i>constraint</i> de os três possuírem o mesmo valor de v_0	115
Figura 5.15 – Componente atrativa do desvio de frequência para diferentes valores de v_0 e as seis EoS estudadas.	117
Figura 6.1 – Estruturas de equilíbrio estudadas do par iônico do líquido iônico [c ₄ c ₁ im][BF ₄] otimizadas no nível de teoria B3LYP/def2-TZVPP.....	120
Figura 6.2 – Esquerda - Curvas de Energia de Interação calculadas para diferentes funcionais e o método de referência DLPNO-CCSD(T) para um par iônico do líquido iônico [c ₄ c ₁ im][BF ₄]. O eixo x representa a distância entre o carbono 2 do anel imidazólico e o átomo de boro no ânion, mantidos na mesma geometria de equilíbrio. Direita – Região de equilíbrio ampliada para melhor visualização.....	121
Figura 6.3 – Diferença entre a energia calculada para diferentes funcionais e dois tipos de amortecimento para a correção de dispersão D3 de Grimme, Zero e Becke-Johnson (BJ) e o método de referência, DLPNO-CCSD(T). A área destacada indica um intervalo de ± 2 kcal mol ⁻¹	123
Figura 6.4 – Comparação entre dados de cálculos estáticos para a curva de energia de interação para o par iônico de [c ₄ c ₁ im][BF ₄] na conformação <i>a</i> , levando em consideração a diferença para os dados de referência (DLPNO-CCSD(T)). Os dados obtidos pelo programa CP2K possuem os mesmos parâmetros usados nas simulações ab initio, e os demais dados foram obtidos como explicado anteriormente.	124
Figura 6.5 – Densidade de estados vibracionais para o cátion e o ânion no líquido iônico [c ₄ c ₁ im][BF ₄] (esquerda). Densidade de estados vibracionais para o ânion e área integrada mostrando a distribuição de energia para cada pico (direita).	126
Figura 6.6 – Espectros no infravermelho experimental e calculados via AIMD. No painel da esquerda é mostrada a contribuição de cada íon separadamente.....	127
Figura 6.7 – Espectros Raman calculados por AIMD para o ânion e o cátion do líquido iônico [c ₄ c ₁ im][BF ₄] para três direções distintas do vetor campo elétrico (x, y e z) aplicado à caixa de simulação, e a média entre as três direções.	128

Figura 6.8 – Espectros Raman experimental e calculados via AIMD, o painel da esquerda mostra as contribuições de cada íon separadas.....	129
Figura 6.9 – Cálculos estáticos do espectro Raman para um ânion isolado de $[\text{BF}_4]^-$ e um par iônico $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$, na região da banda de deformação angular do ânion em $\sim 500\text{cm}^{-1}$ e mostrando a intensidade relativa entre esta banda e do modo de estiramento totalmente simétrico em $\sim 730\text{ cm}^{-1}$. As demais bandas no espectro em vermelho são relativas ao cátion. Ajuste realizado com gaussianas e 30cm^{-1} de largura a meia altura.	130
Figura 6.10 – Dados experimentais do desvio de frequência do modo de estiramento totalmente simétrico do ânion no líquido iônico $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}]\text{BF}_4$ e os dados calculados por dinâmica molecular ab initio. Os pontos em preto sinalizam ensembles NVT, cuja densidade foi obtida da etapa de equilíbrio por dinâmica molecular clássica, e o ponto em azul representa o volume ajustado para corresponder a EoS de Domanska nessa pressão.	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1- Parâmetros da referência 105 utilizados no modelo de Gardas (Equação 4.1) para cálculo de densidade do líquido iônico $[c_4c_1im][BF_4]$	71
Tabela 4.2 - Parâmetros da referência 109 utilizados no modelo de Klomfar (Equação 4.2) para cálculo de densidade do líquido iônico $[c_4c_1im][BF_4]$	73
Tabela 4.3 - Parâmetros da referência 113 utilizados no modelo de Jacquemin (Equação 4.5) para cálculo de densidade do líquido iônico $[c_4c_1im][BF_4]$	75
Tabela 4.4 - Parâmetros obtidos no ajuste de diversos líquidos iônicos com as Equações 4.12 e 4.14.	81
Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados nas Equações de Estado para o líquido iônico $[c_6c_1im][PF_6]$. Para o modelo de Jacquemin, os dados relativos ao cátion não foram repetidos aqui, pois são os mesmos da Tabela 4.3.	87
Tabela 5.1 - Parâmetros utilizados para os três líquidos iônicos estudados no modelo de Schweizer e Chandler.	99
Tabela 5.2 - Parâmetros usados na Equação 2.41 para os líquidos iônicos e Equações de Estado analisadas.	103
Tabela 5.3 – Parâmetros utilizados no modelo de Klomfar (Equação 5.1) para o Líquido Iônico $[c_6c_1im][BF_4]$	108

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1 Espectroscopia vibracional	27
2.2 Espectroscopia Vibracional em Fase Condensada.....	32
2.2.1 <i>Variação da Frequência – Considerações de Equilíbrio</i>	33
2.2.2 <i>Forma de linha – Considerações Dinâmicas</i>	37
2.2.3 <i>O Modelo de Schweizer e Chandler</i>	41
2.3 Métodos computacionais	47
2.3.1 <i>Cálculos ab initio</i>	47
2.3.2 <i>Dinâmica Molecular Clássica</i>	50
2.3.3 <i>Dinâmica Molecular ab initio</i>	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1 Espectroscopia Vibracional	57
3.2 Dinâmica Molecular clássica e ab initio	60
3.3 Cálculos estáticos ab initio	65
4. DINÂMICA MOLECULAR DE LÍQUIDOS IÔNICOS EM ALTA PRESSÃO: UMA COMPARAÇÃO COM EQUAÇÕES DE ESTADO EMPÍRICAS.....	69
4.1 Equações de Estado empíricas	69
4.2 Dinâmica Molecular	83
5. DESVIO DE FREQUÊNCIA DO MODO ν_s([BF₄]⁻) COM A PRESSÃO EM LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS.....	91
5.1 Análise qualitativa	91
5.2 Análise quantitativa	95
5.2.1 <i>Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio</i>	95
5.2.2 <i>Tetrafluoroborato de 1-butil, 1-hexil e 1-octil-3-metilimidazólio</i>	107
5.2.3 <i>Considerações sobre o valor de frequência do oscilador isolado</i>	113

6. CÁLCULO DE ESPECTROS VIBRACIONAIS COM A PRESSÃO POR DINÂMICA MOLECULAR AB INITIO.	119
6.1 Teste de funcionais para alta pressão.....	119
6.2 Espectros calculados via AIMD	125
7. CONCLUSÃO	133
8. BIBLIOGRAFIA.....	135

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

1. Introdução

O estudo de líquidos iônicos se intensificou nas últimas décadas devido às potenciais aplicações desses sistemas em diversas áreas da química, como eletrólitos em baterias, solventes alternativos em sínteses orgânicas e para captura de gases e extração de biomassa. Tais sistemas são compostos apenas por íons, e possuem temperatura de fusão inferior a 100°C, sendo muitos deles líquidos a temperatura ambiente. Além disso, sua pressão de vapor é desprezível, possuem uma alta janela eletroquímica e são estáveis termicamente.¹⁻⁵

Os cátions que compõem os líquidos iônicos são orgânicos, geralmente com deslocalização de carga, e os ânions podem variar desde simples haletos a ânions também orgânicos e com grande deslocalização de carga (Figura 1.1). Com isso, a energia do retículo cristalino de tais sais é muito menor que em um protótipo de sal inorgânico como o NaCl, o que implica suas baixas temperaturas de fusão. Além destas características estruturais, tanto cátion quanto ânion podem possuir cadeias alquílicas de variados tamanhos o que implica em uma estruturação no líquido com heterogeneidades em escala nanométrica, formando domínios polares onde predomina as interações coulômbicas entre as porções que contém a carga nos íons, e domínios apolares, em que ocorre a segregação da cadeia alquílica, dependendo do seu tamanho.⁶⁻⁸

Considerando então todas as possibilidades de combinação entre cátions e ânions, e variações de tamanho da cadeia alquílica, as possibilidades são quase infinitas, e novos sistemas são possíveis também considerando que misturas binárias e ternárias podem ser exploradas.⁹ Dentre essa infinidade de opções, é desejável saber qual o sistema que fornece o melhor comportamento para uma determinada aplicação, e de preferência, sem ter que realizar

testes empíricos entre diversos candidatos, mas de alguma forma, obter tal informação *a priori*.

Figura 1.1 – Estrutura de alguns íons comuns em líquidos iônicos

As promissoras aplicações de tais sistemas como solventes também torna necessário o seu conhecimento Termodinâmico, e um enorme levantamento de dados (P,V,T) ao longo do tempo levou a proposta de diversas equações de estado para tais sistemas, além de informações de capacidade calorífica e de coeficientes de transporte como viscosidade e

difusão.^{10–13} Com isso almeja-se obter equações preditivas que possam antecipar propriedades de líquidos ainda não sintetizados e propor novos sistemas visando uma aplicação específica.

Dessa forma, estudos físico químicos são fundamentais no entendimento de como a estrutura de líquidos iônicos determinam suas propriedades. Nesses sistemas, interações iônicas, de van der Waals e pontes de hidrogênio atuam simultaneamente determinando a estrutura do líquido e essa descrição complexa em nível molecular deve ser elucidada para que o poder de previsão na escolha de sistemas para novas aplicações possa se tornar realidade.

Tanto técnicas experimentais quanto computacionais são amplamente utilizadas no estudo de líquidos iônicos para obter uma visão molecular do comportamento desses sistemas tanto estrutural quanto dinâmica. Dentro desse contexto, a espectroscopia vibracional tem um papel importante, auxiliada por cálculos de química quântica e por simulações por dinâmica molecular, na interpretação dos espectros e na determinação de conformações de cátions e ânions, ligações de hidrogênio e interações entre soluto/solvente em tais sistemas.^{4,14–17}

O uso da pressão no estudo de líquidos é importante porque permite analisar a influência da densidade sem alterar a energia térmica do sistema. A variação de densidade leva a mudanças espectrais no desvio de frequência e na forma de linha de bandas vibracionais devido ao acoplamento da dinâmica intramolecular e intermolecular do líquido. Com a mudança de pressão é possível discriminar entre as diferentes interações intermoleculares e as forças repulsivas de curto alcance serão predominantes na espectroscopia vibracional de líquidos.^{18–20}

No entanto, na análise de espectros vibracionais de líquidos iônicos sob pressão, somente uma análise qualitativa tem sido apresentada na literatura para o desvio de frequência e forma de linha com a pressão, e as mudanças de linearidade são utilizadas para indicar

mudanças de fase, ou são realizadas análises de intensidade relativa para indicar a predominância de diferentes confôrmeros.²¹⁻²⁷

O objetivo desta tese é obter uma descrição quantitativa do desvio de frequência de modos vibracionais simples de líquidos iônicos sob pressão. O cálculo do desvio de frequência com a pressão envolve a descrição das forças intermoleculares repulsivas de curto alcance sobre o oscilador sonda, que levam ao desvio de frequência para maiores números de onda. Para tal análise uma abordagem envolvendo espectroscopia, simulação por dinâmica molecular e termodinâmica de líquidos iônicos é utilizada.

No capítulo 2 será tratada a fundamentação teórica necessária para o entendimento da tese, focando na descrição de espectros vibracionais em fases condensada e fazendo uma descrição geral dos métodos computacionais utilizados. Em seguida, o capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados.

As teorias de líquidos relacionam o valor de frequência do oscilador com a densidade do líquido, no entanto, não com sua pressão. Portanto, é necessário conhecer a densidade de líquidos iônicos em uma faixa de GPa, na qual ocorrem as mudanças espectrais, sendo que os dados empíricos de densidade, e as equações de estado propostas, só estão disponíveis em uma faixa de MPa. Assim, o capítulo 4 apresenta as equações de estado propostas na literatura para líquidos iônicos e como seria sua extrapolação para faixa de GPa, utilizando dados de dinâmica molecular clássica para validar as diferentes equações de estado analisadas.

No capítulo 5 é feito o tratamento quantitativo do desvio de frequência do modo de estiramento totalmente simétrico do ânion tetrafluoroborato em uma família de líquidos iônicos imidazólicos. Tal análise é feita utilizando as diferentes equações de estado apresentadas no capítulo 4, de forma a comparar os diferentes comportamentos obtidos, e é proposto que a análise do desvio de frequência possa ser utilizada para validar as equações de estado analisadas para a faixa de GPa.

No capítulo 6 são mostrados os cálculos de espectros vibracionais por dinâmica molecular *ab initio* (AIMD) para o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, realizados durante o período de estágio no grupo da Prof. Barbara Kirchner em Bonn, na Alemanha. Tais cálculos foram realizados para o sistema sob pressão e o desvio de frequência do modo analisado no capítulo 5 é comparado com os resultados obtidos por AIMD.

A tese termina no capítulo 7 com as conclusões gerais do trabalho desenvolvido.

2. Fundamentação teórica

2.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Uma das principais revoluções científicas que já ocorreu foi no início do século XX com a Mecânica Quântica. A mudança de paradigma associada aos princípios dessa nova teoria revolucionou o modo de enxergarmos a matéria, o pensamento científico, e teve também implicações filosóficas gigantescas. A energia da matéria, mas não só ela, é quantizada, e embora essa propriedade não possa ser claramente observada no mundo macroscópico em que vivemos, é ela que dita o comportamento do mundo microscópico dos átomos e moléculas e a espectroscopia é o principal modo de observar esse comportamento fundamental.²⁸⁻³⁰

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Sendo a matéria quantizada, tal interação pode levar à transferência de energia, seja da radiação para a matéria, ou vice-versa, e consequentes transições entre os níveis de energia. Como o valor de energia de cada nível depende das propriedades de cada substância, um espectro, que revela as diferenças de energia entre esses níveis, é único para cada sistema.^{29,31,32}

Diferentes graus de liberdade tem regras de quantização próprias, e em faixas de energia bastante diversas, e podem ser pensados, em primeira aproximação, como sendo descorrelacionados. Dessa forma, cada grau de liberdade tem uma técnica espectroscópica própria, em uma faixa de energia típica e com suas regras de seleção. Transições eletrônicas, tipicamente de elétrons de valência, são alvo da espectroscopia no visível e U.V.; se elétrons mais energéticos forem estudados, faz-se uso de fótons de maior energia, e técnicas como a fluorescência de raios-X; espectros na região de micro-ondas são obtidos pelo movimento de rotação das moléculas, etc.

Já as vibrações moleculares são quantizadas em uma faixa de energia de *ca.* 10^{-21} J, sendo que as transições entre esses níveis se encontram na região do espectro infravermelho. Consideramos inicialmente o caso de uma molécula isolada e diatômica, portanto em que só há uma coordenada vibracional, r . Embora haja uma distância de equilíbrio, r_e , da ligação entre os átomos, estes não se encontram parados, mas oscilam minimamente ao redor dessa posição. A curva de energia potencial pode ser descrita como uma expansão em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio:^{30,33,34}

$$V_{\text{intra}}(r) = V_{\text{intra},0} + \left(\frac{\partial V_{\text{intra}}}{\partial r} \right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 V_{\text{intra}}}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V_{\text{intra}}}{\partial r^3} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^3 + \dots \quad 2.1$$

O primeiro termo do lado direito da equação pode ser igualado a zero, pois é apenas um fator numérico de onde está o zero da curva potencial, o segundo termo é a derivada no ponto de mínimo, portanto nula, e é possível truncar a expansão no termo quadrático. Assim, pode-se escrever o potencial intramolecular, finalmente, como:

$$V_{\text{intra}}(r) = \frac{f}{2} (r - r_e)^2 \quad 2.2$$

sendo f a constante de força do oscilador. No caso do potencial poder ser descrito como a Equação 2.2, diz-se que o oscilador é mecanicamente harmônico. Como as amplitudes de oscilação são pequenas, essa é uma boa aproximação para a região de mínimo da curva. Dado esse potencial, resolve-se a equação de Schrödinger correspondente, para a qual existe solução analítica, e obtém-se os autovalores de energia para cada nível v ,³¹⁻³⁴

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad 2.3$$

sendo

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad 2.4$$

a frequência do oscilador, e as respectivas funções de onda serão dadas por,

$$\psi_v = N_v H_v(\sqrt{\alpha} r) \exp\left(\frac{-\alpha r^2}{2}\right), \quad \alpha = \frac{\sqrt{\mu f}}{\hbar} \quad 2.5$$

μ é a massa reduzida do oscilador, N_v é a constante de normalização, H_v os polinômios de Hermite de ordem v e $\hbar$ a constante de Plank dividida por 2π .

Caso fosse tratada uma molécula poliatômica, seria necessário determinar as coordenadas normais de vibração, que indicam o conjunto de coordenadas, ortogonais entre si, que permite desacoplar os $3N-6$ modos vibracionais, sendo N o número de átomos na molécula ($3N-5$ no caso de moléculas lineares), e para cada modo normal i pode-se escrever as equações 2.1 - 2.5 correspondentes com as respectivas coordenadas normais r_i .^{29,30,33,34}

Para observar a transição entre níveis vibracionais faz-se uso da espectroscopia no infravermelho em que a absorção ressonante de um fóton excita um nível vibracional, ou da espectroscopia Raman, em que o fenômeno físico envolvido é o espalhamento da radiação inelasticamente pela matéria.³³

O fenômeno de espalhamento envolve dois fótons. Quando estes tem mesma energia, ou seja o espalhamento é elástico, tem-se o espalhamento Rayleigh. Já no espalhamento Raman, por ser inelástico, a energia entre os fótons difere, e esse valor corresponde exatamente a transição vibracional. Dessa forma, a transição pode ocorrer de um nível de mais baixa energia (normalmente o fundamental) para o nível excitado, se o fóton espalhado for de menor energia que o incidente e nesse caso tem-se o espalhamento Stokes. Caso o estado inicial seja de maior energia que o final, ou seja, o fóton espalhado tem maior energia que o incidente, tem-se o espalhamento anti-Stokes.³³

A Figura 2.1 mostra um esquema comparando a diferença de energia, ainda que fora de escala, para os diferentes fótons envolvidos em cada técnica espectroscópica vibracional.

As curvas de energia correspondem aos estados eletrônicos fundamental e excitado (inferior e superior, respectivamente) e a energia dos fótons envolvidos são mostrados como flechas.

Figura 2.1: Esquema mostrando a diferença de energia dos fótons envolvidos na espectroscopia no infravermelho, espalhamento Rayleigh e Espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes.

Para determinar a regra de seleção (quais transições são permitidas) e as atividades dos espectros Raman e infravermelho (quais bandas serão observadas em cada espectro), é preciso analisar o momento de transição de dipolo correspondente. No caso da espectroscopia no infravermelho, este é dado por

$$(\mu_{\sigma})_{mn} = \int \psi_m \hat{\mu}_{\sigma} \psi_n dr \quad 2.6$$

em que n é o estado inicial, m o final e $\hat{\mu}_{\sigma}$ o operador do momento de dipolo da componente σ ($\sigma = x, y, z$). O momento de dipolo por sua vez, pode ser descrito também por uma expansão em Série de Taylor em torno da posição de equilíbrio,

$$\hat{\mu}_{\sigma} = \mu_{\sigma,0} + \left(\frac{\partial \mu_{\sigma}}{\partial r} \right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \mu_{\sigma}}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 \mu_{\sigma}}{\partial r^3} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^3 + \dots \quad 2.7$$

essa expansão é truncada no segundo termo,

$$\hat{\mu}_{\sigma} = \mu_{\sigma,0} + \left(\frac{\partial \mu_{\sigma}}{\partial r} \right)_{r=r_e} (r - r_e) \quad 2.8$$

e nesse caso diz-se que o oscilador é eletricamente harmônico. Substituindo 2.8 em 2.6, tem-se, fazendo uso da ortogonalidade das funções de onda, e utilizando $r_e = 0$,

$$\mu_{mn} = \left(\frac{\partial \mu_{\sigma}}{\partial r} \right)_0 \int \psi_m r \psi_n dr . \quad 2.9$$

Dessa forma, para uma banda ser ativa no infravermelho é necessário que uma das componentes do momento de dipolo varie com a vibração, e que a integral do lado direito da equação não seja nula. Para essa condição ser satisfeita, $m = n \pm 1$.

Para a espectroscopia Raman, o raciocínio é análogo, mas a atividade está relacionada à variação do momento de dipolo induzido da molécula, $\mathbf{P}$, que é dado por

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad 2.10$$

sendo α a polarizabilidade da molécula, e $\mathbf{E}$ o campo elétrico da radiação incidente. Tanto $\mathbf{P}$ quanto $\mathbf{E}$ são vetores e α é um tensor, sendo assim, para haver atividade Raman uma das seis componentes do momento de transição

$$(\alpha_{\sigma\zeta})_{mn} = \int \psi_m \hat{\alpha}_{\sigma\zeta} \psi_n dr \quad 2.11$$

deve ser não nula, $\sigma, \zeta = x, y, z$. A mesma expansão realizada na Equação 2.7 pode ser feita para a polarizabilidade, onde novamente, dentro da aproximação do oscilador harmônico eletricamente, será truncada no segundo termo, e com isso,

$$\alpha_{\sigma\zeta} = \alpha_{\sigma\zeta,0} + \left(\frac{\partial \alpha_{\sigma\zeta}}{\partial r} \right)_{r=r_e} (r - r_e) \quad 2.12$$

O que resulta no momento de transição de polarizabilidade,

$$(\alpha_{\sigma\zeta})_{mn} = \left(\frac{\partial \alpha_{\sigma\zeta}}{\partial r} \right)_0 \int \psi_m r \psi_n dr \quad 2.13$$

Portanto, no caso da espectroscopia Raman, deve haver variação da polarizabilidade com o modo normal, e novamente vale a regra de seleção $m = n \pm 1$. É importante notar que essa regra de seleção, no entanto, é válida apenas dentro da aproximação do oscilador harmônico, e nos sistemas reais é possível observar ocorrência de harmônicas e de bandas de combinação.^{33,34}

A partir dos momentos de transição (Equações 2.9 e 2.13) é possível também identificar quais serão os modos vibracionais que serão ativos em cada técnica, pois dependendo da espécie de simetria do modo analisado, a integral pode ser nula. Caso a integral não seja nula, no entanto, isso não é garantia de que será possível observar a banda correspondente claramente no espectro, pois ela poderá ser pouco intensa. A intensidade das bandas observadas será proporcional ao quadrado do valor do momento de transição.

2.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM FASE CONDENSADA

As primeiras considerações acerca de espectroscopia molecular fazem uso do modelo mais simples que seria o de uma molécula isolada e descreve sua interação com a radiação eletromagnética. No âmbito da espectroscopia vibracional, seja no tratamento do problema via absorção de um fóton ressonante (espectroscopia no infravermelho), ou via o espalhamento inelástico da radiação pela matéria (espectroscopia Raman), este modelo já é um problema bastante complicado em si que envolve a determinação de modos normais, suas atividades, anarmonicidade do oscilador, etc.^{33,34}

No entanto, o modelo de molécula isolada é inalcançável sob o ponto de vista experimental, sendo uma boa aproximação apenas no caso de um gás em baixa pressão. O tratamento do problema considerando o meio em que o oscilador se encontra torna-se muito mais complicado, mas é essencial para compreender o espectro vibracional, principalmente

em fase condensada, em que o ambiente pode alterar consideravelmente o espectro obtido,^{35–38} seja no desvio de frequências vibracionais, ou na forma de linha das bandas do espectro.^{20,39,40}

Os desvios nos valores de frequência envolvem características de equilíbrio do sistema, enquanto que a análise de forma de linha necessita da descrição da dinâmica do sistema e como este relaxa após ser excitado vibracionalmente.^{20,40}

No contexto da espectroscopia vibracional em fases condensadas, o papel da anarmonicidade do oscilador é fundamental, pois permite acoplar os graus de liberdade intra e intermoleculares e, portanto, observar as mudanças espectrais causadas pela fase condensada no oscilador sonda analisado.

