

# Simulação computacional de espectros Raman de líquidos iônicos.

Ary de Oliveira Cavalcante<sup>\*1</sup>(PG), Mauro Carlos Costa Ribeiro(PQ) [arycavalcante@hotmail.com](mailto:arycavalcante@hotmail.com)

1 - Laboratório de Espectroscopia Molecular Hans Stammreich – Instituto de Química - USP –C.P. 26077, CEP 05513-970 São Paulo, SP [arycavalcante@hotmail.com](mailto:arycavalcante@hotmail.com)

Palavras Chave: líquidos iônicos, espectro Raman, dinâmica molecular

## Introdução

Líquidos iônicos são sistemas formados exclusivamente por íons e têm temperaturas de fusão abaixo de 373K. São geralmente formados por cátions orgânicos volumosos como derivados do imidazol (insert da figura2) e ânions orgânicos ou inorgânicos como haletos,  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ .

A espectroscopia Raman em frequências baixas (abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) contém informações vibracionais intermoleculares que são interessantes no estudo da dinâmica e das interações dos íons nesses LI, distintas dos líquidos moleculares tradicionais. A simulação computacional da dinâmica molecular com modelos adequados para polarizabilidade,  $\mathbf{a}(\mathbf{r}, t)$ , é uma ferramenta teórica na interpretação dos espectros Raman.

## Resultados e Discussão

O programa **PoIEEM** foi escrito em FORTRAN e calcula a  $\mathbf{a}(\mathbf{r}, t)$  utilizando um modelo baseado no princípio da equalização das eletronegatividades (EEM). Segundo o EEM, as cargas atômicas de uma espécie, dispostas na matriz coluna  $\mathbf{Q}$ , são dadas pelo campo gerado pelas espécies vizinhas e/ou pela interação com um campo elétrico externo de magnitude  $\varepsilon$  e direção  $\gamma$ , de acordo com a equação:

$$\mathbf{Q} + e\Delta\mathbf{r}_\gamma = \mathbf{J}\mathbf{Q} \quad 1$$

Onde  $\Delta\mathbf{r}_\gamma$  é a matriz coluna definida pelas coordenadas  $\gamma$  dos  $M$  átomos da espécie polarizável ( $0, r_{\gamma 2} - r_{\gamma 1}, \dots, r_{\gamma M} - r_{\gamma 1}$ ). Os parâmetros atômicos  $\chi$  e  $J$ , respectivamente eletronegatividade e dureza, definem as matrizes  $\mathbf{c}$  e  $\mathbf{J}$ . O espectro Raman,  $I_{EEM}(\omega)$ , é dado pela transformada de Fourier da função de correlação, ACF, da polarizabilidade,

$$I_{EEM}(\omega) = \int_0^\infty \exp(-i\omega t) \langle \mathbf{a}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r}, 0) \rangle dt \quad 2$$

A figura 1 mostra a espectro Raman experimental,  $I_{exp}(\omega)$ , e teórico,  $I_{EEM}(\omega)$ , para o  $\text{NaClO}_3$  fundido à 560K. No gráfico inserido, estão os espectros Raman reduzidos experimental,  $R_{exp}(\omega)$ , e teórico,  $R_{EEM}(\omega)$  dos quais foi removida a componente Rayleigh e pode-se comparar os espectros à densidade vibracional de estados (DoS), obtida da transformada de Fourier da ACF de velocidades atômicas.

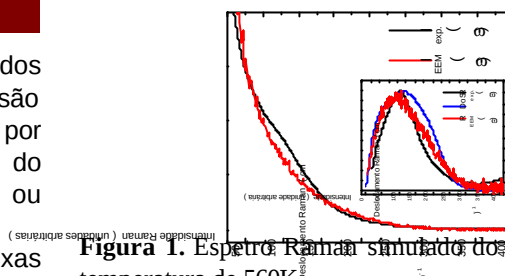


Figura 1. Espectro Raman simulado do sistema  $\text{NaClO}_3$  à temperatura de 560K.

A figura 2 mostra o  $R_{EEM}(\omega)$  e a DoS, do LI  $[\text{emIm}]\text{Cl}$  à 400K. Observa-se neste caso uma clara diferença nas intensidades das componentes de  $R_{EEM}(\omega)$  e da DoS abaixo de  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

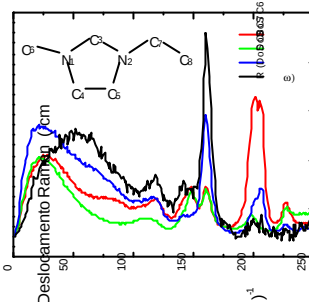


Figura 2.  $R(\omega)$ , do sistema  $[\text{emIm}]\text{Cl}$  à 400K e DoS.

## Conclusões

Os espectros Raman teóricos mostraram diferenças entre em relação às DoS. A relaxação reorientacional lenta dos LI limita o cálculo das ACFs de polarizabilidade, contudo, as oscilações em tempos curtos das ACFs, permitiram o cálculo dos  $R_{EEM}(\omega)$ .

## Agradecimentos

CAPES, FAPESP, CNPq.

<sup>1</sup> T. Welton, *Chem. Rev.* **99**, 2071 (1999).

<sup>2</sup> R. Chelli, G. Cardini, R. Righni, P. Procacci, S. Califano, A. Albrecht *J. Chem. Phys.* **113**, 6851 (2000).

<sup>3</sup> S. Urahata, M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* **120**, 1855 (2004).