2.2.1 VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA – CONSIDERAÇÕES DE EQUILÍBRIO

No tratamento dos modos de vibração de uma molécula isolada, a energia potencial pode ser escrita como na Equação 2.1.^{33,34} Truncando a expansão no termo cúbico, (ou seja considerando o oscilador não harmônico),

$$V_{\text{intra}}(r) = \frac{f}{2}(r - r_e)^2 + \frac{g}{2}(r - r_e)^3 + \dots \quad 2.14$$

temos $f = \left(\frac{\partial^2 V_{\text{intra}}}{\partial r^2} \right)_{r=r_e}$, a constante de força do oscilador, e $g = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^3 V_{\text{intra}}}{\partial r^3} \right)_{r=r_e}$ a sua constante de anarmonicidade.

Na fase condensada, além do potencial intramolecular (Equação 2.14) da molécula prova descrito acima, haverá também a contribuição do potencial intermolecular⁴¹ que depende da posição e orientação de todas as demais moléculas do sistema R , além de depender também do próprio modo normal de vibração r da molécula prova, ou seja, $V_{\text{inter}}(r, R)$. Pode-se escrever a dependência desse potencial intermolecular também como uma série de Taylor em função da coordenada normal de vibração:^{42,43}

$$V_{inter}(r) = V_{inter,0} + \left(\frac{\partial V_{inter}}{\partial r} \right)_{r=r_e} (r-r_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 V_{inter}}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} (r-r_e)^2 + \dots \quad 2.15$$

O primeiro termo novamente é igualado a zero, mas a primeira derivada, F , não será nula e a expansão é truncada no termo quadrático.

$$V_{inter}(r) = F(r-r_e) + G(r-r_e)^2 \quad 2.16$$

O potencial total no caso da molécula em fase condensada será dado pela soma das duas contribuições,

$$V = V_{intra} + V_{inter} \quad 2.17$$

A posição de equilíbrio na molécula isolada r_e , é o valor de r no mínimo da curva de

energia potencial: $\left(\frac{\partial V_{intra}}{\partial r} \right)_{r=r_e} = 0$. Da mesma forma, determina-se a nova posição de

equilíbrio para a fase condensada, r_e' será $\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=r_e'} = 0$

$$\left(\frac{\partial V_{intra} + V_{inter}}{\partial r} \right)_{r=r_e'} = f(r_e' - r_e) + \dots F + \dots = 0 \rightarrow \Delta r = -\frac{F}{f}, \quad 2.18$$

sendo $\Delta r = r_e' - r_e$ a diferença entre a nova posição de equilíbrio e a posição de equilíbrio na molécula isolada. Como discutido anteriormente, f é a constante de força do oscilador e é sempre positiva, portanto o desvio da distância de equilíbrio será positiva ou negativa dependendo se $F < 0$ ou $F > 0$, respectivamente. Um valor de F negativo indica predomínio de forças atrativas, o que leva a um aumento na distância de equilíbrio, enquanto que F positivo indica predomínio de forças repulsivas e uma diminuição na distância de equilíbrio.⁴²

O valor de frequência vibracional no caso da molécula isolada e na fase condensada é obtido, respectivamente, por:

$$\left(\frac{\partial^2 V_{\text{intra}}}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} = f = 4\pi\mu\nu_0^2 \quad 2.19$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 (V_{\text{intra}} + V_{\text{inter}})}{\partial r^2} \right)_{r=r'_e} = f + 3g(r'_e - r_e) + 2G = 4\pi\mu\nu^2 . \quad 2.20$$

Com isso obtém-se, fazendo uso de $\Delta r = -\frac{F}{f}$,

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \left(-\frac{3g}{f} + \frac{G}{F} \right) \Delta r, \quad 2.21$$

em que ν é o valor de frequência na fase condensada, e ν_0 o valor de frequência no caso de molécula isolada. É importante notar a partir da Equação 2.21 que o desvio de frequência irá depender da constante de anarmonicidade do oscilador, g , e das derivadas do potencial intermolecular com a coordenada de vibração, ou seja, o desvio de frequência não implica diretamente um potencial intermolecular forte. É preciso analisar como é a *variação* deste com o modo normal, dado um determinado estado termodinâmico do sistema.³⁵

Por exemplo, se for analisado o desvio de frequência, em relação a fase gasosa, com a densidade do meio, inicialmente o aumento de densidade causará, tipicamente, uma resultante de força atrativa sob o sistema e será observado um desvio de frequências negativo.^{35,43} A partir de certo valor, no entanto, o valor de densidade torna-se muito alto de forma que as interações de curto alcance repulsivas serão predominantes, e o desvio de frequência passa a ser positivo. Um comportamento geral do desvio de frequência com a densidade está ilustrado na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Gráfico do desvio de frequência do modo de estiramento C=C no 1-octeno, que ilustra o comportamento geral do desvio de frequência com a densidade do meio. Figura retirada da referência 43.

Fica claro, então, que o desvio de frequência dependerá do estado termodinâmico do sistema, pois dado esse estado (P,V,T) uma dada interação intermolecular será a responsável pela fenomenologia observada. É preciso tomar cuidado também para não inferir que as interações intermoleculares que determinam a estrutura e dinâmica do líquido serão aquelas responsáveis por causar os desvios de frequência ou demais mudanças espectrais. A parte do potencial que influencia a sonda que está sendo estudada não é necessariamente a parte do potencial predominante para estabelecer a estrutura do líquido.

Por exemplo, no caso de sais fundidos, embora haja as interações eletrostáticas de longo alcance que determinam a estrutura do líquido, com cátions interagindo principalmente com ânions e vice-versa, não é o que determina o desvio de frequência para valores de maior número de onda com a pressão.⁴⁴ Tal desvio é causado pelas interações de curto alcance repulsivas do potencial intermolecular.

2.2.2 FORMA DE LINHA – CONSIDERAÇÕES DINÂMICAS

Analisando o desvio de frequência em fases condensada, outro modo de ler a Equação 2.21 seria,⁴³

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \left(-\frac{3g}{f} + \frac{\langle G \rangle}{\langle F \rangle} \right) \langle \Delta r \rangle \quad 2.22$$

em que $\langle \dots \rangle$ indicam a média sobre as coordenadas do banho, R . Ou seja, o valor do desvio de frequência indica o comportamento de equilíbrio, dado um determinado estado termodinâmico, das interações do meio no oscilador sonda analisado. No entanto, o próprio líquido possui uma dinâmica intrínseca, e as flutuações nas posições de todas as moléculas do banho sobre o soluto levam, na realidade, a desvios de frequência instantâneos que flutuam no tempo, $\nu(t)$.^{39,45} Desse modo o desvio de frequência medido seria dado por,

$$\Delta\nu = \langle \nu(t) - \nu_0 \rangle \quad 2.23$$

As informações dinâmicas do sistema que levam a estes desvios de frequência instantâneos estão diretamente relacionados à forma de linha da banda analisada. Dessa forma, é possível até mesmo obter essa informação de como as interações entre as diversas moléculas do meio (interações intermoleculares, portanto), modulam a frequência do oscilador em função do tempo a partir da análise do espectro vibracional, que contém dados de uma grandeza intramolecular do sistema.^{20,38,39,44-49}

De forma análoga, é possível a partir da dinâmica do sistema obter o correspondente padrão de frequências que serão analisados no espectro e até mesmo obter o padrão de intensidades de cada frequência, dependendo da técnica a ser utilizada.^{50,51}

A interpretação das transições entre níveis de energia observadas pela espectroscopia estão diretamente relacionadas à dependência temporal das flutuações espontâneas da grandeza relativa à técnica espectroscópica em questão. Ou seja, não é necessário perturbar o

sistema, com a radiação no caso da espectroscopia, para obter as informações medidas por esta. As próprias flutuações do sistema não perturbado fornecem o espectro que seria obtido experimentalmente.

A função de interesse na análise da flutuação das propriedades do sistema ao longo do tempo é a função de correlação no tempo, $C_{AB}(t)$.^{20,39,52-54} Dadas duas propriedades distintas A e B do sistema, estas variam no tempo, $A(t)$, $B(t)$, devido à dinâmica do sistema, ou seja, devido ao fato que as posições e os momentos da N partículas que compõem o sistema, variam no tempo, $[\mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_N(t)]$. Como A e B são funções da posição das partículas e seus momentos $A(\mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_N(t))$, $B(\mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_N(t))$, tem-se suas evoluções temporais como por exemplo mostra o esquema na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Esquema de flutuação de duas propriedades A e B no tempo e um exemplo de função de autocorrelação no tempo para a propriedade dinâmica A .

A função de correlação no tempo é dada por

$$C_{AB}(t) = \langle B(t) \cdot A(0) \rangle, \quad 2.24$$

em que $\langle \dots \rangle$ indica a média no *ensemble*. O valor $B(t)$ indica o valor de B num tempo t e $A(0)$ o valor de A no tempo 0, o tempo inicial. A média é feita considerando vários estados iniciais, ou seja com vários $\tau=0$, pois o que importa é o intervalo t de tempo entre as duas medidas, e não o valor absoluto do tempo zero.⁵²

Dessa forma, a função de correlação no tempo avalia como a propriedade A está relacionada a propriedade B dado o intervalo de tempo t entre elas. Quando $A = B$ diz-se que é uma função de autocorrelação no tempo. A função de autocorrelação no tempo, $C_A(t)$,

$$C_A(t) = \langle A(t).A(0) \rangle \quad 2.25$$

permite analisar, apesar do valor da propriedade A parecer totalmente aleatório, ao se considerar a média, se este guarda alguma memória para tempos curtos, e como esta é perdida ao longo do tempo.

Dessa forma, o valor de $C_A(t)$ inicia-se num valor máximo, $C_A(0) = \langle A(0).A(0) \rangle = \langle A^2 \rangle$, que normalmente é dividido por este mesmo valor, assim inicia-se 1 ou 100% de correlação, e decai para o valor médio da propriedade A no sistema, $C_A(\infty) = \langle A \rangle . \langle A \rangle = \langle A \rangle^2$ com $t \rightarrow \infty$, quando a propriedade perde correlação.

A relação entre a função de correlação no tempo e a espectroscopia é dada por uma transformada de Fourier. Assim, a informação contida no domínio do tempo em $C_A(t)$, é transformada em um padrão de intensidade em função da frequência daquela dinâmica, $I(\nu)$

.20,39,52–54

$$I(\nu) \propto \int_{-\infty}^{\infty} C_A(t) e^{-i\nu t} dt \quad 2.26$$

É necessário, então, determinar qual a propriedade A que deve ser analisada para obter-se o espectro correspondente de interesse ao se realizar a transformada de Fourier.

Durante uma simulação por Dinâmica Molecular, a evolução temporal de um sistema é analisada como será descrito na Seção 2.3.2. Como cada passo de tempo envolve o cálculo da posição e do momento de todas as partículas do sistema, para poder evolui-las no tempo, uma grandeza que está diretamente disponível é a velocidade das partículas, e sua evolução temporal. No caso de realizar-se a transformada de Fourier da autofunção de correlação no

tempo da velocidade, obtém-se a densidade de estados do sistema, ou do inglês, o *power spectrum*,

$$P(\nu) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle v(\tau)v(\tau+t) \rangle e^{-i\nu t} dt \quad 2.27$$

onde foi utilizada a variável τ para explicitar que o intervalo entre o tempo é significativo e não o tempo zero em si.

O *power spectrum* é uma medida direta das frequências de vibração do sistema e irá dispor um pico para cada grau de liberdade vibracional. Como o movimento de cada partícula está relacionado ao movimento de oscilação daquele átomo em vários modos normais que o contém, ao realizar a transformada de Fourier descrita acima, tais movimentos são separados nas frequências características. Se a caixa de simulação estiver devidamente equilibrada, o teorema de equipartição da energia fornecerá que a intensidade de cada pico será relativa a quantidade de energia depositada em cada modo. Para isso, as velocidades devem ser compensadas pela massa reduzida de cada oscilador, mas tal análise permite obter um espectro com todos os modos vibracionais excitados. Embora tal experimento não possa ser realizado na prática, a análise da densidade de estados permite obter toda a dinâmica vibracional sem a interferência das regras de seleção das técnicas experimentais.

Embora no *power spectrum* seja possível ver a dinâmica completa do sistema, para medir-se um espectro experimentalmente é necessário a interação entre luz e matéria e a perturbação da luz com o oscilador segue regras específicas de seleção que descrevem esse acoplamento, e nem todos os modos serão excitados. Dessa forma, para obter-se o espectro no infravermelho, a propriedade de interesse que indicará quais modos serão ativos, será o momento de dipolo enquanto que para o Raman a dependência temporal da polarizabilidade será a determinante.

Portanto, para obter os espectros que são realmente medidos em laboratório, infravermelho (IV) e Raman, é necessário saber como a dinâmica do sistema e as flutuações que ocorrem espontaneamente neste, modula o seu momento de dipolo e sua polarizabilidade.

Assim, para o momento de dipolo temos

$$I_{IV}(\nu) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mu(\tau) \mu(\tau+t) \rangle e^{-i\nu t} dt \quad 2.28$$

e para o Raman,

$$I_{Raman}(\nu) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle \alpha(\tau) \alpha(\tau+t) \rangle e^{-i\nu t} dt \quad 2.29$$

Vale ressaltar que o comportamento da flutuação do momento de dipolo ou da polarizabilidade, e conseqüentemente, de suas funções de correlação no tempo, é mais complexo que o retratado no esquema da Figura 2.3. Como se trata de vários padrões oscilatórios sobrepostos, cada um com uma frequência e amplitude características, o resultado final da função de correlação no tempo será um interferograma como aqueles tipicamente vistos em equipamentos FT.

2.2.3 O MODELO DE SCHWEIZER E CHANDLER

O modelo de Schweizer e Chandler¹⁹ (SC) trata o desvio de frequência de um oscilador molecular diatômico, com átomos descritos por esferas duras de diâmetro σ_a , em um solvente descrito por esferas duras de diâmetro σ_s , no limite de diluição infinita (Figura 2.4).

Figura 2.4 - Esquema do modelo de Schweizer e Chandler: um oscilador diatômico formado por esferas duras de diâmetro σ_a e uma distância de equilíbrio r_e entre si encontra-se no limite de diluição infinita em um solvente de esferas duras de diâmetro σ_s .

O desvio de frequência,

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 \quad 2.30$$

(em que ν_0 é o valor de frequência para o oscilador isolado), é tratado como composto por uma parte atrativa e uma parte repulsiva,

$$\Delta\nu = \Delta\nu_R + \Delta\nu_A . \quad 2.31$$

Tal separação ocorre devido às forças intermoleculares estarem divididas em termos de forças de curto alcance repulsivas de flutuação rápida e forças atrativas de longo alcance de flutuação lenta. Enquanto o termo repulsivo do desvio de frequência é responsável pelo aumento de frequência do oscilador na fase condensada, quando comparado ao oscilador isolado, o termo atrativo é responsável pela diminuição na sua frequência.

O modelo foca na parte repulsiva do potencial, $\Delta\nu_R$, que é descrita detalhadamente considerando o modelo de esferas duras. O oscilador diatômico é considerado como duas cavidades de diâmetro σ_a separadas pela distância de equilíbrio, r_e , e a componente repulsiva da força F_R é dada por

$$F_R = -kT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{HS}}{\partial r} \right)_{r_e} \quad 2.32$$

em que γ_{HS} é a distribuição radial de pares de cavidade de duas cavidades esféricas de diâmetro σ_a , com distância entre elas r_e que se encontra no limite de diluição infinita em um solvente de esferas duras de diâmetro σ_s .

A função de distribuição radial de pares de cavidades fornece uma medida das forças sofridas pelo soluto diatômico (cavidades) pelo solvente, como função da separação entre os átomos do soluto. Portanto, para distâncias muito grandes, esta é igual a função de distribuição de pares para os dois átomos. No entanto, para distâncias curtas, a diferença da simples função radial de pares surge pois é permitido aos átomos que penetrem um no outro e, portanto, haja sobreposição dos seus diâmetros. Seria o análogo de não haver interação entre as duas esferas do soluto, e determinar a contribuição de todas moléculas do solvente sobre elas, dada a distância r_e que as separa.⁵⁵⁻⁵⁷

Usando a abordagem de Zakin e Herschbach^{58,59}, a forma funcional de γ_{HS} na região de interesse ($r < \sigma_a$) pode ser descrita por

$$\ln \gamma_{HS}(r) = \sum_{n=0}^3 a_n (r - \sigma_a)^2 / \sigma_a^2 \quad 2.33$$

sendo que os parâmetros a_n são função apenas da razão σ_a/σ_s e da densidade reduzida $\rho_r = \rho_n \sigma_s^3$. Para obter o valor de a_n , Zakin e Herschbach fazem uso de um gráfico semilogaritmico de a_n que é linear com relação a ρ_r para um dado valor de σ_a/σ_s :

$$\ln |a_n| = m_n \rho_r + b_n \quad 2.34$$

Portanto os valores m_n e b_n dependem apenas da razão σ_a/σ_s . A Figura 2.5 mostra a dependência de m_n e b_n com a razão σ_a/σ_s .

Figura 2.5 – Dependência dos parâmetros m_n e b_n utilizados no modelo SC em função da razão σ_a/σ_s

Finalmente, o desvio de frequência do oscilador com a densidade decorrente da força repulsiva pode ser descrito como⁵⁹

$$\frac{\Delta \nu_r}{\nu_0} = c_1 e^{m_1 \rho_r} + c_2 e^{m_2 \rho_r} - c_3 e^{m_3 \rho_r}, \quad 2.35$$

sendo

$$c_n = n \alpha \theta z (1 - z)^{n-1} e^{b_n}, \quad 2.36$$

$$z = \frac{r_e}{\sigma_a}, \quad 2.37$$

$$\theta = \frac{k_B T}{f r_e^2} \quad 2.38$$

e

$$\alpha = r_e \left(-\frac{3g}{2f} + \frac{G}{F} \right). \quad 2.39$$

Por sua vez, $\Delta \nu_A$ é descrito simplesmente pela diferença entre o desvio de frequência total e a parte repulsiva (ver Equação 2.31), e é normalmente descrita como uma simples relação linear com a densidade,^{19,59}

$$\Delta \nu_a = C_a \rho_r \quad 2.40$$

Portanto o foco no modelo de Schweizer e Chandler é em regiões em que a componente repulsiva predomina na determinação do desvio de frequência, como a fase líquida, já que o foco do desenvolvimento da teoria está justamente nesta componente. A componente atrativa por sua vez, é tratada de uma forma empírica.

Na Figura 2.6 é mostrado o desvio de frequência atrativo para diversos sistemas. Nota-se que os dois modos normais do isobutileno são protótipos do modelo de Schweizer e Chandler, ou seja, a parte atrativa tem ótimo ajuste linear conforme a Equação 2.40. Já a piridina pura e em tolueno apresentam comportamento não linear, mas a componente atrativa continua sendo negativa e o ajuste à Equação 2.40 é feito levando em consideração o primeiro ponto, à pressão ambiente, para determinar o valor de C_a .

Já o comportamento da piridina em água diverge do esperado pela teoria, pois os valores de $\Delta\nu_a$ são positivos. A linha tracejada nos dados da piridina em água indica o comportamento que seria obtido caso fosse feito o ajuste desses dados à Equação 2.40. Fica claro que tal ajuste não compreende o valor experimental obtido para $\Delta\nu_a$, representado por pontos).

Figura 2.6 – Desvio de frequência da componente atrativa para diversos sistemas com a densidade reduzida. Os pontos indicam dados experimentais e as retas mostram o ajuste a Equação 2.40 considerando o ponto de menor densidade para obter os parâmetros C_a . O sistema piridina em água é anômalo, com desvios de frequência positivos e seu reajuste para obter um comportamento como o esperado é feito via Equação 2.41, mostrado destacado em vermelho. Figura adaptada da referência 59.

Na visão de Zakin e Harshbach,⁵⁹ o valor positivo da componente atrativa é interpretado como decorrência das fortes ligações intermoleculares na piridina em água e o fato de se tratar de um sistema auto-organizado. Dessa forma, ao invés de utilizar-se a Equação 2.40, tais tipos de dados são ajustados por

$$\Delta v_a = C_a \rho_r + d_a \quad 2.41$$

Tal ajuste é mostrado ressaltado pelo círculo vermelho na Figura 2.6, e mostra o resultado de mover a curva original da piridina em água em $5,7 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, é o resultado de somar o parâmetro d_a e obter o comportamento final mais próximo ao desvios de frequência negativos. O parâmetro d_a é independente da densidade e pode ser interpretado como uma

medida da capacidade do solvente absorver forças compressivas mais eficazmente que um fluido simples.

Os sistemas investigados neste trabalho, os líquidos iônicos, apresentam um comportamento semelhante ao da piridina em água e será necessário fazer uso do parâmetro d_a para descrever a componente atrativa do desvio de frequência como a Equação 2.41.

2.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

2.3.1 CÁLCULOS *AB INITIO*

Cálculos estáticos de química quântica, ou seja, cálculos a partir de primeiros princípios (*ab initio*) são rotineiros atualmente graças ao desenvolvimento tecnológico que permitiu computadores cada vez mais rápidos, além da simplificação dos pacotes o que facilita a execução dos cálculos. Tais cálculos envolvem resolver a equação de Schrödinger independente do tempo do sistema. Considerando um sistema de N núcleos de coordenadas $R_1, R_2, \dots, R_N$, momentos $P_1, P_2, \dots, P_N$ e massas $M_1, M_2, \dots, M_N$ e N_e elétrons de coordenadas $r_1, r_2, \dots, r_{N_e}$ e momentos $p_1, p_2, \dots, p_{N_e}$, o hamiltoniano não relativístico do sistema é dado por,^{30,60}

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{I=1}^N \frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \\ &\equiv T_N + T_e + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{eN}(r, R) \end{aligned} \quad 2.42$$

sendo m a massa do elétron e $Z_I e$ a carga do núcleo I . A equação de Schrödinger independente do tempo a ser resolvida será,

$$\hat{H} \Psi_n(r, R) = E_n \Psi_n(r, R) \quad 2.43$$

em que $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano, Ψ_n as funções de onda indexadas pelos números quânticos n e E_n os autovalores ou energias correspondentes.

A resolução da Equação 2.43, no entanto, não é nada trivial e só pode ser feita analiticamente no caso do átomo de hidrogênio, ou de espécies monoelétrônicas, sendo que para qualquer outro sistema analisado, aproximações precisam ser feitas. A aproximação de Born Oppenheimer é a mais fundamental da quântica. Ela envolve descorrelacionar os graus de liberdade nuclear e eletrônico, justificada pela grande diferença de massa entre elétrons e prótons/nêutrons, o que acarreta que o movimento dos elétrons é muito mais rápido que os nucleares, e portanto, pode-se pensar que transições eletrônicas são instantâneas frente uma dada configuração nuclear.^{30,60} Isso implica que a função de onda será dada por

$$\Psi(r, R) = \psi(r; R) \chi(R) \quad 2.44$$

onde $\psi(r; R)$ é a função de onda eletrônica que depende das coordenadas dos elétrons, e também dependerá parametricamente das coordenadas nucleares, e $\chi(R)$ é a função de onda nuclear.

Substituindo-se a Equação 2.44 em 2.43 obtém-se a equação de Schrödinger eletrônica,

$$[T_e + V_{ee}(r) + V_{eN}(r, R)] \psi(r; R) = \varepsilon(R) \psi(r; R) \quad 2.45$$

que fornecerá um conjunto de autofunções eletrônicas e seus autovalores $\varepsilon(R)$ que dependerão parametricamente das coordenadas nucleares, R . Para cada solução $\varepsilon(R)$ da equação 2.45 teremos uma equação nuclear dada por

$$[T_N + V_{NN}(R) + \varepsilon_n(R)] \chi(R) = E \chi(R), \quad 2.46$$

ou seja, os autovalores da equação eletrônica darão origem a uma superfície de energia na qual a dinâmica nuclear estará delimitada. Para tratar os graus de liberdade nuclear, faz-se uso

de mais algumas aproximações, como a do oscilador harmônico apresentada na seção 2.1 para tratar os graus de liberdade vibracionais.

A resolução da equação de Schrödinger eletrônica exige que alguma aproximação seja feita, pois o termo de repulsão intereletrônica não permite obter uma resolução analítica desta. Diversos textos tratam do formalismo e detalhes dos diversos métodos para obter a estrutura eletrônica de um sistema. O método Hartree-Fock (HF) é o mais primordial para tratar este problema, fazendo uso de um cálculo iterativo. O princípio do método é considerar que cada elétron sente um campo médio relativo a todos demais elétrons do átomo ou molécula, para obter as funções de onda e energias dos orbitais que descrevem o sistema.^{30,61}

No entanto, o método HF não recupera toda a energia eletrônica do sistema, e a diferença entre a energia exata e a energia obtida pelo método Hartree Fock, no limite de base infinita, determina a energia de correlação eletrônica. Todos os métodos chamados pós Hartree Fock focam em recuperar a energia de correlação do sistema. Sendo assim, o método HF é um ótimo ponto de partida para desenvolver demais métodos mais elaborados de estrutura eletrônica. Tais métodos são muitos e diversos e podem estar baseados no método variacional ou na Teoria de Perturbação e os detalhes de cada um não cabem no corpo deste texto.⁶¹⁻⁶⁴

Outro dado importante no cálculo da estrutura eletrônica no sistema está relacionado ao conjunto de funções de base utilizado para descrever os orbitais moleculares (spin-orbitais). Os orbitais moleculares são expandidos em um conjunto de funções de base, os orbitais atômicos, e quanto maior o número de funções de base utilizadas nesta descrição, melhor será a representação de dado orbital. Funções do tipo gaussiana são usualmente utilizadas, devido a rapidez computacional envolvida, para descrever cada orbital atômico. A extrapolação para um conjunto completo de bases (CBS) permite estimar qual seria a energia

se fosse considerado não um conjunto finito de funções base para descrever o orbital molecular, mas caso essa soma fosse infinita.⁶²

Dessa forma, o método utilizado para calcular a estrutura eletrônica e sua exatidão estão diretamente relacionados à qualidade do método em capturar a energia eletrônica e ao tamanho do conjunto da função de base escolhido. Claramente, quanto melhor forem estas duas escolhas, mais custoso computacionalmente e demorado será o cálculo. Portanto, é sempre necessário obter o melhor custo/benefício na escolha do nível de teoria a ser utilizado em dado problema.

2.3.2 DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA

O método de simulação computacional por Dinâmica Molecular (MD – *molecular dynamics*) consiste em construir uma caixa de simulação com N partículas e a partir de uma configuração inicial, ou seja, do valor de posição e momento de todas as partículas $[\mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_N(t)]$, acompanhar a sua evolução temporal a partir da resolução numérica das equações de Newton para cada uma das N partículas.^{65,66}

Para uma dada simulação, é adotado um tipo de *ensemble*, que determina quais serão as variáveis que permanecerão constantes e deverão ser satisfeitas a cada nova configuração gerada. Tais conjuntos de variáveis podem ser (N,V,T) (número total de partículas, volume e temperatura), (N,P,T) (número total de partículas, pressão e temperatura), (N,V,E) (número total de partículas, volume e energia total), entre outras. A cada configuração nova gerada, portanto, o sistema é composto por um conjunto diferente de posições e momentos que satisfazem essa restrição. Ou seja, para diversas configurações em escala microscópica obtém-se o mesmo resultado em escala macroscópica, (N,V,T), por exemplo.

Cada nova configuração gerada, como dito, é obtida a partir da resolução das equações de movimento para um intervalo de tempo, que é o passo de tempo da simulação, Δt ,

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad 2.47$$

Sendo que a força, $\mathbf{f}_i$, é dada por

$$\mathbf{f}_i = - \left(\frac{\partial V_i}{\partial \mathbf{r}_i} \right). \quad 2.48$$

A energia potencial V_i é difícil de ser descrita analiticamente, já que dependerá da posição de todas as N partículas, ou seja, da configuração do sistema. No entanto, uma aproximação muito utilizada é supor que o potencial pode ser descrito pela soma de contribuições de potencial entre pares de partículas,⁵²

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j}^N V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}). \quad 2.49$$

Para cada passo de tempo, resolve-se para cada partícula i a equação 2.49 e 2.48 para obter a força resultante $\mathbf{f}_i$ e avançar no tempo o sistema em Δt a partir da equação 2.47. Esse procedimento gera os novos valores de posição e momento, $[\mathbf{r}_N(t + \Delta t), \mathbf{p}_N(t + \Delta t)]$, e o ciclo é repetido o número de passos estabelecido para a simulação.

O ponto determinante da simulação é o potencial proposto, V . A partir dele que a dinâmica do sistema será estabelecida. O potencial intermolecular mais comumente utilizado para interação de curto alcance é o de Lennard-Jones que tem a forma funcional

$$V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^6 \right], \quad 2.50$$

em que ϵ_{ij} e σ_{ij} são parâmetros variáveis de sistema para sistema, e $\mathbf{r}_{ij}$ é a distância entre partículas. O primeiro termo representa as interações repulsivas de curto alcance e o segundo

termo representa as interações atrativas de longo alcance. Além deste, o potencial de Coulomb de atração entre cargas é proposto para interações de longo alcance,

$$V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad 2.51$$

sendo q_i e q_j as cargas das partículas i e j , e ϵ_0 a permissividade do vácuo. No caso de um sistema molecular, pode-se ainda propor toda a dinâmica intramolecular e assim, adicionar ao potencial as contribuições de estiramento de ligações, dobramento de ângulos e torção de ângulos diedros,

$$V = \sum_{\text{ligações}} k_l (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{ângulos}} k_a (\theta - \theta_0) + \sum_{\text{diedros}} k_d [1 + \cos(nd - \delta)]. \quad 2.52$$

Todos os parâmetros para uso nos termos de energia podem ser obtidos a partir de cálculos *ab initio*, ou então, os parâmetros são ajustados levando em conta resultados experimentais, sendo assim otimizados pela comparação entre resultados obtidos experimentalmente e pela simulação.

A partir da evolução temporal do estado do sistema pode-se então calcular diversas propriedades termodinâmicas a partir das equações da Mecânica Estatística como, por exemplo, as funções de correlação no tempo tratadas na seção 2.2.2.⁵² Além disso, pode-se fazer uso da Dinâmica Molecular para validar ou aprimorar teorias de líquidos.

2.3.3 DINÂMICA MOLECULAR *AB INITIO*

A Dinâmica Molecular *ab initio* (AIMD) envolve uma combinação dos dois métodos descritos nas seções anteriores. Como explicado na Seção 2.3.2, o fundamental para se realizar uma simulação por Dinâmica Molecular Clássica é o campo de força que deve ser fornecido ao programa e é parametrizado. A qualidade e exatidão dos resultados da simulação

estão relacionados a quão boa a parametrização proposta é para o sistema a ser simulado. Assim, diversos campos de força são propostos na literatura, alguns com sistemas específicos de interesse.

A AIMD por sua vez não faz uso de um campo de força parametrizado. Para derivar as forças em cada átomo, para assim evoluir as equações de movimento do sistema, são feitos cálculos *ab initio* da estrutura eletrônica do sistema. A partir desta, é possível obter as forças agindo em cada núcleo, e estes são evoluídos no tempo segundo as equações clássicas de movimento de Newton.⁶⁷

Figura 2.7 – Comparação do tamanho de duas caixas de simulação para o mesmo sistema, o líquido iônico [c₄c₁im][BF₄]. Na esquerda é mostrada a caixa da simulação clássica e à direita da simulação *ab initio*, sendo plotado juntamente à estrutura dos íons, a densidade eletrônica, em vermelho, para esse passo da simulação.

Com isso, não é necessário propor um campo de força, e qualquer sistema pode ser simulado sem precisar de um conhecimento prévio das forças que atuam nas partículas, pois isso será determinado pelo cálculo da estrutura eletrônica a ser realizado a cada passo de tempo. Essa metodologia, no entanto, é muito mais custosa computacionalmente, e o tamanho do sistema a ser analisado é muito inferior àquele acessível na abordagem clássica. Por exemplo, a Figura 2.7 mostra duas caixas de simulação para o mesmo sistema, o líquido

iônico [c₄c₁im][BF₄]. O painel da esquerda mostra a caixa da simulação clássica com 500 pares iônicos, enquanto que o painel à direita indica a caixa da simulação *ab initio* ressaltando a densidade eletrônica calculada, em vermelho, para os 32 pares iônicos simulados.

Um detalhe das simulações por dinâmica molecular não foi abordado na seção anterior: como tratar a região de fronteira da caixa de simulação analisada. Como tais simulações pretendem obter informações do *bulk* do líquido, não é interessante possuir regiões de interface, e cada ponto na caixa deveria conter as mesmas interações presentes no seio do líquido, ou fase condensada simulada. Para contornar esse problema, utiliza-se a condição de contorno periódica, que consiste em replicar a mesma caixa de simulação em todas as direções, criando assim interações espelhadas e diminuindo o fenômeno de interface.⁶⁵⁻⁶⁷ Tal abordagem, no entanto, cria uma falsa periodicidade ao sistema, e não é possível realizar análises de correlação espacial além do próprio tamanho da caixa. Portanto, nas simulações AIMD, como o sistema é bem menor, também fica reduzida a escala espacial que pode ser sondada.

Além de uma limitação no tamanho do sistema, as simulações AIMD também são muito mais curtas, justamente por serem muito custosas. Enquanto uma etapa de produção em uma simulação clássica é da ordem de vários nanossegundos, na simulação *ab initio* ela está limitada a ~20 ps. Assim, além da restrição espacial, também há a restrição temporal na análise dos dados obtidos. Com isso, normalmente é feita uma etapa de pré-equilibração via simulação clássica antes de iniciar-se o processo da AIMD, pois equilibrar desde o princípio por esse método seria inviável.

Utilizar AIMD para o cálculo de espectros vibracionais é uma alternativa interessante a cálculos estáticos de frequências vibracionais, que consideram uma molécula isolada. Esta última abordagem gera diferenças às vezes significativas entre o espectro calculado e o obtido em laboratório na fase condensada.

Já no método AIMD, mesmo que só uma representação limitada da fase condensada possa ser feita, devido ao seu alto custo computacional, os espectros obtidos são uma melhor representação do líquido que uma molécula isolada restrita a uma única conformação em um mínimo local da curva de energia potencial.⁶⁸⁻⁷³

Além disso, na AIMD vários confôrmeros estão acessíveis e os efeitos do meio são levados em consideração diminuindo efeitos de fronteira. Outras vantagens dessa metodologia são os efeitos de anarmonicidade já inclusos no cálculo, assim como efeitos de polarização.

3. Materiais e Métodos

3.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

O líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($[c_4c_1im][BF_4]$), foi obtido comercialmente da Solvionic e os líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazólio ($[c_6c_1im][BF_4]$) e tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio ($[c_8c_1im][BF_4]$) foram obtidos da Iolitec. Todos foram secos por 48h sob vácuo (10^{-5} mbar) antes de serem utilizados na cela de pressão. A estrutura dos íons constituintes destes líquidos iônicos encontram-se na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Estrutura dos cátions e ânions dos líquidos iônicos estudados.

Os espectros Raman foram obtidos em dois equipamentos Raman distintos. No equipamento Raman Renishaw inVia acoplado com um microscópio Leica e um detector CCD, utilizou-se uma lente de 20x com a radiação excitante em 632,8 nm (He-Ne laser, Renishaw 7N1753) ou 785 nm. O equipamento da Horiba Jobin-Yvon T64000 triplo monocromador, com detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido, foi utilizado na

configuração subtrativa e com linha de excitação 647,1 nm de um laser misto de Ar^+ e Kr^+ da marca Coherent Innova 70C com potência de 250 mW na saída do laser.

Para realizar medidas sob pressão foi utilizada uma cela de alta pressão (DAC, sigla em inglês para *Diamond Anvil Cell*), modelo Diacell® Bragg-XVue da EasyLab Technologies Ltda, UK. Essa cela consiste de dois diamantes fixos em uma placa inferior e o outro em uma placa superior, sendo usado um sistema de engrenagens para aplicar pressão, que faz com que os dois diamantes se aproximem. Para conter a amostra entre os dois diamantes encontra-se a gaxeta, que nada mais é que um disco de aço (diâmetro de 10 mm e espessura 250 μm) com um furo de diâmetro 200 μm no centro (ver esquema na Figura 3.2). Para realizar esse furo, que deve ser bem centralizado, utiliza-se uma furadeira Boehler microDriller da EasyLab. Nesse furo fica contida a amostra, e para determinar a pressão aplicada no sistema utilizou-se como padrão o desvio da banda de fluorescência do rubi ($0,365 \text{ nm/GPa}$ ou $7,7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$)⁷⁴, portanto, além da amostra, deve-se inserir no furo da gaxeta uma pequena esfera de rubi. A Figura 3.2 ilustra o deslocamento do dubleto de fluorescência do rubi com a aplicação de pressão ao sistema.

Para focar o feixe laser na amostra e posteriormente na esfera de rubi é necessário o uso de microscópio acoplado ao espectrômetro. Como no caso a amostra a ser medida é líquida, ela agirá como próprio meio de compressão. Se a amostra fosse sólida, além dela e do rubi seria necessário escolher um solvente ou meio apropriado que não dissolvesse a amostra e mantivesse o meio hidrostático.

Figura 3.2 –Superior: esquema da cela de alta pressão (DAC) mostrando dois diamantes nos suportes superior e inferior e entre eles corte da gaxeta com furo no centro, onde se introduz a amostra (figura retirada de <http://www.almax-easylab.com/TypeLaBoehlerAlmaxdesign02.aspx>). Inferior: Exemplo do desvio de frequência do dubleto de fluorescência do rubi com a pressão.

Para as medidas de espectro infravermelho utilizou-se um equipamento Alpha da Bruker, com o módulo de ATR (*Attenuated Total Reflectance*). O espectro foi obtido entre 400 e 4000 cm^{-1} com 2 cm^{-1} de resolução.

3.2 DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA E *AB INITIO*

As simulações por Dinâmica Molecular clássica (DM) do líquido iônico [c₄c₁im][BF₄] e [c₆c₁im][PF₆] foram feitas para um sistema contendo 500 cátions e 500 ânions em uma caixa cúbica utilizando o programa DL_POLY.⁷⁵ O campo de força utilizado foi proposto na literatura⁷⁶ para os íons descritos e leva em consideração interações de Lennard-Jones, interações de Coulomb e termos intramoleculares que incluem estiramento de ligações, deformação de ângulos e torção de ângulos diedros. O algoritmo de velocidade de Verlet foi utilizado para integrar numericamente as equações de movimento e o passo de tempo da simulação foi de 1 fs.

O processo de equilibração foi feito como ilustrado na Figura 3.3. A configuração inicial aleatória foi gerada via o programa PACKMOL⁷⁷ em um volume muito superior ao do líquido, e a etapa I de equilibração foi realizada com temperatura de 10 K e um ensemble NVT por 1 ns de tempo total. Nessas condições, a energia cinética é mínima, e a configuração aleatória gerada do sistema se reorienta livremente de acordo com a energia potencial, devido ao volume grande da caixa de simulação. Posteriormente, a etapa II de equilibração consiste em, ainda na temperatura de 10K, mudar para um ensemble NPT, a pressão ambiente, ocorrendo assim parte da contração do sistema. Na etapa III, ainda em um ensemble NPT, a temperatura é ajustada para 400K, e é baixada em passos de 2 ns total de simulação cada, até 298,15 K, passando por 350K e 320K, todas as etapas a pressão ambiente. O barostato e termostato de Berendsen foram usados para controle de pressão e temperatura, com tempo de acoplamento de 2 ps.

Ao término da equilibração, foram realizadas simulações de 1ns, em ensemble NPT para diferentes pressões com diferença de 0,3 GPa entre si, até a pressão máxima de 3,9 GPa, para avaliar a densidade obtida. Dois métodos distintos foram utilizados para aumentar a pressão do sistema. No primeiro, a configuração final da etapa de equilibração, a pressão

ambiente, foi utilizada como configuração inicial para cada nova pressão avaliada. No segundo, a caixa a pressão ambiente obtida da etapa de equilíbrio foi usada como *input* para o próximo passo de pressão (0,3 GPa), e a configuração final gerada foi usada como *input* para o passo seguinte (0,6 GPa), e assim sucessivamente.

No caso do líquido iônico $[c_4c_{1im}][BF_4]$ apenas o primeiro método foi aplicado, mas no caso do $[c_6c_{1im}][PF_6]$ as duas metodologias de elevação de pressão foram comparadas.

Figura 3.3 – Variação de algumas propriedades durante a etapa de equilíbrio da simulação por Dinâmica Molecular Clássica. Para mais detalhes das etapas I, II, e III, ver o texto.

As simulações de dinâmica molecular *ab initio* foram realizadas utilizando o módulo QUIKSTEP⁷⁸ do programa CP2K⁷⁹. As configurações iniciais foram obtidas de uma simulação clássica de dinâmica molecular, seguindo o mesmo procedimento da Figura 3.3, mas contendo apenas 32 pares iônicos, e posteriormente realizando um passo a mais em ensemble NPT para ajustar a pressão a 0,1 MPa, 1,0, 2,0 e 3,0 GPa. Para a simulação AIMD a teoria do funcional da densidade foi utilizada para tratar a estrutura eletrônica, com o funcional TPSS e correção de dispersão D3⁸⁰ de Grimme, com amortecimento de Becke-Johnson. A base duplo-zeta (MOLOPT-DZVP-SR-GTH)⁸¹ foi utilizada em todos os átomos com o pseudopotencial de Goedecker-Teter-Hutter (GTH)⁸²⁻⁸⁴ correspondente para os elétrons internos e um corte de 280 Ry para ondas planas foi utilizado. O passo na simulação foi de 0,5 fs e uma etapa de equilíbrio de 5 ps total foi realizada antes da etapa de produção, esta com tempo total de simulação de 20 ps. Um termostato de Nose Hoover⁸⁵⁻⁸⁷ foi utilizado para manter a temperatura de 350 K. Na etapa de equilíbrio a opção “*massive*” foi utilizada para o termostato.

Os cálculos dos espectros vibracionais foram realizados como implementado no programa TRAVIS,⁸⁸ a partir da função de autocorrelação no tempo do momento de dipolo e da polarizabilidade para os espectros infravermelho e Raman, respectivamente. Para determinar o momento de dipolo a partir da densidade eletrônica, foi utilizada a tesselação radical de Voronoi da densidade eletrônica,⁷³ de modo a obter o momento de dipolo molecular, como soma das celas de Voronoi atômicas.

A tesselação de Voronoi consiste em, dado o espaço com um conjunto de pontos, $p_1, p_2, \dots, p_n$, dividi-lo em células de Voronoi.⁷³ A célula de Voronoi, C_i , define o espaço em que qualquer ponto tem menor distância para p_i do que para qualquer outro ponto p_j .

$$C_i = \{x \in \mathbb{R} \mid (x - p_i)^2 \leq (x - p_j)^2 \ \forall j \neq i\}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n. \quad 3.1$$

Já a tesselação radical de Voronoi envolve um parâmetro a mais. Para cada ponto p_i , está associado um raio r_i , e para definir as células, C_i^r ,

$$C_i^r = \{x \in \mathbb{R}^3 \mid (x - p_i)^2 - r_i^2 \leq (x - p_j)^2 - r_j^2 \ \forall j \neq i\}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n. \quad 3.2$$

Dessa forma, cada núcleo atômico é tratado como um ponto no espaço, e cada elemento possui um raio r_i . Neste caso foram utilizados os raios de van der Waals, para cada elemento. A partir das células radicais de Voronoi para cada átomo, por simples soma, obtém-se a célula para uma molécula, e com isso calcula-se a carga,⁷³

$$q_i = \int_{C_i^r} \rho(r) dr \quad 3.3$$

e o momento de dipolo molecular,

$$\mu_i = \int_{C_i^r} r \rho(r) dr. \quad 3.4$$

A Figura 3.4 no painel da esquerda mostra um exemplo de tesselação de Voronoi num espaço bidimensional, e o painel a direita mostra a aplicação da tesselação radical de Voronoi ao fenol, também mostrando apenas uma projeção bidimensional desta. Os átomos são representados por pontos, os raios de van der Waals para cada elemento são mostrados por círculos tracejados, a densidade eletrônica é mostrada por uma isolinha preta, as celas atômicas são representadas por linhas cinza, e as celas moleculares por linhas pretas grossas.⁷³

Figura 3.4 – Painel da esquerda – Tesselação de Voronoi de um espaço bidimensional, dado os pontos em vermelho. Painel da direita – Tesselação radical de Voronoi do fenol, considerando apenas um espaço bidimensional. Os pontos sinalizam os núcleos, as linhas tracejadas indicam o raio associado a cada núcleo, e a linha preta a isolinha da densidade eletrônica. As linhas cinza indicam as células atômicas de Voronoi, e as linha pretas grossas, as células moleculares (Figura adaptada da referência 73).

O momento de dipolo foi calculado a cada 8 passos de simulação, portanto a cada 4 fs, e a trajetória do momento de dipolo assim gerada, ao sofrer a transformada de Fourier, deu origem ao espectro infravermelho correspondente segundo a equação

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{N_A}{12\varepsilon_0 c k_B T} \int \langle \dot{\mu}(\tau) \dot{\mu}(t + \tau) \rangle e^{-2\pi i c \tilde{\nu} t} dt. \quad 3.5$$

Para o cálculo do espectro Raman, foi utilizada a trajetória do momento de dipolo gerada na obtenção do espectro infravermelho. Para cada passo foi aplicado o campo de $5,0 \cdot 10^4 \text{ V m}^{-1}$, e calculada a estrutura eletrônica correspondente. O momento de dipolo com o campo foi calculado, novamente utilizando a tesselação radical de Voronoi, como descrito anteriormente. A diferença numérica entre o momento de dipolo com campo e o momento de dipolo original foi utilizada para obter o momento de dipolo induzido, e consequentemente, a polarizabilidade. A transformada de Fourier da polarizabilidade assim obtida originou os espectros Raman, segundo a equação

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{h}{8\epsilon_0^2 k_B T} \frac{(\tilde{\nu}_{in} - \tilde{\nu})^4}{\tilde{\nu} \left(1 - \exp\left(\frac{hc\tilde{\nu}}{k_B T}\right) \right)} \times \int \left(\langle \dot{\alpha}_{xx}(\tau) \dot{\alpha}_{xx}(t+\tau) \rangle + \langle \dot{\alpha}_{xy}(\tau) \dot{\alpha}_{xy}(t+\tau) \rangle \right) e^{-2\pi i c \tilde{\nu} t} dt \quad 3.6$$

Na maioria dos casos, os espectros Raman foram obtidos apenas com uma direção de aplicação do campo, +x, mas em casos de exceção, quando as componentes da polarizabilidade foram obtidas para as três direções do campo, tal fato é ressaltado no texto, e a média entre as três componentes é realizada como implementada no programa TRAVIS.

3.3 CÁLCULOS ESTÁTICOS *AB INITIO*

Para os testes de funcionais a serem utilizados nas simulações *ab initio*, foram realizados cálculos estáticos de química quântica utilizando o programa ORCA 3.0.⁸⁹ O levantamento da curva potencial de interação entre ânion e cátion para um par iônico do líquido iônico [c₄c₁im][BF₄] foi realizado otimizando-se a estrutura no nível B3LYP/Def2-TZVPP, e então utilizando seis funcionais diferentes para calcular a energia de interação com a aproximação e distanciamento do par iônico.

Os funcionais testados foram, dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA), PBE,^{90,91} revPBE^{90,92} e BLYP,^{93,94} dentre os funcionais híbridos B3LYP^{95,96} e PBE0,⁹⁷ e o meta-GGA, TPSS⁹⁸. Para todos os casos, a base utilizada foi def2-TZVPP,^{99,100} e as correções de dispersão D3 de Grimme⁸⁰ foram utilizadas com duas formas de amortecimento para cada funcional, o amortecimento de Becke Johnson e o amortecimento Zero, pois o comportamento destes difere bastante na região de distâncias curtas, foco das simulações em alta pressão.¹⁰¹

Na região de maior distância foram obtidos pontos em +0,2, 0,4 ,0,6 ,1,6 ,2,6 ,4,6 e 6,6 Å em relação à distância de equilíbrio. Na região de menores distâncias, foram obtidos 10

pontos com incremento de -0,1 Å entre si. Para cada nova distância, a geometria dos íons não foi reotimizada, somente mudou-se a distância entre eles, utilizando a direção definida entre o carbono 2 do anel imidazólico e o átomo de boro no ânion.

A energia de interação, E_{int}^{AB} , foi então calculada como a diferença entre a energia do par iônico a uma dada distância, $E^{AB}(r)$, e a soma da energia de cada um dos íons isolados, na mesma geometria do complexo, $E^A + E^B$, (Equação 3.7).

$$E_{\text{int}}^{AB}(r) = E^{AB}(r) - (E^A + E^B) \quad 3.7$$

Todos os resultados foram também corrigidos para o erro de superposição do conjunto de base (BSSE), pelo método do contrapeso (CP)¹⁰².

Para comparar a performance dos diferentes funcionais testados, foi utilizado como método de referência DLPNO-CCSD(T) (do inglês *Domain Local Pair Natural Orbital Coupled Cluster Method with Single, Double, and perturbative Triple excitations*), cujos detalhes e especificidades não serão tratados aqui, e podem ser encontrados na literatura¹⁰³. Os resultados foram extrapolados para o conjunto de base completa (CBS), utilizando as configurações de “NormalPNO” como descrito na referência 103, e as bases def2-TZVPP e def2-QZVPP, seguindo as Equações 3.8 - 3.10

$$E_{SCF}^{CBS}(X, Y) = \frac{E_{SCF}(Y)e^{-\alpha\sqrt{X}} - E_{SCF}(X)e^{-\alpha\sqrt{Y}}}{e^{-\alpha\sqrt{X}} - e^{-\alpha\sqrt{Y}}} \quad 3.8$$

$$E_{corr}^{CBS}(X, Y) = \frac{X^\beta E_{CORR}(X) - Y^\beta E_{CORR}(Y)}{X^\beta - Y^\beta} \quad 3.9$$

$$E_{NormalPNO}^{CBS} = E_{SCF}^{CBS} + E_{Corr}^{CBS} \quad 3.10$$

onde $X=3$ e $Y=4$, e $\alpha=7,88$ e $\beta=2,97$. Todas as energias calculadas pelo método de referência também foram corrigidas pelo método de contrapeso.

Para finalizar, um cálculo usando os parâmetros “TightPNO” foi realizado com a base def2-TZVPP para corrigir a energia final, segundo a Equação 3.11.

$$E_{Final} = E_{NormalPNO}^{CBS} + [E_{TightPNO}^{TZVPP} - E_{NormalPNO}^{TZVPP}] \quad 3.11$$

Os cálculos *ab initio* estáticos de frequência vibracional, quando utilizados, tem sua descrição feita ao longo do texto, mas também foram realizados com o pacote computacional ORCA 3.0.

4. Dinâmica Molecular de líquidos iônicos em alta pressão: uma comparação com Equações de Estado empíricas.

4.1 EQUAÇÕES DE ESTADO EMPÍRICAS

As equações de estado de líquidos iônicos são propostas com base em uma grande quantidade de dados experimentais em uma faixa tipicamente de pressão e temperatura que compreende 0.1 – 50 MPa e 270 - 400 K. A partir dos diversos dados levantados, diferentes grupos propuseram Equações de Estado para líquidos iônicos, baseadas na Equação de Tait, mas com abordagens diferentes. Em alguns casos de líquidos mais comumente utilizados, como o [c₄c₁im][BF₄], pode-se encontrar dados numa faixa maior de estados termodinâmicos (até 200 MPa)¹⁰⁴, o que motivou o estudo desse sistema.

O modelo de Gardas *et al.*¹⁰⁵ permite obter a dependência da densidade de um líquido iônico com a pressão seguindo a relação

$$\rho(T,P) = \rho^* - A(T) \ln \left(\frac{B(T)+0,1}{B(T)+P} \right) \quad 4.1$$

que considera o valor experimental de uma densidade de referência em uma dada temperatura T e a 0,1 MPa, ρ^* , e faz uso dos parâmetros A e B que dependem da temperatura e do sistema estudado. Portanto a equação 4.1 permite obter a dependência de um sistema com a pressão a uma dada temperatura e para determinar uma nova isoterma, é preciso saber o valor da densidade de referência, ρ^* , nessa nova temperatura, além de determinar os novos parâmetros A e B . Por exemplo, não está presente na tabela 4 da referência 105 os valores para o [c₄c₁im][BF₄] a 298,15K, mas há apenas dados para 293,15 e 303,15K, e os valores de

A e B para cada temperatura não seguem uma tendência que torne possível obter por simples extrapolação, por exemplo, os valores desses parâmetros para a temperatura desejada (Figura 4.1).

Figura 4.1 - Dependência dos parâmetros A e B da equação do modelo de Gardas (4.1) com a temperatura para três líquidos iônicos distintos.

É possível notar da Figura 4.1 que a tendência dos valores de A e B com a temperatura não é comum aos três líquidos iônicos, seguindo um comportamento aleatório e sem forma funcional definida com T . No entanto, para um mesmo sistema, fica claro que A e B estão correlacionados, embora não haja nenhuma explicação para tal comportamento dada no trabalho original.

Para obter os parâmetros A e B do $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ a 298,15 K foi feito o ajuste dos valores experimentais até 200 MPa ao modelo de Gardas (Equação 4.1) e obteve-se $A = 129,00 \text{ kg m}^{-3}$ e $B = 255,67 \text{ MPa}$. Nota-se que estes valores são muito diferentes que os obtidos por Gardas para as diferentes temperaturas desse mesmo sistema (Figura 4.1), sendo aproximadamente o triplo destes. A Tabela 4.1 mostra os diferentes valores de A e B para o $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ em 293,15 e 303,15 K, obtidos da literatura, e os valores para 298,15 K se fosse

considerada uma simples média entre os valores das temperaturas supracitadas, em comparação com os valores obtidos pelo ajuste.

Tabela 4.1- Parâmetros da referência 105 utilizados no modelo de Gardas (Equação 4.1) para cálculo de densidade do líquido iônico [c₄c₁im][BF₄].

Gardas (Equação 4.1)					
293,15 K			303,15 K		
$\rho^* / \text{kg m}^{-3}$	$A(T)_3 / \text{kg m}^{-3}$	$B(T) / \text{MPa}$	$\rho^* / \text{kg m}^{-3}$	$A(T)_3 / \text{kg m}^{-3}$	$B(T) / \text{MPa}$
1206,9	40,43	85,94	1198,6	41,76	86,87
298,15 K					
Média			Ajuste		
$\rho^* / \text{kg m}^{-3}$	$A(T)_3 / \text{kg m}^{-3}$	$B(T) / \text{MPa}$	$\rho^* / \text{kg m}^{-3}$	$A(T)_3 / \text{kg m}^{-3}$	$B(T) / \text{MPa}$
1201,45	41,10	86,41	1201,45	129,00	255,67

A grande diferença para os valores obtidos por essas duas abordagens é devida ao intervalo de pressão dos pontos experimentais utilizados para realizar o ajuste da Equação 4.1. No trabalho original, foram usados dados em uma faixa de pressão muito inferior (até 10 MPa) à considerada no ajuste aqui realizado (até 200 MPa). A Figura 4.2 mostra os dados experimentais^{104,106–111} de densidade para o [c₄c₁im][BF₄] em função da pressão a 298,15 K e as isothermas obtidas pelo modelo de Gardas, a 293,15K e 303,15 K, assim como as isothermas a 298,15 K obtidas dos dois modos discutidos. Pode-se notar a enorme melhora da curva em que foi feito o ajuste dos parâmetros em relação a simples média dos parâmetros obtidos por Gardas.

É essencial, portanto, obter uma base de dados com uma faixa de pressão extensa para propor as Equações de Estado desses sistemas, pois para uma faixa limitada e baixa de pressões, o ajuste realizado não é capaz de capturar o comportamento da curva quando extrapolada para regiões mais altas de pressão.

Fica clara a pouca praticidade do modelo de Gardas para prever densidades de novos líquido iônicos ou até mesmo simplesmente prever a densidade de um sistema estudado a uma

nova temperatura, já que os parâmetros A , B e ρ^* devem ser obtidos para cada novo sistema, e a cada nova temperatura de interesse.

Figura 4.2 – Comparação entre dados experimentais a 298,15 K e a Equação de Estado de Gardas (4.1), considerando isotermas de 293,15 e 303,15 K presentes na literatura e dois modelos distintos para a isoterma a 298,15 K; média entre os valores dos parâmetros A e B das temperaturas 293,15 e 303,15 K, ou ajuste dos dados até 200 MPa para a Equação 4.1.

Um outro modelo proposto na literatura é o de Klomfar *et al*¹⁰⁹ que possui forma funcional

$$\rho(T, P) = \frac{\rho(T, P_{ref})}{1 - b_3 \ln \left(\frac{B(T) + P / P_{ref}}{B(T) + 1} \right)} \quad 4.2$$

onde,

$$\rho(T, P_{ref}) = \frac{a_0}{1 + \sum_{i=1}^3 a_i \tau^i} \quad 4.3$$

e

$$B(T) = \sum_{i=0}^2 b_i \tau^i \quad 4.4$$

para $\tau = T/100K$. Assim, embora os parâmetros ajustáveis sejam específicos para cada sistema, a Equação 4.2 permite obter a dependência com a temperatura de forma bem mais fácil que no modelo de Gardas, pois $\rho(T, P_{ref})$ e $B(T)$ têm forma funcional bem definida, bastando determinar os parâmetros a_i e b_i ($i = 0, 1, 2, 3$) para um sistema e então qualquer ponto $\rho(T, P)$ pode ser diretamente determinado. A Tabela 4.2 apresenta os valores dos parâmetros utilizados na Equação 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros da referência 109 utilizados no modelo de Klomfar (Equação 4.2) para cálculo de densidade do líquido iônico [c4cim][BF₄].

Klomfar (Equação 4.2)		
i	a_i	b_i
0	1503,2	5567
1	$1,0742 \cdot 10^{-1}$	1263
2	$1,1784 \cdot 10^{-2}$	85,55
3	$1,3610 \cdot 10^{-3}$	$9,55 \cdot 10^{-2}$

Outros tipos de equações propostas na literatura são baseadas em modelos como os de método de contribuição de grupos (GCM, do inglês *Group Contribution Model*) que permitem calcular a densidade de diversos sistemas em diferentes estados termodinâmicos e possuem até poder preditivo para novos líquidos iônicos que ainda não foram sintetizados. Esse fato se deve porque o volume molar total é a soma do volume molar de cada parte estrutural que forma o sistema. Com isso, para um novo líquido iônico, bastaria fazer uso dos dados de volume molar já obtidos de outros sistemas com parte da estrutura igual ao do sistema de interesse.

O modelo de Jacquemin *et al.*^{112,113} é dado por,

$$V_{m,\alpha}(\delta T, P) = \frac{V_{m,\alpha}(\delta T, P_{ref})}{1 - G \ln \left(\frac{H(\delta T) + P}{H(\delta T) + P_{ref}} \right)} \quad 4.5$$

em que $V_{m,\alpha}(\delta T, P)$ representa o volume molar de um cátion ou ânion α em uma pressão P , e temperatura T , em que $\delta T = T - T_{ref}$. Tipicamente, as condições de referência são 1,0 bar e 298,15 K.

O termo no numerador da Equação 4.5 indica a dependência do volume molar com a temperatura, mantendo-se a pressão fixa, e envolve polinômio em segunda ordem de δT . No caso do ânion,

$$V_{m,anion}(\delta T, P_{ref}) = \sum_{i=0}^2 (D_i \cdot \delta T^i) \quad 4.6$$

sendo os parâmetros D_i característicos de cada íon. No caso do cátion, há a contribuição do anel imidazólico, com parâmetros próprios e a isso se soma quatro parcelas referentes aos grupos CH_2 da cadeia lateral, ou seja;

$$V_{m,cation}(\delta T, P_{ref}) = \sum_{i=0}^2 (E_i \cdot \delta T^i) + 4 \cdot \sum_{i=0}^2 (F_i \cdot \delta T^i) \quad 4.7$$

Os termos no denominador na Equação 4.5 levam à correção devido à variação de pressão. O termo G é específico para cada íon e o parâmetro $H(\delta T)$ é um polinômio de segunda ordem de δT ,

$$H(\delta T) = \sum_{i=0}^2 (H_i \cdot \delta T^i) \quad 4.8$$

Todos os parâmetros utilizados no modelo de Jacquemin para o líquido iônico [c4c1im][BF₄] encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros da referência 113 utilizados no modelo de Jacquemin (Equação 4.5) para cálculo de densidade do líquido iônico [c₄c₁im][BF₄].

Jacquemin (Equação 4.5)
D_0	$10^3 \cdot D_1$	$10^6 \cdot D_2$	H_0	$10^2 \cdot H_1$	$10^4 \cdot H_2$	$10^2 \cdot G$
	cm ³ mol ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹ K ⁻²	MPa	MPa · K ⁻¹	MPa · K ⁻²	
[BF₄]⁻	53,656	+24,0	+29,68	+255,2	+355,8	+25,41	-7,148
E_0	$10^2 \cdot E_1$	$10^4 \cdot E_2$	H_0	H_1	$10^2 \cdot H_2$	$10^2 \cdot G$
	cm ³ mol ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹ K ⁻²	MPa	MPa · K ⁻¹	MPa · K ⁻²	
[Comim]⁺	66,509	+1,249	+5,529	+314,5	+2,558	-2,099	-4,628
	F_0	$10^2 \cdot F_1$	$10^6 \cdot F_2$	H_0	$10^1 \cdot H_1$	$10^3 \cdot H_2$	$10^1 \cdot G$
-CH₂-	cm ³ mol ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹ K ⁻²	MPa	MPa · K ⁻¹	MPa · K ⁻²	
	16,967	+1,399	-1,946	+89,61	-5,108	+2,33	-1,503

Essa abordagem, portanto, é bem mais abrangente pois permite calcular a densidade em função da temperatura e pressão do sistema [c₄c₁im][BF₄] e de qualquer outro sistema cuja estrutura tenha sido parametrizada. Ou seja, na mesma família do [c₄c₁im][BF₄] seria possível obter também diretamente e com os mesmos parâmetros da Tabela 4.3, as densidades para [c₂c₁im][BF₄], [c₆c₁im][BF₄], etc. No trabalho original, diversos são os ânions e cátions que foram parametrizados para esse modelo e as opções de combinação entre todos eles torna possível obter até previsões volumétricas de sistema que não foram sintetizados ainda.

Outra abordagem dentro do modelo GCM é a equação de estado proposta por Paduszynski e Domanska,¹¹⁴

$$\rho(T, P) = \frac{\rho(T, P_{ref})}{1 - C \ln[1 + (P - P_{ref})B(T)]}, \quad 4.9$$

com

$$B(T) = \frac{1}{b_0} [1 + b_1(T - T_{ref})], \quad 4.10$$

e a dependência da densidade com a temperatura, na pressão de referência é,

$$\rho(T, P_{ref}) = \frac{\rho(T_{ref}, P_{ref})}{1 + a_0(T - T_{ref})}. \quad 4.11$$

Essa última equação é proposta com uma enorme base de dados para diferentes líquidos iônicos, e os parâmetros ajustáveis, $a_0 = 6,44 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 195 \text{ MPa}$, $b_1 = 4,97 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ e $C = 0,081$ são iguais para *qualquer* líquido iônico. O que muda de um sistema para o outro é o valor de $\rho(T_{ref}, P_{ref})$ (Neste caso $1201,45 \text{ kg m}^{-3}$). Ou seja, para obter a dependência da densidade com a pressão basta saber o valor de densidade no valor de referência, normalmente $298,15 \text{ K}$ e $0,1 \text{ MPa}$, dado este que é facilmente encontrado para qualquer sistema.

Portanto, a partir do modelo de Domanska, é possível obter a dependência com temperatura e pressão para qualquer sistema, bastando um único dado para isso. Essa abordagem é ainda mais geral que a de Jacquemin pois os parâmetros envolvidos na Equação 4.9 são universais.

Além das equações já apresentadas, foram incluídas na análise as equações de Carnahan Starling van der Waals (CSvdW) mono ou bimolecular, que são equações de estado de esferas duras adicionadas de um termo atrativo (uma perturbação). Essas equações não são específicas de líquidos iônicos, e terão uma aplicação essencial no capítulo 5 para a análise do desvio de frequência com a pressão.

A relação entre o fator de compressão Z_{CSvdW} , e a densidade do líquido na equação de Carnahan-Starling-van der Waals (CSvdW) monomolecular é dada por^{115,116}

$$Z_{CSvdW} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{4\tau}{T} \eta \quad 4.12$$

em que η é o fator de empacotamento,

$$\eta = \frac{\rho_n \pi}{6} \sigma_s^3 \quad 4.13$$

onde ρ_n é a densidade numérica (ou seja, número de partículas por elemento de volume), e σ_s é o diâmetro de esfera dura do sistema. O primeiro termo da equação 4.12 é referente à parte repulsiva do potencial enquanto o segundo termo, negativo, implica a parte atrativa do potencial, em que é ajustado o parâmetro empírico τ .

Para obter σ_s (Figura 4.3), foi feito o ajuste dos dados de densidade empíricos¹¹⁷ para três líquidos iônicos estudados (portanto na faixa de MPa) e da mesma família, [c₄c₁im]BF₄, [c₆c₁im]BF₄ e [c₈c₁im]BF₄. É importante notar que o ajuste à equação 4.12 fornece um único valor de σ_s e, portanto, o sistema é tratado como um líquido composto por apenas um tipo de molécula, e assim cátions e ânions não são diferenciados e o valor obtido reflete uma média entre o tamanho dos dois íons que compõe o sistema.

Figura 4.3 - Ajuste dos dados de densidade para três líquidos iônicos [cnclim][BF₄] (n = 4, 6, 8) ao modelo de Carnahan Starling van der Waals (Equação 15). Os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 4.4.

Dentro dos diversos modelos de esferas duras, apresentamos aqui também o modelo de Carnahan-Starling-van der Waals bimolecular, para o caso de mistura binária de fração molar 0,5 de duas esferas duras de diâmetros σ_1 e σ_2 .⁵⁷

$$Z_{CSvdW} = \frac{\eta_0(1 - \eta_3)^2 + 3\eta_1\eta_2(1 - \eta_3) + \eta_2^3(3 - \eta_3)}{\eta_0(1 - \eta_3)^3} - \frac{4\tau}{T}\eta_3 \quad 4.14$$

$$\eta_k = \frac{\rho\pi}{6} \left(\frac{\sigma_1^k + \sigma_2^k}{2} \right) \quad 4.15$$

Figura 4.4 - Ajuste dos dados de densidade para três líquidos iônicos $[cnc1im][BF_4]$ ($n = 4, 6, 8$), ao modelo de Carnahan Starling van der Waals (Equação 17). Os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 4.4.

O ajuste para os três líquidos iônicos $[cnc1im][BF_4]$, $n = 4, 6$ e 8 , foi feito simultaneamente (Figura 4.4) com a condição de que o valor de diâmetro σ_2 fosse igual para os três líquidos iônicos, pois seria o diâmetro relativo ao mesmo ânion, tetrafluoroborato. Tal abordagem é necessária pois com a equação 4.14, há três parâmetros ajustáveis e vários conjuntos de valores possíveis podem ser obtidos. Com o ajuste dos três sistemas simultaneamente e a restrição imposta, os parâmetros obtidos convergem para valores mais realistas fisicamente.

Os valores dos parâmetros σ_s , e τ obtidos pela equação 4.12 e σ_1 , σ_2 , e τ pela equação 4.14 encontram-se listados na Tabela 4.4, juntamente com os mesmos parâmetros obtidos para outros líquidos iônicos para comparação. É possível notar que os valores obtidos tanto para a Equação 4.12 quanto 4.14 são compatíveis quando comparados dentro de uma

sequência com mesmo ânion (por exemplo σ_z aumenta de 5,77 para 6,11 e 6,42 Å na sequência dos líquidos iônicos aqui estudados, ou no caso da Equação 4.14, σ_1 aumenta de 7,01 para 7,49 e 7,92 Å com o aumento da cadeia alquil do cátion, mantendo o mesmo ânion $[\text{BF}_4]^-$). No caso do cátion se manter fixo, é possível notar que o valor de σ_z aumenta conforme o ânion aumenta (por exemplo na sequência 5,77, 6,00 e 6,70 Å com os ânions $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, com o cátion $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}]^+$). O mesmo comportamento é observado nos parâmetros da Eq 4.14, em que o valor de σ_1 permanece praticamente o mesmo, enquanto o valor de σ_z aumenta na sequência de tamanho do ânion, como seria esperado).

O parâmetro τ que representa a parte atrativa, portanto a perturbação à Equação de estado de esferas duras, também apresenta um certo padrão nos líquidos iônicos analisados. Ele normalmente cresce dentro de uma série de mesmo ânion com o aumento da cadeia alquil no cátion imidazólio. Já ao comparar diferentes famílias de cátion com o mesmo ânion, embora altere timidamente de $[\text{c}_4\text{c}_1\text{Pyrrol}][\text{Tf}_2\text{N}]$ para o $[\text{c}_4\text{c}_1\text{c}_1\text{c}_1\text{N}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (5530 e 5745 K), é possível notar a diferença bem mais brusca ao metilar a posição 2 do anel imidazólio (4730 e 2650 K) entre $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{c}_4\text{c}_1\text{c}_1\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$. É bem conhecido que o hidrogênio na posição 2 do anel imidazólico possui fortes interações com o ânion, inclusive estabelecendo ligações de hidrogênio^{118,119}, portanto a diminuição do parâmetro τ reflete essa queda nas interações atrativas no líquido.

Tabela 4.4 - Parâmetros obtidos no ajuste de diversos líquidos iônicos com as Equações 4.12 e 4.14.

Eq. 4.12		[c ₄ c ₁ im][BF ₄]	[c ₆ c ₁ im][BF ₄]	[c ₈ c ₁ im][BF ₄]
	$\sigma_s / \text{\AA}$	5,77	6,11	6,42
	τ / K	4588	4754	4930
		[c ₄ c ₁ im][PF ₆]	[c ₆ c ₁ im][PF ₆]	[c ₈ c ₁ im][PF ₆]
	$\sigma_s / \text{\AA}$	6.00	6.28	6.63
	τ / K	4882	4725	5250
		[c ₄ c ₁ im][Tf ₂ N]	[c ₆ c ₁ im][Tf ₂ N]	
	$\sigma_s / \text{\AA}$	6.70	6.99	
	τ / K	4730	5190	
		[c ₄ c ₁ im][TfO]		
Eq. 4.14	$\sigma_s / \text{\AA}$	6.06		
	τ / K	3940		
		[c ₄ c ₁ Pyrrol][Tf ₂ N]	[c ₄ c ₁ c ₁ c ₁ N][Tf ₂ N]	[c ₄ c ₁ c ₁ im][Tf ₂ N]
	$\sigma_s / \text{\AA}$	6.84	6.715	6.48
	τ / K	5530	5745	2650
		[c ₄ c ₁ im][BF ₄]	[c ₆ c ₁ im][BF ₄]	[c ₈ c ₁ im][BF ₄]
	$\sigma_l / \text{\AA}$	7,01	7,49	7,92
	$\sigma_2 / \text{\AA}$	3,63	3,63	3,63
	τ / K	4230	4330	4444
		[c ₄ c ₁ im][PF ₆]	[c ₆ c ₁ im][PF ₆]	[c ₈ c ₁ im][PF ₆]
Eq. 4.14	$\sigma_l / \text{\AA}$	7.05	7.49	7.96
	$\sigma_2 / \text{\AA}$	4.42	4.42	4.42
	τ / K	4600	4610	4745
		[c ₄ c ₁ im][Tf ₂ N]	[c ₆ c ₁ im][Tf ₂ N]	
	$\sigma_l / \text{\AA}$	7.05	7.56	
	$\sigma_2 / \text{\AA}$	6.315	6.315	
	τ / K	4790	5120	
		[c ₄ c ₁ im][TfO]		
	$\sigma_l / \text{\AA}$	7.05		
	$\sigma_2 / \text{\AA}$	4.6		
	τ / K	3850		
		[c ₄ c ₁ Pyrrol][Tf ₂ N]	[c ₄ c ₁ c ₁ c ₁ N][Tf ₂ N]	[c ₄ c ₁ c ₁ im][Tf ₂ N]
	$\sigma_l / \text{\AA}$	7.30	7.07	6.65
	$\sigma_2 / \text{\AA}$	6.315	6.315	6.315
	τ / K	5495	5680	2700

A Figura 4.5 apresenta os valores experimentais de densidade com a pressão obtidos por diversos grupos a 298,15 K para o líquido iônico [c₄c₁im][BF₄] e a comparação com as diferentes Equações de Estado apresentadas. É possível notar que mesmo nesta faixa inicial de pressão o comportamento das equações de Jacquemin difere mais fortemente dos dados

experimentais. O modelo de Gardas, com o ajuste aqui realizado (utilizando os dados até 200 MPa) apresenta ótima concordância com os dados experimentais, assim como a EoS de Domanska e as duas EoS de CSvdW. O modelo de Klomfar apresenta um comportamento intermediário entre o modelo de Jacquemin e os modelos de Domanska e Gardas.

Figura 4.5 – Comparação de diferentes Equações de Estado propostas na literatura com os dados experimentais de densidade do líquido iônico $[c_4c_1im][BF_4]$ a $298,15\text{ K}$.

As mudanças espectrais observadas pela aplicação de pressão no sistema ocorrem na região de GPa, portanto é importante determinar a extrapolação de tais equações de estado

nessa faixa bem mais elevada de pressão, onde o comportamento entre elas se torna ainda mais distinto e não há dados experimentais para comparação. Para validar o comportamento das diferentes equações de Estado na região de GPa, portanto, foi feita inicialmente a comparação com os dados de densidade obtidos por dinâmica molecular de líquidos iônicos sob pressão.

4.2 DINÂMICA MOLECULAR

Os detalhes da simulação foram descritos na Seção 3.2. A Figura 4.6 mostra o valor de densidade para simulações feitas em diferentes pressões em função do tempo de simulação. Como pode ser visto, o valor de densidade atinge um valor constante para todas as pressões com o tempo total de simulação de 1 ns. Com isso, temos que o tempo de simulação foi o suficiente para que a densidade encontre-se em equilíbrio e não haja flutuações muito grandes em seu valor.

Figura 4.6 - Valor da densidade para simulações por Dinâmica Molecular realizadas em diferentes pressões em função do tempo de simulação.

Os valores de densidade calculados por Dinâmica Molecular na faixa de até 200 MPa concordam com os valores de densidade empíricos com um erro máximo obtido de 3,0%, o que esta dentro da faixa de erro esperada para o método (símbolos vermelhos no gráfico da Figura 4.7). É importante ressaltar que para essa faixa de pressão, os valores de densidade da simulação foram inferiores aos experimentais, portanto o método subestima de forma recorrente a densidade do sistema, utilizando a metodologia aqui aplicada.

O valor de densidade a pressão ambiente e temperatura 298,15 K obtido por simulação foi normalizado para coincidir com a densidade a 0,1 MPa experimental, e todos os demais valores da simulação foram reescalados por esse fator (símbolos pretos no gráfico da Figura 4.7). Após esse ajuste, os dados de menor pressão tem concordância melhor com os dados experimentais, mas para maiores pressões é possível notar que os dados da simulação continuam subestimados, o que indica que o erro aumenta com a pressão, de modo que este ajuste não é capaz de corrigir completamente os valores de densidade para pressões mais elevadas. Tal fato é provavelmente um efeito do campo de força da simulação não ser parametrizado para a região de altas pressões, o que implica no erro observado.

Figura 4.7 – Comparação entre os dados de dinâmica molecular, as equações de estado para líquidos iônicos e os dados empíricos de densidade até 200 Mpa para o líquido iônico [c4cim][BF4].

A comparação entre as equações de estado apresentadas na seção anterior e os resultados obtidos por dinâmica molecular até 4,0 GPa encontram-se na Figura 4.8. É possível notar como as diferentes equações de estado fornecem extrapolações ainda mais distintas na região de GPa, sendo que o modelo de Gardas claramente destoa mais fortemente dos demais, quando se utiliza os dados do trabalho original para os parâmetros A e B . Já o modelo de

Klomfar, apresentava uma concordância razoável na faixa menor de pressões (Figura 4.7), mas quando extrapolado este também destoa fortemente dos demais, mas para valores maiores de densidade. O modelo de Jacquemin, que superestimava na região de até 200 MPa os valores de densidade, ao ser extrapolado revela um comportamento distinto e aproxima-se na região de GPa aos dados de Dinâmica Molecular e ao comportamento de outras EoS.

Figura 4.8 - Equações empíricas extrapoladas para a região de GPa e os dados da dinâmica molecular para o líquido iônico [c4cim][BF₄].

Além do valor absoluto das densidades para cada equação, as formas que cada uma delas fornece também diferem entre si. Dentre as possibilidades aqui apresentadas, os dados da simulação apresentam uma curva semelhante à Equação 4.9, o modelo de Domanska, embora os valores da simulação estejam subestimados em relação à equação de estado para toda a faixa de pressão estudada. Já os modelos de Jacquemin e CSvdW diferem mais em formato quando comparadas com os dados computacionais. Em uma faixa de pressão mais baixa a simulação fornece valores menores de densidades, há um ponto de cruzamento e então a simulação passa a superestimar a densidade em relação a estas EoS. O modelo de Gardas, com os parâmetros A e B reajustados, fornece um comportamento similar à Equação de

Domanska, mas claramente as curvas de Gardas e dos dados computacionais também irão se cruzar em uma pressão pouco superior a 4,0 GPa.

Considerando que o campo de força utilizado não foi parametrizado para essa região de pressão e, como mostra a Figura 4.7, para pressões mais altas o erro entre a densidade real do sistema e a simulação aumentam, sendo que o dado computacional é inferior ao real, pode-se supor que o modelo de Domanska seria o mais próximo da previsão dada pela simulação, pois para pressões mais altas a curva da equação 4.9 mantém o formato dos dados de dinâmica molecular, e sempre com valores acima destes, o que seria compensado por esse erro resultante do campo de força utilizado na simulação. Se utilizarmos então a dinâmica molecular para validar qual equação de estado estaria correta, o modelo de Paduszynski e Domanska seria o descrito como preferencial.

Para comparação, o mesmo estudo foi feito para o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio. O modelo de Klomfar não apresentava os dados para esse sistema e, portanto, não constam na Figura 4.9. Todos os parâmetros utilizados para esse novo sistema encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados nas Equações de Estado para o líquido iônico [c₆c₁im][PF₆]. Para o modelo de Jacquemin, os dados relativos ao cátion não foram repetidos aqui, pois são os mesmos da Tabela 4.3.

Gardas (Equação 4.1)							
293,15 K				303,15 K			
$\rho^* / \text{kg m}^{-3}$	$A(T) / \text{kg m}^{-3}$	$B(T) / \text{MPa}$		$\rho^* / \text{kg m}^{-3}$	$A(T) / \text{kg m}^{-3}$	$B(T) / \text{MPa}$	
1299,8	61,71	115,45		1290,6	38,93	69,68	
Jacquemin (Equação 4.5)
D_0	$10^3 \cdot D_1$	$10^6 \cdot D_2$	H_0	$10^2 \cdot H_1$	$10^4 \cdot H_2$	
	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$	MPa	$\text{MPa} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{MPa} \cdot \text{K}^{-2}$	$10^2 \cdot G$
[PF₆]⁻	73,71	+45,42	-58,03	+179,7	+258,38	-32,34	-3,944
Domanska (Equação 4.9)							
$\rho(T_{ref}, P_{ref}) / \text{kg m}^{-3}$	a_0 / K^{-1}	b_0 / MPa	b_1 / K^{-1}	C			
1293,14	$6,44 \cdot 10^{-4}$	195	$4,97 \cdot 10^{-3}$	0,081			

O comportamento geral das equações de estado permanece o mesmo do líquido iônico anterior, com exceção do modelo de Gardas que apresenta uma diferença muito mais brusca entre as duas isotermas apresentadas. Para esse sistema fica muito mais claro como a má parametrização do modelo de Gardas devido a dados de pressão muito baixos leva a erros grosseiros em regiões de pressão mais altas.

No entanto, os dados de simulação continuam com melhor concordância com a forma da Equação 4.9 (Domanska) e com densidades subestimadas em toda a faixa de pressão, embora com valores muito mais próximos para esse sistema. Com isso, dois sistemas distintos apresentaram comportamento semelhante para as EoS aqui estudadas, sugerindo que seria uma tendência universal das equações, para qualquer sistema.

Figura 4.9 - Equações empíricas extrapoladas para a região de GPa e os dados da dinâmica molecular obtidos de duas formas, ver texto, para o líquido iônico $[C_6C_{1im}][PF_6]$.

Além disso, duas formas distintas de elevar a pressão nas simulações foram testadas para esse líquido iônico. Originalmente, o mesmo protocolo usado para o sistema anterior foi utilizado, ou seja, para cada ponto de pressão, a configuração original era a do sistema a pressão ambiente (indicado como Dinâmica Molecular na legenda da Figura 4.9). A nova

metodologia consistiu em aplicar a pressão em passos de 0,3 GPa, ou seja, a partir da configuração inicial, gerou-se a de densidade 0,3 GPa, esta foi usada como *input* para o próximo ponto de 0,6 GPa, e assim sucessivamente (indicado por Dinâmica Molecular_passos na legenda da Figura 4.9). Ambos os resultados encontram-se na Figura 4.9. Pode-se notar uma diferença mínima entre os dois protocolos utilizados. Isso é importante porque considerando que não há diferença numérica considerável entre os dois resultados obtidos, o primeiro protocolo permite que o cálculo de vários pontos de pressão sejam feitos simultaneamente, enquanto que no segundo caso, tal cálculo deve ser feito em série, o que aumenta o tempo necessário para levantar os dados de uma curva inteira de densidade com a pressão.

5. Desvio de frequência do modo $\nu_s([\text{BF}_4]^-)$ com a pressão em líquidos iônicos imidazólicos.

5.1 ANÁLISE QUALITATIVA

Estudos de líquidos iônicos sob pressão tem se tornado mais comuns nos últimos anos e permitem obter informações estruturais dos sistemas, caracterizar mudanças de conformeros, e até determinar transições de fase com o aumento de pressão. Dentro desse contexto, a espectroscopia vibracional, principalmente a espectroscopia Raman, é amplamente utilizada para avaliar as mudanças estruturais que ocorrem no sistema, e a ocorrência de cristalizações e transições vítreas.^{21,23,24,27,120,121}

De forma geral, os diferentes estudos avaliam a dependência da frequência com a pressão, que normalmente apresenta comportamento linear, e a mudança da inclinação desta reta é utilizada para caracterizar mudanças estruturais no líquido e até transições de fase. No entanto, estudos quantitativos de tal dependência são escassos, e a análise se caracteriza, em sua maioria, nesse entendimento qualitativo da fenomenologia observada.

A mudança espectral do modo de estiramento totalmente simétrico do ânion $\nu_s([\text{BF}_4]^-)$ no líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$) em $763,7\text{cm}^{-1}$ com a pressão foi acompanhada até aproximadamente 4,0 GPa. A Figura 5.1 apresenta os espectros obtidos em algumas das pressões aplicadas. Pode-se notar o deslocamento da banda para valores de maior número de onda com a pressão, e além disso, a forma de linha sofre grande variação, sendo que a banda torna-se mais larga em pressões elevadas.

Figura 5.1 - Espectro Raman na região do estiramento simétrico do ânion $[\text{BF}_4]^-$ em diferentes pressões

No estudo do líquido iônico $[\text{c}_2\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ sob pressão²¹ observou-se que o sistema cristalizava, o que podia ser verificado por simples inspeção visual da gaxeta, em que a amostra tornava-se opaca. Na Figura 5.2 pode-se notar que o líquido iônico $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ não cristalizou sob pressão, as fotos da gaxeta em pressão ambiente e sob pressão de 3,07 GPa são igualmente translúcidas. Também é possível notar a presença da esfera de Rubi nas fotos da Figura 5.2. Os espectros da Figura 5.1 também indicam que não houve cristalização, pois não observou-se o estreitamento da banda que é característico da fase cristalina mais organizada.⁴⁴

Figura 5.2 - Foto da gaxeta contendo a esfera de rubi e a amostra $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$, em pressão ambiente e a 3,07 GPa.

O líquido iônico $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ já foi estudado por Su *et al.*²⁶ via espectroscopia Raman sob pressão até 30 GPa e não observou-se cristalização mesmo nessas pressões bem mais elevadas, embora observe-se quatro quebras de inclinação da frequência com a pressão em 2,25, 6,10, 14,00 e 21,26 GPa. Dentro da faixa de pressão aqui estudada pode-se observar uma mudança de inclinação do modo totalmente simétrico do ânion apenas em 2,5 GPa, como mostra a Figura 5.3. No trabalho de Su *et al.*, à transição de fase em 2,25 GPa foi atribuída mudança estrutural entre confôrmeros da cadeia alquil do cátion que é indicada pela quebra na linearidade no desvio de frequência com a pressão de diversas bandas do líquido, dentre elas as bandas relativas aos diferentes confôrmeros do cátion, mas em especial a banda aqui estudada não é citada no contexto da discussão desta transição de fase em 2,25 GPa. Para esse líquido iônico foram determinados valores de pressão de transição vítrea, P_g , em 2,0 GPa por Ribeiro *et al.*¹²², e 2,5 GPa por Shigemi *et al.*¹²⁰ e por Yoshimura *et al.*¹²³. Portanto, pode-se associar que a mudança de inclinação observada para o modo em 764 cm^{-1} tem relação com a transição vítrea que o sistema sofre.

Figura 5.3 - Frequência vibracional do modo de estiramento totalmente simétrico do ânion $[\text{BF}_4]^-$ em função da pressão para o líquido iônico $[\text{c}_4\text{c}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$

Os líquidos iônicos com $[\text{c}_n\text{c}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$ com $n = 6$ e 8 também apresentam deslocamento e alargamento da banda de estiramento simétrico do ânion de forma análoga ao apresentado na Figura 5.1. Nesses casos, também foi possível elevar a pressão até *ca.* 3,0 GPa sem observar cristalização das amostras. Esses líquidos iônicos também já foram estudados em faixas de pressão mais estendidas sem observar cristalização e com pressão de transição vítrea de $\sim 2,0$ GPa.^{122,123} Apesar de os dados aqui coletados irem além da P_g , não observou-se nesses dois casos mudança da inclinação da frequência como em $n = 4$.

O dado experimental bruto, ou seja, o valor de frequência do modo de estiramento totalmente simétrico do ânion tetrafluoroborato, $\nu_s([\text{BF}_4]^-)$, com a pressão para os líquidos iônicos $[\text{c}_n\text{c}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$ ($n = 4, 6, 8$) encontra-se na Figura 5.4. Pode-se notar o comportamento igual para os três líquidos iônicos analisados, quando observa-se a dependência com a pressão até 2,5 GPa. As linhas tracejadas indicam o ajuste linear para os dados de cada líquido iônico e obtêm-se um valor de $d\nu/dP$ de 4,31; 4,17 e 4,31 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ para $n = 4, 6$ e 8 , respectivamente.

Figura 5.4 - Valor da frequência do $\nu_s(\text{BF}_4^-)$ para três líquido iônicos com a pressão.

5.2 ANÁLISE QUANTITATIVA

5.2.1 TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO

O desvio para maior frequência com o aumento de pressão é resultado das interações repulsivas de curto alcance entre o solvente e o oscilador. Como descrito na seção 2.2.3, para a análise quantitativa do desvio de frequência com a pressão, utilizando o modelo de Schweizer e Chandler (SC), é necessário obter os diâmetros de esfera dura do solvente, σ_s , e o diâmetro de esfera dura do átomo que compõe o oscilador sonda estudado, σ_a , que é tratado como uma molécula diatômica homonuclear. Mais especificamente, é necessário obter a razão entre esses dois diâmetros, σ_a/σ_s , que por sua vez determinará os parâmetros a serem utilizados na Equação 2.35.

No caso aqui analisado, o oscilador cujo desvio de frequência será quantificado é o estiramento totalmente simétrico do ânion $[\text{BF}_4]^-$ que é tetraédrico, mas será tratado como um

oscilador pseudodiatômico. Assim, os valores a serem determinados são, σ_a e σ_s , que são o diâmetro do átomo no oscilador pseudodiatômico, e o diâmetro de esfera dura do líquido iônico, respectivamente, que será tratado como o solvente no qual o oscilador está inserido.

A partir da Equação 4.12 (modelo CSvdW monoatômico) obtém-se o valor de σ_s diretamente, bastando portanto fazer o ajuste da equação aos dados experimentais de densidade com a pressão (Figura 5.5, painel da esquerda). Para se obter o diâmetro da esfera do oscilador diatômico, assume-se que o volume dado pela esfera de diâmetro σ_2 na equação 4.14 deve ser o mesmo do oscilador diatômico com átomos de diâmetro σ_a , com uma distância de equilíbrio r_e que é por sua vez conhecida. Ou seja, o volume da esfera azul do painel intermediário na Figura 5.5 é o mesmo do conjunto de esferas azuis sobrepostas no painel da direita na mesma Figura. Foi utilizada a distância de ligação B-F do ânion tetrafluoroborato do campo de força de Lopes e Padua⁷⁶ r_e , 1,394 Å.

Figura 5.5 - Esquema do modelo das equações 4.12 (esquerda), 4.14 (centro), e do modelo de Schweizer e Chandler (direita).

Portanto, a partir da equação 4.12 obtém-se o valor de σ_s (Figura 5.5 painel da esquerda). O modelo bimolecular (Equação 4.14) fornece o volume do ânion, considerando uma mistura equimolar de esferas duras para descrição do sistema (Figura 5.5, painel do meio). Finalmente o volume do ânion é considerado para gerar o oscilador diatômico

isocórico e determinar o segundo diâmetro necessário ao modelo, σ_a , fazendo uso do dado de distância de ligação do ânion (Figura 5.5 painel da direita).

A aplicação do modelo de Schweizer e Chandler faz necessário transformar a dependência de frequência vs. pressão das Figura 5.3 e Figura 5.4 em desvio de frequência vs. densidade reduzida, ρ_r . Para passar o dado de pressão para densidade foram testadas seis Equações de Estado diferentes, apresentadas na Seção 4. As EoS testadas foram de Carnahan-Starling-van der Waals mono (Equação 4.12) e bimolecular (Equação 4.14), assim como as EoS específicas de líquidos iônicos de Gardas (Equação 4.1), Klomfar (Equação 4.2), Jacquemin (Equação 4.5) e Domanska (Equação 4.9).

Analisaremos inicialmente os dados para o LI $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$. O resultado da transformação do gráfico da Figura 5.3 em uma dependência com densidade encontra-se na Figura 5.6. Claramente, as diferentes EoS apresentadas no capítulo 4 fornecem comportamentos bastante variados para serem tratados pelo modelo de Schweizer e Chandler. A quebra de inclinação observada nos dados de frequência com pressão (Figura 5.3) são mais ou menos pronunciadas quando analisamos os dados de frequência com densidade reduzida para cada EoS. Nos modelos de Domanska e Klomfar é evidente os dois comportamentos distintos, pré e pós P_g , mas para as EoS de CSvdW, Jacquemin, e Gardas os dois regimes aparentam um mesmo comportamento.

Figura 5.6 – Dependência da frequência do modo do ânion $[\text{BF}_4]^-$ no LI $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ com a densidade reduzida, utilizando seis equações de estado distintas para relacionar a pressão e a densidade do sistema.

O cálculo da parte repulsiva foi feito como descrito na Equação 2.35 e a parte atrativa como simples diferença entre o dado experimental e a componente repulsiva. Os parâmetros utilizados para todos os líquidos iônicos podem ser encontrados na Tabela 5.1. Dada a razão σ_a/σ_s , os parâmetros b_n e m_n ficam definidos, como descrito por Zakin e Herschbach. Os valores de r_e e f foram obtidos do campo de força de Lopes e Padua⁷⁶ e a relação empírica de $r_e(g/f) = -2,64$ foi utilizada, como já havia sido feito em trabalhos anteriores⁴⁴. Outra relação empírica utilizada foi $(G/F) = 4,38/\sigma_i$ sendo $\sigma_i = (\sigma_a + \sigma_s)/2$. Para obter ν_0 , o valor de frequência do oscilador isolado, foi feito um cálculo de química quântica do ânion determinando as frequências vibracionais do mesmo. Como o valor de frequência depende muito do nível de teoria e da base escolhida, foi realizado um cálculo utilizando MP2/TZVPP. Após a correção pelo fator de escala correspondente,¹²⁴ obteve-se $\nu_0 = 752,5 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 5.1 - Parâmetros utilizados para os três líquidos iônicos estudados no modelo de Schweizer e Chandler.

	[c4c1im][BF₄]	[c6c1im][BF₄]	[c8c1im][BF₄]
σ_a (Å)	3,08	3,08	3,08
σ_s (Å)	5,77	6,11	6,427
σ_a / σ_s	0,537	0,507	0,48
m_1	2,840	2,8514	2,8634
m_2	4,365	4,338	4,299
m_3	4,201	4,136	4,038
b_1	-1,682	-1,776	-1,875
b_2	-3,745	-3,974	-4,227
b_3	-4,599	-4,809	-5,034
r_e (Å)	1,394	1,394	1,394
f (kJ mol ⁻¹ Å ⁻²)	3235	3235	3235
$r_e(g/f)$	-2,64	-2,64	-2,64
$r_e(G/F)$	1,380	1,329	1,285
ν_0 (cm ⁻¹)	752,5	752,5	752,5
T (K)	298,15	298,15	298,15

Os dados experimentais do desvio de frequência, a componente repulsiva calculada e a componente atrativa para o LI [c4c1im][BF₄] encontram-se na Figura 5.7 para as seis EoS estudadas. O comportamento da parte repulsiva, calculado pela Equação 2.35, é o mesmo para qualquer EoS utilizada. Fica claro como esta varia fortemente com a densidade (pressão), aumentando a sua contribuição ao desvio de frequência total com o aumento de densidade.

A componente atrativa, no entanto, varia de acordo com a EoS utilizada, pois esta depende do dado experimental do desvio de frequência, que por sua vez varia de acordo com a EoS. É possível notar da Figura 5.7 que para todos os modelos testados, a contribuição de $\Delta\nu_a$ foi positiva, pelo menos em densidades menores. Para os modelos de CSvdW, e Jacquemin, ela permanece positiva em toda a faixa de pressão, enquanto que nas demais, ela passa a valores negativos eventualmente.

Figura 5.7 - Dados do desvio de frequência total (experimental), repulsivo (Equação 2.35) e atrativo (Equação 2.41) para o líquido iônico $[c_4c_1im][BF_4]$ para seis Equações de Estado diferentes. A linha azul indica ajuste linear realizado para os seis primeiros pontos da componente atrativa. A linha tracejada indica a densidade realtiva a P_g para a Equação de Estado utilizada.

Como discutido na Seção 2, o modelo de Schweizer e Chandler trata o desvio de frequência total como separado em contribuições repulsivas e atrativas que *normalmente* estão associadas aos desvios positivos e negativos, respectivamente. No entanto, como mostrado anteriormente na Seção 2.2.3, um desvio positivo de $\Delta \nu_a$ já foi observado em sistemas moleculares como piridina em água e foi interpretado como um comportamento de um sistema que exibe auto-organização. Dessa forma a parte atrativa passa a ser descrita como a Equação 2.41, $\Delta \nu_a = C_a + d_a$. Portanto, o comportamento do líquido iônico é compatível com a de um sistema auto-organizado, ou de um fluido associado.

Observando não só os valores do $\Delta \nu_a$, mas o seu formato, fica claro que para a maioria das Equações de Estado analisadas $\Delta \nu_a$ não segue um comportamento linear, como predito pela Equação 2.40. Usando Equação de Estado de CSvdW, Gardas e de Jacquemin inicialmente a contribuição atrativa decai, como seria esperado, mas a partir de certo valor, volta a subir, atingindo um ponto de máximo e tornando a cair novamente e então tornar a subir. Esse comportamento completamente aleatório da porção atrativa do desvio de frequência não tem qualquer explicação física. Para estas três EoS o comportamento linear que seria esperado só se mantém numa faixa inicial e curta de pressão. Para melhor visualizar a componente atrativa, a Figura 5.11 contém $\Delta \nu_a$ para os três Líquidos iônicos estudados em uma escala melhor, e é apresentada mais à frente no texto.

Já usando equações de estado de Domanska e Klomfar, mostram que o $\Delta \nu_a$ decai progressivamente com o aumento de pressão/densidade, como seria esperado. No entanto, um comportamento linear é observado para uma faixa extensa de pressões apenas para os modelos de Domanska e de Gardas. No caso do modelo de Gardas, no entanto, há um desvio da linearidade que se assemelha ao comportamento apresentado nas EoS de CSvdW e Jacquemin, com um aumento local de $\Delta \nu_a$. É interessante notar que no caso da Equação de

Domanska, a quebra de linearidade da porção atrativa ocorre justamente na densidade relativa a P_g para essa EoS (linha tracejada), e após esse ponto, outro comportamento linear é observado, mas não um comportamento aleatório como nos casos das demais EoS. Para efeito de comparação a densidade equivalente a P_g para cada EoS foi representada por uma linha tracejada vertical nos gráficos da Figura 5.7. O desvio do comportamento linear de Δv_a para as demais equações de estado não ocorre, como no caso da de Domanska, próximo à P_g . Neste caso, a quebra de linearidade em Δv_a reflete diretamente a quebra de linearidade do dado de frequência com a pressão (Figura 5.3).

O ajuste linear para os seis primeiros pontos de pressão foi realizado para cada uma das componentes atrativas, pois nesta faixa, todas as Equações de Estado estudadas apresentam um comportamento linear. Os ajustes encontram-se na Figura 5.7 como uma linha azul e os dados do ajuste encontram-se na Tabela 5.2, juntamente com os dados para outros líquidos iônicos que serão tratados mais à frente.

Tabela 5.2 - Parâmetros usados na Equação 2.41 para os líquidos iônicos e Equações de Estado analisadas.

	[c4c1im][BF₄]	[c6c1im][BF₄]	[c8c1im][BF₄]
CSvdW_mono			
C_a (cm ⁻¹)	-12,7	-7,1	-3,5
d_a (cm ⁻¹)	19,7	13,5	9,8
CSvdW_bi			
C_a (cm ⁻¹)	-12,4	-5,8	-2,2
d_a (cm ⁻¹)	19,3	11,9	8,4
Domanska			
C_a (cm ⁻¹)	-15,8	-11,69	-8,0
d_a (cm ⁻¹)	23,6	19,45	15,7
Jacquemin			
C_a (cm ⁻¹)	-18,0	-16,2	-19,8
d_a (cm ⁻¹)	26,1	24,9	30,2
Gardas			
C_a (cm ⁻¹)	-15,8	-11,1	-7,5
d_a (cm ⁻¹)	23,6	18,7	14,9
Klomfar			
C_a (cm ⁻¹)	-21,9	-29,0	
d_a (cm ⁻¹)	31,1	41,9	

Portanto, da análise da componente atrativa resultante de cada EoS analisada para o LI [c4c1im][BF₄] é possível notar que o valor positivo de $\Delta\nu_a$, pelo menos a pressões baixas é universal, o que indica um líquido que apresenta auto organização. No entanto, a diminuição da componente atrativa com a pressão, como seria esperado, só ocorre para as Equações de Domanska e Klomfar, sendo que nas demais há fortes desvios com aumentos abruptos de $\Delta\nu_a$ com a densidade. Analisando então o comportamento linear da componente atrativa fica clara a superioridade do modelo de Domanska frente a todos os outros.

A Figura 5.8 mostra o resultado do dado experimental e do calculado para o desvio de frequência total com a densidade $\Delta\nu = \Delta\nu_r + \Delta\nu_a$, para o líquido iônico [c4c1im][BF₄],

utilizando os parâmetros do ajuste linear realizado à parte atrativa para a Equação 2.41 e a componente repulsiva conforme a Equação 2.35.

Dentre todas as EoS, a de Klomfar claramente destoa mais fortemente dos dados experimentais. Os modelos de CSvdW e Jacquemin tem um comportamento bastante similar, com valores calculados subestimando o desvio de frequência, sendo que tal desvio entre dado experimental e calculado é consequência direta do desvio da parte atrativa da linearidade, como exposto na Figura 5.7.

Fica evidente a melhor concordância entre dados experimentais e calculados novamente para o modelo de Domanska, justamente por este apresentar o melhor ajuste linear à parte atrativa do desvio de frequência. No entanto, também é possível observar a quebra de comportamento em P_g para essa EoS, justamente por obter a quebra da linearidade de ΔV_a em P_g . Já o modelo de Gardas apresenta um comportamento geral superior, devido à quebra de comportamento pré e pós P_g ser bem menos pronunciada para essa EoS.

Figura 5.8 – Valores experimentais e calculados para o desvio de frequência total do modo totalmente simétrico do ânion no líquido iônico $[\text{c4c1im}][\text{BF}_4]$ para as seis EoS estudadas. As linhas pontilhadas verticais indicam a densidade relativa à P_g para cada EoS.

É importante ressaltar aqui que toda análise foi feita considerando *a priori* se tratar de um líquido em toda faixa de densidade analisada. Ou seja, o uso das diferentes EoS não leva em consideração que o sistema sofreu vitrificação e os dados de densidade são, portanto, uma extrapolação da densidade que o líquido teria àquela pressão. Na Figura 5.9 é mostrado esquematicamente qual seria a dependência do volume, entalpia e entropia com a pressão em um sistema que sofre cristalização ou transição vítrea.

Figura 5.9 - Esquema da dependência do volume, entalpia e entropia com o aumento de pressão.

A cristalização, uma transição de fase de primeira ordem na classificação de Eherenfest, apresenta uma descontinuidade nas primeiras derivadas da energia livre (como volume, V e entropia, S) em uma pressão bem definida, P_m . No entanto, o sistema pode eventualmente ser comprimido além de P_m sem que haja cristalização, tornando-se um líquido super-comprimido, em que a dependência de V com P se mantém como era no líquido. A partir de certo valor de pressão, há uma quebra dessa linearidade, onde é caracterizada a pressão de transição vítrea, P_g e o sistema encontra-se a partir de então na forma amorfa.

É possível notar da Figura 5.9 que a dependência do volume e, portanto, da densidade, com a pressão no líquido não se mantém no vidro e o volume do vidro é superior ao que seria correspondente à extrapolação do volume do líquido àquela mesma pressão. Em outras palavras, a densidade do vidro é menor do que a densidade do líquido extrapolada.

Levando esse fato em consideração, os pontos experimentais de frequência vs densidade, após a P_g , foram calculados utilizando uma EoS da fase líquida. Estes estariam na realidade em valores menores de densidade que os plotados nas Figura 5.7 e Figura 5.8. Não se pretende aqui realizar uma correção quantitativa desse desvio, mas com isso em mente é possível concluir que enquanto os dados de CSvdW, Jacquemin e até mesmo de Gardas estão na realidade ainda mais distantes que o calculado, no caso da EoS de Domanska, a diferença observada entre dado experimental e calculado após P_g , poderia ser simplesmente corrigida por essa diminuição dos valores de densidade nessa região.

Com isso, fica clara a superioridade do modelo de Domanska sobre os demais quando analisados os dados do LI $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ isoladamente. Analisaremos a seguir os dados dos três líquidos iônicos seguindo essas mesmas etapas.

5.2.2 TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL, 1-HEXIL E 1-OCTIL-3-METILIMIDAZÓLIO

Para fazer uso das EoS do capítulo 4 nesses novos sistemas, a aplicação das EoS de CSvdW, Gardas, Jacquemin e Domanska, as mesmas Equações apresentadas são utilizadas, apenas alterando os valores dos parâmetros para os novos Líquidos Iônicos, quando necessário (Tabela 5.3, os parâmetros para as equações de CSvdW já foram apresentados na Tabela 4.4). No entanto, a forma funcional do modelo de Klomfar para o LI $[\text{c}_6\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ é ligeiramente diferente (Equação 5.1-3)¹²⁵.

$$\rho(T, P) = \frac{\rho(T, P_{ref})}{1 - a_5 \ln \left(\frac{B(T) + P / P_{ref}}{B(T) + 1} \right)} \quad 5.1$$

onde,

$$\rho(T, P_{ref}) = \frac{a_1}{1 + a_2 \tau} \quad 5.2$$

e

$$B(T) = a_3 + a_4 \tau \quad 5.3$$

sendo $\tau = T / 100 K$.

Pode-se notar que enquanto as Equações 4.1-3 faziam uso de 8 parâmetros ajustáveis (a_n e b_n , $n=0,1,2,3$), nesta nova versão apenas 5 parâmetros são utilizados a_n , $n=1,2,3,4,5$ (valores na Tabela 5.3). Já para o sistema $[c_8c_1im][BF_4]$, não há os dados na literatura para utilizarmos o modelo de Klomfar.

Tabela 5.3 – Parâmetros utilizados no modelo de Klomfar (Equação 5.1) para o Líquido Iônico $[c_6c_1im][BF_4]$.

Gardas (Equação 4.1)					
$[c_6c_1im][BF_4]$			$[c_8c_1im][BF_4]$		
$\rho^* / \text{kg m}^{-3}$	$A(T) / \text{kg m}^{-3}$	$B(T) / \text{MPa}$	$\rho^* / \text{kg m}^{-3}$	$A(T) / \text{kg m}^{-3}$	$B(T) / \text{MPa}$
1145,45	123,02	248,68	1104,31	112,77	218,93
Domanska (Equação 4.9)					
$[c_6c_1im][BF_4]$			$[c_8c_1im][BF_4]$		
$\rho(T_{ref}, P_{ref}) / \text{kg m}^{-3}$			$\rho(T_{ref}, P_{ref}) / \text{kg m}^{-3}$		
1145,47			1104,31		
Klomfar (Equação 5.1)					
$[c_6c_1im][BF_4]$					
$a_1 / \text{kg m}^{-3}$	a_2	a_3	a_4	a_5	
1400,3	0,07448	5000	-680	0,128	

Os dados do LI $[c_8c_1im][BF_4]$ devem ser analisados com cuidado pois para esse sistema o meio não ficou hidrostático com o aumento de pressão. A pressão no meio é determinada a partir do desvio de frequência do dubleto de luminescência de uma esfera de rubi inserida no porta amostra, como mostrado na Figura 5.2. A partir dessa medida também é possível determinar se o meio está hidrostático pela intensidade relativa dos dois picos de luminescência e a distância entre eles. Na Figura 5.10 pode-se observar a mudança brusca de intensidade relativa com a pressão no caso desse líquido iônico. Isso indica que a pressão

obtida não é necessariamente confiável e portanto os dados deste líquido iônico devem ser analisados com cautela.

Figura 5.10 - Espectro de luminescência do rubi para quatro pressões diferentes no LI $[\text{c}_8\text{c}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$. A mudança na intensidade relativa do dubleto indica um meio não hidrostático.

Na Figura 5.11 mostra-se a componente atrativa obtida para os três líquidos iônicos e seis Equações de Estado analisadas. Para os modelos de CSvdW, Jacquemin e Gardas, fica claro que a componente atrativa não diminui com o aumento de pressão apresentando subidas bruscas e um comportamento aleatório. Nessa escala fica mais fácil notar como o modelo de Gardas apresenta tal comportamento mesmo no caso do LI $[\text{c}_4\text{c}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$. Os modelos de Klomfar e Domanska no entanto apresentam um comportamento de diminuição da componente atrativa com a pressão em toda a faixa analisada, mas fica evidente a superioridade do modelo de Domanska no que se refere ao ajuste a linearidade da parte atrativa para os três líquidos iônicos estudados.

É importante notar que um comportamento curvo da parte atrativa seria aceitável, e já foi observado em líquidos moleculares, como mostra a Figura 2.6. No entanto, os resultados aqui apresentados mostram um desvio muito mais brusco e oscilações com subidas e descidas da componente atrativa e não simplesmente uma leve curvatura desta.

O ajuste linear foi feito para a componente atrativa de todos os Líquidos iônicos, considerando apenas os seis primeiros pontos no caso de $n=4$ e 6, e os três primeiros para o caso de $n=8$. Os parâmetros dos ajustes realizados encontram-se na Tabela 5.2.

Figura 5.11 - Componente atrativa do desvio de frequência para os três líquidos iônicos estudados e o ajuste de quatro Equações de Estado diferentes.

Outra evidência do melhor comportamento da equação de estado de Domanska pode ser observado ao plotarmos os dados de desvio de frequência total para os três líquidos iônicos juntos (Figura 5.12) para cada EoS. Embora os valores de $\Delta\nu$ com a densidade numérica do líquido forneça três curvas distintas (*inset* dos gráficos), ao plotarmos no eixo das abcissas o valor de densidade reduzida, os três comportamento distintos tendem a colapsar em uma curva única, pois se trata do mesmo oscilador de interesse, o modo totalmente simétrico do ânion tetrafluoroborato, que está inserido em três líquidos de densidades diferentes, portanto ao normalizar esse valor da densidade, dever-se-ia obter um comportamento universal para os três sistemas. Tal comportamento já foi demonstrado para outro líquido iônico anteriormente, só que naquele caso apenas um ajuste repulsivo foi suficiente para ajustar os valores experimentais.⁴⁴

Como visto na Figura 5.12, utilizando a equação de CSvdW mono e bimolecular, de Gardas e de Domanska é possível notar o colapso das curvas em uma curva única quando os dados são plotados em função da densidade reduzida. Já nos modelos de Jacquemin e de Klomfar as curvas obtidas não representam um comportamento único. É importante notar que esta análise é independente dos resultados obtidos anteriormente acerca da linearidade da componente atrativa do desvio de frequência. Neste caso é apenas observado o comportamento de $\Delta\nu_{\text{exp}}$ com ρ_r , comparando 3 sistemas diferentes e uma mesma EoS.

Figura 5.12 - Desvio de frequência vs([BF₄]⁻) para os três líquido iônicos estudados em função da densidade numérica (*insets*) e densidade reduzida para seis Equações de Estado distintas. Os dados experimentais são mostrados como pontos e o cálculo do modelo de Schweizer e Chandler como linhas.

Se somado a isso for analisado o ajuste entre dado experimental e o calculado, a superioridade no caso da Equação 4.9 (Domanska) é óbvia, pois é obtido uma ótima concordância entre os valores experimentais e calculados para os três sistemas. Já nos modelos de CSvdW há grande desvio na região de alta pressão entre o modelo de Schweizer e Chandler e os dados experimentais, embora o comportamento universal tivesse sido obtido. No modelo de Gardas, apenas os dados do líquido iônico com $n=4$ tem boa concordância com o calculado.

Considerando que o modelo de Domanska apresenta tanto o colapso da curva reduzida para os três líquidos iônicos, quanto o comportamento linear de ΔV_a , tais evidências são fortes indícios do bom comportamento desse modelo na região de altas pressões, podendo-se usar essa EoS em uma faixa de pressões além daquela a que esta foi proposta e parametrizada originalmente.

Com isso, é demonstrada uma nova abordagem para validar equações de estado e obter informações acerca da densidade de líquidos iônicos em alta pressão. A partir de dados experimentais simples como o desvio de frequência no espectro vibracional com a pressão, a avaliação de diferentes modelos tornou-se possível e a extrapolação destes para faixa de pressões que eles não contemplavam originalmente foi feita.

5.2.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE O VALOR DE FREQUÊNCIA DO OSCILADOR ISOLADO

O uso do modelo de Schweizer e Chandler envolve muitos parâmetros, e pretende-se aqui obter o valor calculado pelo modelo sem fazer uso de nenhum ajuste aos dados experimentais. Dentre todos os parâmetros utilizados, a frequência do oscilador isolado, ν_0 , foi obtida a partir de resultados de cálculos *ab initio*, que fornecem valores que podem variar bastante dependendo do nível de teoria e conjunto de base utilizados.

Em um trabalho anterior do grupo,⁴⁴ foi possível analisar a dependência quantitativa do desvio de frequência do ânion $[\text{PF}_6]^-$ em líquidos iônicos imidazólicos, sendo que utilizando apenas a porção repulsiva, o ajuste aos dados experimentais foi satisfatório. Surge então a dúvida se existe um valor de ν_0 que permite obter um ajuste apenas repulsivo aos dados experimentais nos líquidos iônicos $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$, como foi feito no trabalho anterior.

Na Figura 5.13 são mostrados os dados experimentais de frequência do modo analisado, em função da densidade reduzida para as seis EoS estudadas para o LI $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$. Além disso, é plotado o comportamento apenas da parte repulsiva do modelo de Schweizer e Chandler para diversos valores de ν_0 (750 a 758 cm^{-1}), com incrementos de 1 cm^{-1} (linhas contínuas). O formato da componente repulsiva claramente não se ajusta perfeitamente a nenhuma das EoS analisadas. No entanto os modelos de CSvdW são mais próximos ao formato da curva puramente repulsiva, sendo o modelo de Jacquemin um pouco inferior. Já os modelos de Gardas, Domanska e Klomfar destoam fortemente do comportamento puramente repulsivo.

Figura 5.13 – valores experimentais de frequência para o LI $[\text{c}_4\text{c}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ com a densidade reduzida para seis EoS estudadas. As linhas tracejadas indicam cálculo da componente repulsiva conforme Equação Y, para diferentes valores de ν_0 .

Utilizando os modelos de CSvdW mono e bimolecular, realizou-se então um ajuste para os três líquidos iônicos analisados, de modo a determinar o valor de V_0 como um parâmetro do ajuste, mas com a restrição de que o valor de V_0 deve ser o mesmo para os três líquidos iônicos. Os resultados obtidos foram de $V_0 = 755,9 \text{ cm}^{-1}$ para CSvdW_mono e de $V_0 = 756,3 \text{ cm}^{-1}$ para CSvdW_bi. Os resultados dos ajustes encontram-se na Figura 5.14.

Figura 5.14 – Ajuste dos dados experimentais à componente repulsiva calculada pelo modelo de Schweizer e Chandler para os três líquidos iônicos estudados, com o *constraint* de os três possuírem o mesmo valor de v_0 .

Como pode-se notar na Figura 5.14, os resultados dos ajustes realizados utilizando apenas a componente repulsiva são ruins, sendo que estas são as EoS que apresentaram melhor concordância com o formato da curva repulsiva. Portanto o ânion $[\text{BF}_4]^-$ realmente apresenta um comportamento distinto do ânion $[\text{PF}_6]^-$ sob pressão e possui uma contribuição atrativa muito mais relevante.

Como boa parte das conclusões sobre a validade da EoS analisadas está baseada no comportamento da componente atrativa, mais especificamente sobre sua linearidade, é importante determinar quanto esse comportamento é alterado com a escolha de V_0 . A

componente atrativa é calculada como diferença entre o desvio de frequência total experimental e o valor calculado de $\Delta\nu_r$, multiplicado de ν_0 ,

$$\Delta\nu_a = \Delta\nu_{\text{exp}} - \Delta\nu_r \quad 5.1$$

$$\Delta\nu_a = \Delta\nu_{\text{exp}} - (c_1 e^{m_1 \rho_r} + c_2 e^{m_2 \rho_r} - c_3 e^{m_3 \rho_r}) \nu_0. \quad 5.2$$

É necessário então avaliar a dependência de $\Delta\nu_a$ para uma mesma EoS, para diferentes valores de ν_0 . A Figura 5.15 mostra a componente atrativa para as seis EoS utilizadas, para valores de ν_0 que variam $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ do valor utilizado na seção anterior, com incrementos de 5 cm^{-1} , ou seja $752,5 \pm 5, \pm 10, \pm 15, \pm 20, \pm 25 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 5.15 – Componente atrativa do desvio de frequência para diferentes valores de ν_0 e as seis EoS estudadas.

É possível notar como o comportamento de $\Delta\nu_a$ é análogo para uma mesma EoS em toda essa faixa de ν_0 analisada. Embora não seja uma translação exata de 5cm^{-1} entre as

diversas curvas, o formato entre elas é ainda assim muito similar entre si. Portanto, os efeitos obtidos das componentes atrativas na seção anterior não são um mero artefato do valor de V_0 escolhido, e o comportamento linear do modelo de Domanska é real e superior às demais EoS.

No entanto, um valor diferente de V_0 , altera a conformidade da componente atrativa à Equação 2.40, e poderia-se obter um comportamento atrativo que fosse negativo em toda a faixa de pressão analisada, como é a previsão original do modelo de Schweizer e Chandler. A explicação dada para o valor de ΔV_a ser positiva, era de se tratar de um sistema auto-organizado como a piridina em água. Embora tal explicação faça sentido para um líquido iônico, um sistema que realmente apresenta uma auto-organização ao redor do ânion, que é o modo aqui analisado, o valor absoluto do parâmetro d_a deve ser analisado com cautela, pois este é altamente dependente de V_0 , e do nível de teoria utilizado na sua determinação.

6. Cálculo de espectros vibracionais com a pressão por Dinâmica Molecular *ab initio*.

6.1 TESTE DE FUNCIONAIS PARA ALTA PRESSÃO

A simulação por Dinâmica Molecular *ab initio* depende do cálculo da estrutura eletrônica do sistema a cada passo de simulação. Dessa forma, não é possível, com os recursos computacionais atuais, utilizar métodos muito custosos ou bases extensas para realizar tais simulações. Assim, é utilizada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para tratar os graus de liberdade eletrônicos do sistema, e a escolha do funcional a ser utilizado é fundamental para o resultado da simulação.

Para testar diferentes funcionais candidatos a serem utilizados nas simulações AIMD, a curva de energia potencial de um par iônico do $[c_4c_1im][BF_4]$ foi feita utilizando diferentes funcionais (PBE, revPBE, BLYP, PBE0, B3LYP e TPSS) e comparando os resultados com um cálculo de referência (DLPNO-CCSD(T)).

Diferentes estruturas de equilíbrio de um par iônico foram investigadas considerando alguns conformêros da cadeia butila no cátion, e diferentes posições relativas do ânion, como acima ou no plano do anel imidazólico (Figura 6.1). As estruturas de equilíbrio foram otimizadas no nível de teoria B3LYP/Def2-TZVPP e todas as estruturas foram confirmadas como mínimos locais.

Foram testadas quatro conformações distintas para a cadeia butila, nomeadas de a, b, c e d na Figura 6.1. Dentre as conformações, o ânion poderia se encontrar no topo do anel imidazólico ou no plano (nomeados por um sobescrito t ou p, respectivamente). Com os cátions com conformêros a e b não foi possível obter uma estrutura de equilíbrio com o ânion no plano do anel. É possível notar que todas as estruturas envolvem a interação do ânion com

o carbono C2 do anel imidazólico, como já é bem estabelecido na literatura.^{118,119} Esta posição do cátion possui o hidrogênio mais ácido do sistema, e a interação entre ânion e cátion ocorre preferencialmente nesta posição. Para todas as estruturas geradas, a direção de interação do ânion com o cátion envolve a face do tetraedro, e em nenhuma delas o átomo de flúor está diretamente apontado em direção a C2.

Figura 6.1 – Estruturas de equilíbrio estudadas do par iônico do líquido iônico [c4cim][BF₄] otimizadas no nível de teoria B3LYP/def2-TZVPP.

A partir das estruturas de equilíbrio otimizadas na Figura 6.1, os íons foram afastados e aproximados, utilizando a direção determinada pelo vetor entre o átomo C2 do cátion e o átomo de boro do ânion (linhas tracejadas na Figura 6.1), para varrer a curva de energia potencial de interação do par iônico. Não foram realizadas otimizações da estrutura para as novas distâncias ou novos funcionais, a geometria dos íons foi mantida como na conformação de equilíbrio obtida por B3LYP/Def2-TZVPP e só foi alterada a distância entre eles.

Os resultados serão mostrados apenas para a conformação a, pois estes são análogos para todas as seis conformações estudadas. A curva de energia de interação do par iônico é

mostrada na Figura 6.2 para todos os funcionais testados e diferentes amortecimentos da componente dispersiva, além da curva de referência, DLPNO-CCSD(T). O painel à direita permite analisar a região de equilíbrio ampliada.

Figura 6.2 – Esquerda - Curvas de Energia de Interação calculadas para diferentes funcionais e o método de referência DLPNO-CCSD(T) para um par iônico do líquido iônico [c4cim][BF₄]. O eixo x representa a distância entre o carbono 2 do anel imidazólico e o átomo de boro no ânion, mantidos na mesma geometria de equilíbrio. Direita – Região de equilíbrio ampliada para melhor visualização.

A longas distâncias, o comportamento de todos os métodos converge e possui os mesmos valores. Na região de equilíbrio, no entanto, e mais pronunciadamente a curtas distâncias, o comportamento entre os diferentes funcionais varia bastante entre si. Para melhor visualização dos dados, a Figura 6.3 mostra a diferença entre as energias calculadas por DFT, e a energia do método de referência DLPNO-CCSD(T).

O funcional rPBE tem a pior performance em toda a faixa de distâncias analisada. Para os funcionais BLYP e B3LYP, a região atrativa possui boa concordância com o método de referência, mas o regime repulsivo apresenta fortes desvios quanto menor a distância entre os íons. Os três funcionais restantes, PBE, PBE0 e TPSS apresentaram boa concordância (dentro de ± 2 kcal mol⁻¹, área destacada em cinza no gráfico, portanto dentro do erro do próprio método) em todas as distâncias. Considerando que se trata de um funcional GGA, um funcional híbrido e um meta-GGA, para uso na simulação *ab initio*, o custo associado ao uso

de um funcional híbrido seria muito alto, e assim, foram selecionados os funcionais PBE e TPSS.

Os dois amortecimentos diferentes, Zero e Becke Johnson, para a correção de dispersão, possuem comportamentos distintos para regiões de distância curta. Ainda assim, não foi possível notar nenhuma tendência com relação a melhor performance de um dos modelos para o sistema testado. A maior diferença encontrada entre os dois modelos de amortecimento foi com o funcional que apresentou os piores resultados, rPBE. Neste único caso a diferença entre os dois métodos foi significativa, *ca.* 15 kJ mol⁻¹. Para os demais funcionais, a diferença entre o uso de Zero ou BJ está dentro do próprio erro do método.

Figura 6.3 – Diferença entre a energia calculada para diferentes funcionais e dois tipos de amortecimento para a correção de dispersão D3 de Graimme, Zero e Becke-Johnson (BJ) e o método de referência, DLPNO-CCSD(T). A área destacada indica um intervalo de $\pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Foram então selecionados os funcionais PBE e TPSS com correção de dispersão D3 de Grimme e amortecimento de Becke-Johnson para serem testados em cálculos estáticos utilizando o programa CP2K, com a mesma base a ser usada nas simulações. A diferença entre os cálculos feitos no programa CP2K e o método de referência encontram-se na Figura 6.4.

Figura 6.4 – Comparação entre dados de cálculos estáticos para a curva de energia de interação para o par iônico de $[c_4c_{1im}][BF_4]$ na conformação α , levando em consideração a diferença para os dados de referência (DLPNO-CCSD(T)). Os dados obtidos pelo programa CP2K possuem os mesmos parâmetros usados nas simulações *ab initio*, e os demais dados foram obtidos como explicado anteriormente.

Os cálculos realizados via CP2K para PBE têm melhor concordância com o método de referência, se comparados com os obtidos com o funcional TPSS, no qual desvios de até 15 kJ mol⁻¹ foram obtidos, para menores distâncias. É interessante comparar a performance dos resultados do CP2K com os dados com e sem correção BSSE, pois o programa de AIMD não faz uso de correções por superposição de conjunto de base, pois por possuir uma abordagem mista entre bases locais gaussianas e ondas planas, é menos sensível à correções por superposição de base. Para o caso do funcional TPSS, fica claro que os dados do programa CP2K têm melhor concordância com os dados com correção BSSE, mesmo essa não sendo realizadas na abordagem deste programa.

O funcional TPSS foi escolhido como método de estrutura eletrônica para uso nos cálculos *ab initio*, mesmo aparentando ser inferior ao funcional PBE quando comparado aos dados do programa CP2K. Tal escolha foi justificada pela má performance do funcional PBE em estudos anteriores de água por AIMD, na qual a dinâmica obtida com o funcional PBE é muito lenta.¹²⁶

6.2 ESPECTROS CALCULADOS VIA AIMD

A trajetória obtida pela simulação *ab initio* contém a dinâmica do sistema inteiro, com deslocamento de todos os átomos em função do tempo. Dessa forma, os modos normais de vibração podem ser extraídos dessa evolução temporal da posição de cada partícula. A partir de uma Transformada de Fourier da função de autocorrelação no tempo da velocidade, pode-se obter a densidade de estados vibracionais do sistema (DoS) (Figura 6.5), que fornece um pico para cada modo normal, e não é influenciada por regras de seleção Raman ou infravermelho (Seção 2.2.2).

Como a velocidade de cada partícula é uma grandeza a ser computada para cada passo de simulação, o cálculo de DoS não demanda nenhum tempo extra computacional além da própria simulação AIMD e, portanto, encontra-se diretamente disponível com o término do cálculo. Com a DoS é possível analisar a distribuição de energia para cada modo normal, e obter todos os graus de liberdade nucleares do sistema, independente destes serem observáveis no espectro obtido experimentalmente.

A Figura 6.5 no painel da esquerda apresenta a densidade de estado vibracionais para o $[\text{C}_4\text{C}_{11}\text{im}][\text{BF}_4]$, separando as contribuições relativas do cátion e do ânion, e o painel a direita mostra a intensidade (área integrada para o ânion), o que fornece uma medida direta da quantidade de energia para cada modo vibracional, e pode-se observar, por exemplo o pico inicial, largo, em menor energia, equivale aos 6 graus de liberdade translacionais e rotacionais. Já o pico em $\sim 300\text{cm}^{-1}$ equivale a área integrada de 2, sendo referente a um modo duplamente degenerado, E, de deformação angular do ânion. Já os modos em ~ 500 e 1000cm^{-1} são triplamente degenerados, de simetria F_2 , e o modo totalmente simétrico, A_1 em $\sim 750\text{cm}^{-1}$ equivalente a uma área integrada 1. No total, a soma equivale aos $3N = 3 \times 5$, 15 graus de liberdade do ânion.

Figura 6.5 – Densidade de estados vibracionais para o cátion e o ânion no líquido iônico [c4c1im][BF₄] (esquerda). Densidade de estados vibracionais para o ânion e área integrada mostrando a distribuição de energia para cada pico (direita).

Para obter o espectro no infravermelho, é necessário realizar a Transformada de Fourier para a função de autocorrelação no tempo do momento de dipolo. Novamente, é possível separar as contribuições de cada tipo de íon no espectro calculado. Na Figura 6.6 é mostrado o espectro IV experimental e calculado do líquido iônico estudado, a pressão ambiente.

O espectro calculado consegue reproduzir as principais características do espectro real, A banda mais intensa em *ca.* 1035 cm⁻¹, tem um pequeno desvio no seu valor de frequência, mas a intensidade deste modo do ânion é bem reproduzida pelo cálculo. Todas as demais bandas do espectro são relativas a modos do cátion, e é possível notar que o espectro experimental mostra um padrão mais complexo e com mais picos que o calculado. Considerando que a simulação foi realizada com apenas 32 pares iônicos, e o cátion é bastante flexível, com muitas conformações possíveis para a cadeia butila, a pequena amostra da simulação não consegue reproduzir toda a complexidade real de todas as estruturas acessíveis na curva de energia potencial deste íon.

Figura 6.6 – Espectros no infravermelho experimental e calculados via AIMD. No painel da esquerda é mostrada a contribuição de cada íon separadamente.

Os espectros Raman foram obtidos pela função de autocorrelação no tempo da polarizabilidade. Para obter a polarizabilidade, o momento de dipolo induzido é calculado como diferença numérica entre o momento de dipolo do sistema sem e com um campo elétrico externo aplicado. Os espectros a pressão ambiente foram calculados para três direções distintas do vetor campo elétrico, $+x$, $+y$ e $+z$, e o espectro final foi obtido como média destes, como implementado no programa TRAVIS.⁸⁸ Como mostra a Figura 6.7, a diferença entre os espectros obtidos para cada uma das componentes é mínima e, portanto, pode-se utilizar o cálculo de apenas uma das componentes, o que reduz em dois terços o custo computacional desta última etapa.

Além das componentes estudadas ainda seria possível aplicar o campo elétrico ao longo dos eixos $-x$, $-y$ e $-z$, mas na direção oposta, ou seja, há seis componentes do vetor campo elétrico a serem consideradas, mas a análise aqui foi apenas de três destas e já mostra que não é necessário avaliar todas as possibilidades pois não irá resultar em um benefício que

compense o aumento no custo de tempo necessário para completar o cálculo de todas as possibilidades.

Figura 6.7 – Espectros Raman calculados por AIMD para o ânion e o cátion do líquido iônico $[c_4cim][BF_4]$ para três direções distintas do vetor campo elétrico (x, y e z) aplicado à caixa de simulação, e a média entre as três direções.

A comparação entre espectro calculado e experimental, no caso do Raman, apresenta desvios mais pronunciados que no caso da técnica infravermelho (Figura 6.8). Novamente é possível observar que, assim como no caso do espectro infravermelho, o padrão de bandas do cátion é apenas parcialmente descrito pela simulação, devido ao tamanho da amostra de apenas 32 cátions que não reproduz todas as conformações possíveis desse íon. O modo totalmente simétrico do ânion $\nu_s([BF_4]^-)$ é uma banda bastante intensa, e aparece mais larga na simulação que no espectro experimental e com um pequeno desvio em $\sim 730\text{cm}^{-1}$.

Já o modo em *ca.* 500 cm^{-1} do ânion apresenta a maior discrepância entre o espectro calculado e o espectro experimental. Este modo é altamente ativo no espectro calculado,

sendo até a banda mais intensa entre os dois íons, mas não é observado no espectro real do sistema.

A forte atividade deste modo não pode ser associada a uma anisotropia local, pois como mostra a Figura 6.7 para as três direções do campo elétrico aplicado, a banda em 500 cm^{-1} é a mais intensa. O modo normal em questão é de deformação angular F-B-F é triplamente degenerado (F_2), e embora seja permitido por simetria, não é observado no espectro experimental.

Figura 6.8 – Espectros Raman experimental e calculados via AIMD, o painel da esquerda mostra as contribuições de cada íon separadas.

Para analisar se este resultado é específico da metodologia AIMD, foram realizados cálculos estáticos de química quântica utilizando o mesmo funcional da simulação TPSS e a base Def2-TZVPP, para avaliar se em cálculos estáticos essa banda também apresentaria uma alta intensidade (Figura 6.9). Embora a intensidade da banda em 500 cm^{-1} não seja a maior do espectro nos cálculos estáticos, ainda assim, esta é bastante ativa quando comparado com o experimento, e analisando sua intensidade relativa com a banda em $\sim 750\text{ cm}^{-1}$. Entre o comportamento do ânion isolado e do par iônico, nota-se que a intensidade relativa do modo em 500 cm^{-1} diminui.

Figura 6.9 – Cálculos estáticos do espectro Raman para um ânion isolado de $[\text{BF}_4]^-$ e um par iônico $[\text{c}_4\text{c}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$, na região da banda de deformação angular do ânion em $\sim 500\text{cm}^{-1}$ e mostrando a intensidade relativa entre esta banda e do modo de estiramento totalmente simétrico em $\sim 730\text{cm}^{-1}$. As demais bandas no espectro em vermelho são relativas ao cátion. Ajuste realizado com gaussianas e 30cm^{-1} de largura a meia altura.

Portanto o próprio método *ab initio* já apresenta problemas ao descrever a atividade desta banda, mas a metodologia AIMD piora ainda mais este comportamento. A presença de um cátion junto ao ânion não aparenta ser a responsável pelo aumento de intensidade deste modo, mas ter o comportamento contrário, pelo menos para a geometria analisada na Figura 6.9. No entanto, se tal anomalia fosse exclusiva de uma conformação específica entre cátion e ânion, seria improvável que a simulação AIMD capturasse esse comportamento, pois várias conformações da curva de energia potencial são acessíveis durante a simulação.

Ao analisar o modo de estiramento simétrico do ânion, que foi alvo da análise do capítulo 5, foram obtidos os dados para quatro diferentes pontos em 0,1 MPa, 1,0, 2,0 e 3,0 GPa para inferir se as simulações *ab initio* conseguem reproduzir o efeito da pressão no deslocamento dessa banda. Foi feita apenas uma comparação do desvio entre o ponto em alta pressão e a pressão ambiente, e não foi levado em consideração o valor absoluto de frequência vibracional.

Como as simulações AIMD são realizadas em um ensemble, NVT, é preciso ajustar a densidade do sistema relativa a cada pressão. Inicialmente foram utilizadas como configuração inicial para a simulação AIMD, as próprias caixas de simulação pré equilibradas via simulação MD clássica (estas em um ensemble NPT), deixando, portanto, o mesmo volume obtidos pela simulação MD.

Com isso obteve-se resultados em que a simulação AIMD sempre subestimava os valores de desvio de frequência experimentais (Figura 6.10). Tal resultado está de acordo com o observado nos capítulos 4 e 5. Se considerarmos que a Equação de Estado de Domanska é a melhor para retratar a densidade desse sistema sob pressão, na Figura 4.8 fica claro que os dados da simulação MD clássica subestimam os valores de densidade em altas pressões deste líquido iônico, em comparação com a EoS de Domanska. Portanto, os sistemas simulados via AIMD, utilizando as densidades da simulação clássica, representam o sistema com uma densidade menor que a real, o que implica um desvio de frequência menor que o observado experimentalmente.

Apesar disso, é possível notar o aumento de desvio de frequência com a pressão, e como a AIMD captura essa tendência corretamente. Até 2 GPa o desvio entre dado experimental e simulado é mínimo, mas em 3,0 GPa o erro fica mais aparente, pois embora, da Figura 4.8, o desvio entre os dados de densidade da simulação MD e de Domanska não varie tão bruscamente neste intervalo, nessa faixa de pressão, uma pequena mudança de densidade varia mais bruscamente o desvio de frequência correspondente.

Figura 6.10 – Dados experimentais do desvio de frequência do modo de estiramento totalmente simétrico do ânion no líquido iônico [c4cim][BF₄] e os dados calculados por dinâmica molecular ab initio. Os pontos em preto sinalizam ensembles NVT, cuja densidade foi obtida da etapa de equilíbrio por dinâmica molecular clássica, e o ponto em azul representa o volume ajustado para corresponder a EoS de Domanska nessa pressão.

Para analisar a boa descrição da EoS de Domanska para esse sistema, uma nova simulação apenas para a pressão de 3,0 GPa foi feita, utilizando o valor de densidade correspondente da EoS de Domanska para determinar o volume no ensemble NVT da simulação AIMD. Com esse novo valor de densidade, o desvio de frequência do modo $\nu_s([BF_4]^-)$ foi até superior do que o determinado experimentalmente (Figura 6.10). Como para esta pressão já ocorreu a transição vítrea, e a simulação utiliza um valor de densidade correspondente ao líquido extrapolado para essa pressão, tal resultado está de acordo com o esperado.

Portanto fica claro que a simulação AIMD permite avaliar quantitativamente o desvio de frequência deste líquido iônico sob pressão, desde que seja feita uma análise anterior para determinar o funcional a ser utilizado nesta metodologia, e que a densidade do sistema a altas pressões seja conhecida.

7. Conclusão

Nesta tese foi tratada a análise quantitativa do desvio de frequência vibracional de líquidos iônicos sob pressão. Para fazer uso das teorias de líquido necessárias a tal tratamento foi preciso obter a validação de equações de estado para a região de GPa desses sistemas. Os resultados de desvio frequência com a pressão experimentais foram também comparados com os obtidos via simulação AIMD.

Os resultados de densidade obtidos por dinâmica molecular clássica subestimaram os dados experimentais, ainda na região de MPa. Para os dois líquidos iônicos estudados por dinâmica molecular clássica, $[\text{c}_4\text{c}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$ e $[\text{c}_6\text{c}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$, o comportamento geral das Equações de Estado foi o mesmo e foi obtida boa concordância no formato dos dados da equação de Domanska com a simulação, sendo que os dados computacionais subestimaram o valor de densidade para toda a faixa de pressão. Considerando que nessa faixa de pressão as interações de curto alcance repulsivas dominam o potencial intermolecular e que o campo de força utilizado não foi parametrizado para essas condições, a concordância, mesmo que qualitativa entre os dados de Domanska e computacionais sugerem uma boa extrapolação dessa Equação de Estado para essa região de pressão.

O espectro Raman em função da pressão do líquido iônico $[\text{c}_4\text{c}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$, $[\text{c}_6\text{c}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$ e $[\text{c}_8\text{c}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$ foi analisado na região do estiramento totalmente simétrico do ânion em $\sim 764\text{cm}^{-1}$. O modo em questão sofreu deslocamento para maior número de onda com a pressão e a deformação da banda também foi notável, sendo que a banda torna-se mais larga em pressões elevadas. O desvio para valores de maior frequência com pressão indica aumento da interação repulsiva de curto alcance com o aumento da densidade do líquido.

As diferentes equações de estado foram confrontadas com o modelo de Schweizer e Chandler para o desvio de frequência do modo $\nu_s([\text{BF}_4]^-)$, e em todos os casos a componente

atrativa do desvio de frequência obtida foi positiva o que indica um líquido que apresenta auto-organização. As equações de estado foram então validadas de acordo com a concordância que seus valores de densidade forneciam ao modelo teórico. Novamente o modelo de Domanska mostrou-se superior ao fornecer dados da componente atrativa de comportamento linear e o colapso das curvas de desvio de frequência experimentais quando em função da densidade reduzida. Foi introduzido assim um novo modo de avaliar a validade da extrapolação de equações de estado empíricas para regiões termodinâmicas às quais elas não estavam originalmente vinculadas, e uma forma alternativa de obter a densidade de líquidos em alta pressão.

Os cálculos de espectros vibracionais por simulação AIMD levou em conta o teste de diversos funcionais para a região de curtas distâncias onde predomina a interação repulsiva do potencial. Os espectros calculados reproduzem as principais características do espectro experimental, embora no espectro Raman calculado o modo mais ativo do espectro calculado não seja observado experimentalmente. O desvio para maior número de onda com a pressão foi capturado pelas simulações, e se a densidade da caixa de simulação for devidamente ajustada para a pressão de interesse, uma análise quantitativa entre os dados experimentais e calculados pode ser feita.

8. Bibliografia

- (1) Welton, T. “Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis” , *Chemical Reviews* **1999**, 99 (8), 2071–2083.
- (2) Hallett, J. P.; Welton, T. “Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2” , *Chemical Reviews* **2011**, 111 (5), 3508–3576.
- (3) Weingaertner, H. “Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies” , *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47 (4), 654–670.
- (4) Castner, E. W.; Wishart, J. F. “Spotlight on ionic liquids” , *Journal of Chemical Physics* **2010**, 132 (12), 120901.
- (5) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. “Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future” , *Nature Materials* **2009**, 8 (8), 621–629.
- (6) Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C. “Single particle dynamics in ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations” , *Journal of Chemical Physics* **2005**, 122 (2).
- (7) Lopes, J.; Padua, A. A. H. “Nanostructural organization in ionic liquids” , *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (7), 3330–3335.
- (8) Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H. J.; Di Cola, E. “Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids” , *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (18), 4641–4644.
- (9) Plechkova, N. V; Seddon, K. R. “Applications of ionic liquids in the chemical industry” , *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 (1), 123–150.
- (10) Maia, F. M.; Tsivintzelis, I.; Rodriguez, O.; Macedo, E. A.; Kontogeorgis, G. M. “Equation of state modelling of systems with ionic liquids: Literature review and application with the Cubic Plus Association (CPA) model” , *Fluid Phase Equilibria* **2012**, 332, 128–143.
- (11) Aparicio, S.; Atilhan, M.; Karadas, F. “Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation” , *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49 (20), 9580–9595.
- (12) Coutinho, J. A. P.; Carvalho, P. J.; Oliveira, N. M. C. “Predictive methods for the estimation of thermophysical properties of ionic liquids” , *Rsc Advances* **2012**, 2 (19), 7322–7346.

- (13) Paulechka, Y. U. “Heat Capacity of Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review” , *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2010**, 39 (3), 33108.
- (14) Berg, R. W. “Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids” , *Monatshefte Fur Chemie* **2007**, 138 (11), 1045–1075.
- (15) Dommert, F.; Schmidt, J.; Krekeler, C.; Zhao, Y. Y.; Berger, R.; Delle Site, L.; Holm, C. “Towards multiscale modeling of ionic liquids: From electronic structure to bulk properties” , *Journal of Molecular Liquids* **2010**, 152 (1–3), 2–8.
- (16) Maginn, E. J. “Molecular simulation of ionic liquids: current status and future opportunities” , *Journal of Physics-Condensed Matter* **2009**, 21 (37), 373101.
- (17) Kirchner, B. “Ionic Liquids from Theoretical Investigations” , *Ionic Liquids* **2009**, 290, 213–262.
- (18) Chandler, D. “Structures of Molecular Liquids” , *Annual Review of Physical Chemistry* **1978**, 29, 441–471.
- (19) Schweizer, K. S.; Chandler, D. “Vibrational dephasing and frequency shifts of polyatomic molecules in solution” , *The Journal of Chemical Physics* **1982**, 76 (5), 2296–2314.
- (20) Oxtoby, D. W. “Vibrational-Relaxation in Liquids” , *Annual Review of Physical Chemistry* **1981**, 32, 77–101.
- (21) Yoshimura, Y.; Abe, H.; Takekiyo, T.; Shigemi, M.; Hamaya, N.; Wada, R.; Kato, M. “Superpressing of a Room Temperature Ionic Liquid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate” , *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, 117 (40), 12296–12302.
- (22) Faria, L. F. O.; Nobrega, M. M.; Temperini, M. L. A.; Ribeiro, M. C. C. “Ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion for high-pressure Raman spectroscopy measurements” , *Journal of Raman Spectroscopy* **2013**, 44 (3), 481–484.
- (23) Faria, L. F. O.; Ribeiro, M. C. C. “Phase Transitions of Triflate-Based Ionic Liquids under High Pressure” , *Journal of Physical Chemistry B* **2015**, 119 (44), 14315–14322.
- (24) Yoshimura, Y.; Takekiyo, T.; Imai, Y.; Abe, H. “Pressure-Induced Spectral Changes of Room-Temperature Ionic Liquid, N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, [DEME][TFSI]” , *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116 (3), 2097–2101.
- (25) Imai, Y.; Takekiyo, T.; Abe, H.; Yoshimura, Y. “Pressure- and temperature-induced Raman spectral changes of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate” , *High Pressure Research* **2011**, 31 (1), 53–57.
- (26) Su, L.; Zhu, X.; Wang, Z.; Cheng, X. R.; Wang, Y. Q.; Yuan, C. S.; Chen, Z. P.; Ma,

- C. L.; Li, F. F.; Zhou, Q.; Cui, Q. L. "In Situ Observation of Multiple Phase Transitions in Low-Melting Ionic Liquid BMIM BF₄ under High Pressure up to 30 GPa" , *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (7), 2216–2222.
- (27) Faria, L. F. O.; Penna, T. C.; Ribeiro, M. C. C. "Raman Spectroscopic Study of Temperature and Pressure Effects on the Ionic Liquid Propylammonium Nitrate" , *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (37), 10905–10912.
- (28) Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M. *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. 3.; Addison Wesley, 1971.
- (29) McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical Chemistry: A Molecular approach*; University Science Books, 1997.
- (30) Atkins, P.; Friedman, R. *Molecular Quantum Mechanics*, 14th ed.; Oxford University Press.
- (31) Levine, I. N. *Molecular Spectroscopy*, 1st ed.; Wiley, 1975.
- (32) Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*, 4th ed.; Wiley.
- (33) Sala, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*, 2ª edição.; Unesp: São Paulo, 2008.
- (34) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure - II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; D. van Nostrand: New York, 1945.
- (35) Benson, A. M.; Drickamer, H. G. "Stretching Vibrations in Condensed Systems - Especially Bonds Containing Hydrogen" , *Journal of Chemical Physics* **1957**, *27* (5), 1164–1174.
- (36) Buckingham, A. D. "Solvent effects in vibrational spectroscopy" , *Transactions of the Faraday Society* **1960**, *56* (0), 753–760.
- (37) Buckingham, A. D. "Solvent Effects in Infra-Red Spectroscopy" , *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1958**, *248* (1253), 169–182.
- (38) Bratož, S.; Hadži, D. "Infrared Spectra of Molecules with Hydrogen Bonds" , *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *27* (5), 991–997.
- (39) Rothschild, W. G. *Dynamics of Molecular Liquids*; Wiley, 1984.
- (40) Gordon, R. G. "Molecular Motion in Infrared and Raman Spectra" , *Journal of Chemical Physics* **1965**, *43* (4), 1307-.
- (41) Buckingham, A. D. "Intermolecular Forces" , *Pure and Applied Chemistry* **1970**, *24* (1), 123.
- (42) Sandroff, C. J.; King, H. E.; Herschbach, D. R. "High-Pressure Study of the Liquid

Solid Interface - Surface-Enhanced Raman-Scattering from Adsorbed Molecules” , *Journal of Physical Chemistry* **1984**, 88 (23), 5647–5653.

- (43) Hutchinson, E. J.; Ben-Amotz, D. “Molecular force measurement in liquids and solids using vibrational spectroscopy” , *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102 (18), 3354–3362.
- (44) Pison, L.; Gomes, M. F. C.; Padua, A. A. H.; Andrault, D.; Norman, S.; Hardacre, C.; Ribeiro, M. C. C. “Pressure effect on vibrational frequency and dephasing of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids” , *Journal of Chemical Physics* **2013**, 139 (5).
- (45) Oxtoby, D. W. In *Advances in Chemical Physics*; John Wiley & Sons, Inc., 2007; pp 1–48.
- (46) Metiu, H.; Oxtoby, D. W.; Freed, K. F. “Hydrodynamic Theory for Vibrational-Relaxation in Liquids” , *Physical Review A* **1977**, 15 (1), 361–371.
- (47) Gordon, R. G.; Klemperer, W. “Vibrational and Rotational Relaxation” , *Annual Review of Physical Chemistry* **1968**, 19, 215–.
- (48) Gordon, R. G.; McGinnis, R. P. “Line Shapes in Molecular Spectra” , *Journal of Chemical Physics* **1968**, 49 (5), 2455–.
- (49) Penna, T. C.; Faria, L. F. O.; Ribeiro, M. C. C. “Raman band shape analysis of cyanate-anion ionic liquids” , *Journal of Molecular Liquids* **2015**, 209, 676–682.
- (50) Berens, P. H.; Wilson, K. R. “Molecular dynamics and spectra. I. Diatomic rotation and vibration” , *The Journal of Chemical Physics* **1981**, 74 (9), 4872–4882.
- (51) Berens, P. H.; White, S. R.; Wilson, K. R. “Molecular dynamics and spectra. II. Diatomic Raman” , *The Journal of Chemical Physics* **1981**, 75 (2), 515–529.
- (52) McQuarrie, D. A. *Statistical mechanics*; University Science Books: Sausalito, 2000.
- (53) Giraud, G.; Gordon, C. M.; Dunkin, I. R.; Wynne, K. “The effects of anion and cation substitution on the ultrafast solvent dynamics of ionic liquids: A time-resolved optical Kerr-effect spectroscopic study” , *Journal of Chemical Physics* **2003**, 119 (1), 464–477.
- (54) Williams, G. “Time-correlation functions and molecular motion” , *Chemical Society Reviews* **1978**, 7 (1), 89–131.
- (55) Chandler, D.; Pratt, L. R. “Statistical-Mechanics of Chemical-Equilibria and Intramolecular Structures of Nonrigid Molecules in Condensed Phases” , *Journal of Chemical Physics* **1976**, 65 (8), 2925–2940.
- (56) Chandler, D. “Quantum theory of solvation” , *The Journal of Physical Chemistry* **1984**,

- 88 (16), 3400–3407.
- (57) Ben-Amotz, D.; Herschbach, D. R. “Hard fluid model for solvent-induced shifts in molecular vibrational frequencies” , *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97 (10), 2295–2306.
- (58) Zakin, M. R.; Herschbach, D. R. “Density Dependence of Attractive Forces for Hydrogen Stretching Vibrations of Molecules in Compressed Liquids” , *Journal of Chemical Physics* **1988**, 89 (4), 2380–2387.
- (59) Zakin, M. R.; Herschbach, D. R. “Vibrational frequency shifts induced by molecular compression of pyridine in solution” , *The Journal of Chemical Physics* **1986**, 85 (5), 2376–2383.
- (60) Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 5th ed.; Prentice Hall, 1999.
- (61) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dove Publications: New York, 1989.
- (62) JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons.
- (63) SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *DENSITY FUNCTIONAL THEORY A Practical Introduction*; John Wiley & Sons, 2009.
- (64) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed.; WILEY-VCH Verlag, 2001.
- (65) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Publications, O. S., Ed.; Oxford University Press: Oxford, 1989.
- (66) P. Allen, M. *Introduction of Molecular Dynamics Simulation*; 2004; Vol. vol 23.
- (67) Tuckerman, M. E. “Ab initio molecular dynamics: basic concepts, current trends and novel applications” , *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, 14 (50), R1297.
- (68) Iftimie, R.; Tuckerman, M. E. “Decomposing total IR spectra of aqueous systems into solute and solvent contributions: A computational approach using maximally localized Wannier orbitals” , *Journal of Chemical Physics* **2005**, 122 (21), 214508.
- (69) Tangney, P.; Scandolo, S. “How well do Car-Parrinello simulations reproduce the Born-Oppenheimer surface? Theory and examples” , *Journal of Chemical Physics* **2002**, 116 (1), 14–24.
- (70) Wendler, K.; Brehm, M.; Malberg, F.; Kirchner, B.; Delle Site, L. “Short Time Dynamics of Ionic Liquids in AIMD-Based Power Spectra” , *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, 8 (5), 1570–1579.
- (71) Thomas, M.; Brehm, M.; Fligg, R.; Vohringer, P.; Kirchner, B. “Computing vibrational spectra from ab initio molecular dynamics” , *Physical Chemistry Chemical Physics*

2013, *15* (18), 6608–6622.

- (72) Thomas, M.; Brehm, M.; Hollóczki, O.; Kelemen, Z.; Nyulászi, L.; Pasinszki, T.; Kirchner, B. “Simulating the vibrational spectra of ionic liquid systems: 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate and its mixtures” , *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141* (2).
- (73) Thomas, M.; Brehm, M.; Kirchner, B. “Voronoi dipole moments for the simulation of bulk phase vibrational spectra” , *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (5), 3207–3213.
- (74) Bassett, W. A. “Diamond anvil cell, 50th birthday” , *High Pressure Research* **2009**, *29* (2), Cp5-186.
- (75) Todorov, I. T.; Smith, W.; Trachenko, K.; Dove, M. T. “DL_POLY_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism” , *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16* (20), 1911–1918.
- (76) Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Padua, A. A. H. “Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field” , *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (6), 2038–2047.
- (77) Martínez, L.; Andrade, R.; Birgin, E. G.; Martínez, J. M. “PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations” , *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30* (13), 2157–2164.
- (78) VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. “Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach” , *Computer Physics Communications* **2005**, *167* (2), 103–128.
- (79) Hutter, J.; Iannuzzi, M.; Schiffmann, F.; VandeVondele, J. “cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems” , *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2014**, *4* (1), 15–25.
- (80) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu” , *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132* (15), 154104.
- (81) VandeVondele, J.; Hutter, J. “Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases” , *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127* (11), 114105.
- (82) Goedecker, S.; Teter, M.; Hutter, J. “Separable dual-space Gaussian pseudopotentials” , *Physical Review B* **1996**, *54* (3), 1703–1710.

- (83) Hartwigsen, C.; Goedecker, S.; Hutter, J. "Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn" , *Physical Review B* **1998**, 58 (7), 3641–3662.
- (84) Krack, M. "Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals" , *Theoretical Chemistry Accounts* **2005**, 114 (1), 145–152.
- (85) Nosé, S. "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods" , *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 81 (1), 511–519.
- (86) Nosé, S. "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble" , *Molecular Physics* **1984**, 52 (2), 255–268.
- (87) Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. "Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics" , *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 97 (4), 2635–2643.
- (88) Brehm, M.; Kirchner, B. "TRAVIS - A Free Analyzer and Visualizer for Monte Carlo and Molecular Dynamics Trajectories" , *Journal of Chemical Information and Modeling* **2011**, 51 (8), 2007–2023.
- (89) Neese, F. "The ORCA program system" , *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, 2 (1), 73–78.
- (90) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. "Generalized Gradient Approximation Made Simple" , *Physical Review Letters* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
- (91) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. "Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]" , *Physical Review Letters* **1997**, 78 (7), 1396.
- (92) Zhang, Y.; Yang, W. "Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple"" , *Physical Review Letters* **1998**, 80 (4), 890.
- (93) Becke, A. D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior" , *Physical Review A* **1988**, 38 (6), 3098–3100.
- (94) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density" , *Physical Review B* **1988**, 37 (2), 785–789.
- (95) Becke, A. D. "A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories" , *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98 (2), 1372–1377.
- (96) Becke, A. D. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange" , *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98 (7), 5648–5652.
- (97) Adamo, C.; Barone, V. "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model" , *The Journal of Chemical Physics* **1999**, 110 (13),

6158–6170.

- (98) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. “Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids” , *Physical Review Letters* **2003**, *91* (14), 146401.
- (99) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. “Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr” , *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97* (4), 2571–2577.
- (100) Weigend, F.; Ahlrichs, R. “Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy” , *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7* (18), 3297–3305.
- (101) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. “Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory” , *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32* (7), 1456–1465.
- (102) Boys, S. F.; Bernardi, F. “The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors” , *Molecular Physics* **1970**, *19* (4), 553–566.
- (103) Liakos, D. G.; Sparta, M.; Kesharwani, M. K.; Martin, J. M. L.; Neese, F. “Exploring the Accuracy Limits of Local Pair Natural Orbital Coupled-Cluster Theory” , *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *11* (4), 1525–1539.
- (104) Harris, K. R.; Kanakubo, M.; Woolf, L. A. “Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Viscosity and Density Relationships in Ionic Liquids” , *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52* (6), 2425–2430.
- (105) Gardas, R. L.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. “High-pressure densities and derived thermodynamic properties of imidazolium-based ionic liquids” , *Journal of Chemical and Engineering Data* **2007**, *52* (1), 80–88.
- (106) Matkowska, D.; Hofman, T. “High-pressure volumetric properties of ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [C4mim][BF4], 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate [C4mim][MeSO4] and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, [C2mim][EtSO4]” , *Journal of Molecular Liquids* **2012**, *165*, 161–167.
- (107) Sanmamed, Y. A.; González-Salgado, D.; Troncoso, J.; Romani, L.; Baylaucq, A.; Boned, C. “Experimental methodology for precise determination of density of RTILs as a function of temperature and pressure using vibrating tube densimeters” , *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42* (4), 553–563.

- (108) Gomes de Azevedo, R.; Esperança, J. M. S. S.; Najdanovic-Visak, V.; Visak, Z. P.; Guedes, H. J. R.; Nunes da Ponte, M.; Rebelo, L. P. N. “Thermophysical and Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate over an Extended Pressure Range” , *Journal of Chemical & Engineering Data* **2005**, 50 (3), 997–1008.
- (109) Klomfar, J.; Součková, M.; Pátek, J. “Experimental p–p–T Data for 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate at Temperatures from (240 to 353) K and at Pressures up to 60 MPa” , *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, 56 (3), 426–436.
- (110) Abdulagatov, I. M.; Tekin, A.; Safarov, J.; Shahverdiyev, A.; Hassel, E. “Densities and Excess, Apparent, and Partial Molar Volumes of Binary Mixtures of BMIMBF₄ + Ethanol as a Function of Temperature, Pressure, and Concentration” , *International Journal of Thermophysics* **2008**, 29 (2), 505–533.
- (111) Rilo, E.; Ferreira, A. G. M.; Fonseca, I. M. A.; Cabeza, O. “Densities and derived thermodynamic properties of ternary mixtures 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate + ethanol + water at seven pressures and two temperatures” , *Fluid Phase Equilibria* **2010**, 296 (1), 53–59.
- (112) Jacquemin, J.; Ge, R.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W.; Gomes, M. F. C.; Padua, A. A. H.; Hardacre, C. “Prediction of ionic liquid properties. I. Volumetric properties as a function of temperature at 0.1 MPa” , *Journal of Chemical and Engineering Data* **2008**, 53 (3), 716–726.
- (113) Jacquemin, J.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W.; Gomes, M. F. C.; Husson, P.; Majer, V.; Padua, A. A. H.; Hardacre, C. “Prediction of ionic liquid properties. II. Volumetric properties as a function of temperature and pressure” , *Journal of Chemical and Engineering Data* **2008**, 53 (9), 2133–2143.
- (114) Paduszynski, K.; Domanska, U. “A New Group Contribution Method For Prediction of Density of Pure Ionic Liquids over a Wide Range of Temperature and Pressure” , *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51 (1), 591–604.
- (115) Ben-Amotz, D.; Herschbach, D. R. “Estimation of effective diameters for molecular fluids” , *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94 (3), 1038–1047.
- (116) Carnahan, N. F.; Starling, K. E. “Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres” , *The Journal of Chemical Physics* **1969**, 51 (2), 635–636.
- (117) Sanmamed, Y. A.; Gonzalez-Salgado, D.; Troncoso, J.; Cerdeirina, C. A.; Romani, L. “Viscosity-induced errors in the density determination of room temperature ionic

- liquids using vibrating tube densitometry” , *Fluid Phase Equilibria* **2007**, 252 (1–2), 96–102.
- (118) Hunt, P. A.; Gould, I. R.; Kirchner, B. “The structure of imidazolium-based ionic liquids: Insights from ion-pair interactions” , *Australian Journal of Chemistry* **2007**, 60 (1), 9–14.
- (119) Hunt, P. A. “Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids?” , *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (18), 4844–4853.
- (120) Shigemi, M.; Takekiyo, T.; Abe, H.; Hamaya, N.; Yoshimura, Y. “Pressure-Induced Solidification of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate” , *Journal of Solution Chemistry* **2014**, 43 (9), 1614–1624.
- (121) Takekiyo, T.; Koyama, Y.; Shigemi, M.; Matsuishi, K.; Abe, H.; Hamaya, N.; Yoshimura, Y. “Conformational adjustment for high-pressure glass formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate” , *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19 (1), 863–870.
- (122) Ribeiro, M. C. C.; Pádua, A. A. H.; Gomes, M. F. C. “Glass transition of ionic liquids under high pressure” , *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 140 (24), 244514.
- (123) Yoshimura, Y.; Shigemi, M.; Takaku, M.; Yamamura, M.; Takekiyo, T.; Abe, H.; Hamaya, N.; Wakabayashi, D.; Nishida, K.; Funamori, N.; Sato, T.; Kikegawa, T. “Stability of the Liquid State of Imidazolium-Based Ionic Liquids under High Pressure at Room Temperature” , *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, 119 (25), 8146–8153.
- (124) Kesharwani, M. K.; Brauer, B.; Martin, J. M. L. “Frequency and Zero-Point Vibrational Energy Scale Factors for Double-Hybrid Density Functionals (and Other Selected Methods): Can Anharmonic Force Fields Be Avoided?” , *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, 119 (9), 1701–1714.
- (125) Klomfar, J.; Souckova, M.; Patek, J. “P-rho-T Measurements for 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids with Tetrafluoroborate and a Trifluoromethanesulfonate, Anion” , *Journal of Chemical and Engineering Data* **2012**, 57 (3), 708–720.
- (126) Bankura, A.; Karmakar, A.; Carnevale, V.; Chandra, A.; Klein, M. L. “Structure, Dynamics, and Spectral Diffusion of Water from First-Principles Molecular Dynamics” , *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118 (50), 29401–29411.

ANEXO A SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Tatiana Casselli Penna

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

2. EDUCAÇÃO

Ensino Fundamental: Colégio Pequenópolis e Colégio Emilie de Villeneuve.

Ensino Médio: Colégio Móbile

Ensino Superior:

- 2007 - 2010** Bacharelado em Química – Instituto de Química – Universidade de São Paulo (IQUSP), São Paulo.
- 2008 - 2009** Iniciação Científica no Laboratório de Materiais Eletroativos, Instituto de Química – Universidade de São Paulo
Título: *“Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Nanotubos de Carbono e Polímeros Condutores Preparados em Líquidos Iônicos”*
Orientador: Roberto Manuel Torresi
- 2010 - 2011** Iniciação Científica no Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
Título: *“Forma de banda em espectroscopia Raman de Líquidos”*
Orientador: Mauro Carlos Costa Ribeiro.

Pós Graduação:

- 2011 - 2013** Mestrado em Química
Instituto de Química – Universidade de São Paulo
Título da Dissertação: *“Estudo de Dinâmica de Líquidos Iônicos por Espectroscopia Raman”*
Orientador: Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro
- 2015 - 2016** Estágio no Exterior - Doutorado Snduíche - (mar2015 – fev2016)
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Título: *“Dinâmica Molecular Ab Initio de Líquidos Iônicos sob Pressão”*
Orientadora: Prof. Dr. Barbara Kirchner
- 2013 - Presente** Doutorado em Química
Instituto de Química – Universidade de São Paulo
Título: *“Espectroscopia Vibracional e Propriedades Termodinâmicas de Líquidos Iônicos em Alta Pressão”*
Orientador: Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro

3. PRÊMIOS E BOLSAS

- 2008** Bolsa de Iniciação Científica da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo
- 2010** Prêmio Lavoisier de Melhor Aluno do Curso de Bacharelado em Química no período de 2007 a 2010, Conselho Regional de Química (CRQ) - IV Região
- 2011** Bolsa de Mestrado da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2011/02560-8).
- 2013** Bolsa de Doutorado da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2013/07741-6).
- 2015** Bolsa de Pesquisa e Estágio no Exterior (BEPE - Doutorado) da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2014/19063-5).

4. ATIVIDADES DIDÁTICAS

jul/2016 - dez/2016 Monitora da disciplina QFL1242 – Físico Química II pelo Programa de Aperfeiçoamento de Ensino da Universidade de São Paulo (PAE)- voluntária

fev/2014 - jun/2014 Monitora da disciplina QFL2144 - Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos pelo Programa de Aperfeiçoamento de Ensino da Universidade de São Paulo (PAE) – bolsista

jul/2013 - dez/2013 Monitora da disciplina QFL2454 – Química Quântica (voluntária)

jul/2012 - dez/2012 Monitora da disciplina CCM0214 - Química III pelo Programa de Aperfeiçoamento de Ensino da Universidade de São Paulo (PAE) – bolsista

fev/2011 - jul/2011 Monitora da disciplina QFL2141 - Fundamentos da Química – Estrutura voluntária

fev/2010 - jul/2010 Monitora da disciplina QFL2349 - Reatividade de Compostos Orgânicos II pelo Programa de Estágios de Aperfeiçoamento Didático do Instituto de Química (ESTADIQ) - bolsista.

5. PUBLICAÇÕES

Artigos completos publicados em periódicos

1. KIEFER, JOHANNES; NOACK, KRISTINA; PENNA, TATIANA C.; RIBEIRO, MAURO C.C.; WEBER, HENRY; KIRCHNER, BARBARA
Vibrational signatures of anionic cyano groups in imidazolium ionic liquids. Vibrational Spectroscopy, v.91, p.141-146, (2017).

2. **PENNA, T. C.**; FARIA, LUIZ F.O.; RIBEIRO, MAURO C. C.
Raman band shape analysis of cyanate-anion ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, v.209, p.676 - 682, (2015).
Atividades

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

4. FARIA, LUIZ F. O.; **PENNA, T. C.**; RIBEIRO, MAURO C. C.
Raman Spectroscopic Study of Temperature and Pressure Effects on the Ionic Liquid Propylammonium Nitrate. *The Journal of Physical Chemistry. B*, v.117, p. 10905-10912 (2013).

6. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. Apresentação Oral **no 5th International Meeting on ionic Liquids**, 2017.
Vibrational spectra calculated from ab initio molecular dynamics of ionic liquids under high pressure.

2. Apresentação de Pôster **no 6th Münster Symposium on Cooperative Effects in Chemistry**, 2015.
Raman spectroscopy study on the temperature and pressure effects on propylammonium nitrate.

3. Apresentação de Pôster **no CECAM Workshop "Multiscale modelling of ionic liquids: from quantum methods to coarse-grained models"**, 2014.
Validation of the equation of state for 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate under high pressure by molecular dynamics simulation".

4. Apresentação de Pôster **no XXIV International Conference on Raman Spectroscopy**, 2014.
Vibrational dephasing of $\nu_1(\text{CN})$ in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate.

5. Apresentação Oral **no III Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman**, 2013.
Estudo por Espectroscopia Raman do efeito da pressão e da temperatura no Líquido Iônico nitrato de propilamônio.

6. Apresentação de Pôster **no II Congresso Institucional - Instituto de Química USP**, 2012.
Espectroscopia Raman no Estudo da Dinâmica de Líquidos Iônicos.

7. Apresentação de Pôster **II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman**, 2011.
Estudo da Dinâmica de Líquidos Iônicos por Espectroscopia Raman.

8. **III Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São**

Paulo, 2011.

9. USP Conference - Chemistry and Earth Sciences, 2011.

10. Apresentação de Pôster no **XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica**, 2011.
Dynamics of Supercooled Ionic Liquids.

11. 27ª Semana da Química, 2010.

12. Apresentação de Pôster no **XVII SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica)**, 2009.

Síntese e caracterização de nanocompósitos de nanotubos de carbono e poli(anilina) preparados em líquidos iônicos.