

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Instituto de Química – Departamento de Físico-Química**

**Grupo de Química Teórica**

**Estudo Computacional de Líquidos Iônicos do  
Tipo Dialquilimidazólio**

**Lucas Bourscheidt**

Dissertação realizada sob  
orientação do Prof. Dr. Hubert  
Stassen para obtenção do título de  
Mestre em Química.

Porto Alegre, junho de 2005.

## **Declaração de Autoria e Orientação**

Essa DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE em Química e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em defesa pública realizada no dia 29 de Junho de 2005.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Hubert Stassen

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Prof. Dr. Márcio Marques Martins

Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves

## **Dedicatória**

Aos meus avós, Wendelino Cristiano e Rosina Bourscheidt e Augusto Reinaldo Ely (em memória).

À tia Ilga (em memória).

À minha avó, Maria Susana Ely.

Ao meu pai e à minha mãe, Silvestre e Natalia.

Ao meu irmão, Luis.

À minha namorada, Fernanda Luiza.

À tia Preta e ao Baixinho.

Às minhas afilhadas Déborah e Ellen.

Às crianças.

## **Agradecimentos**

A Deus.

Ao meu orientador e amigo Hubert Stassen.

A toda a minha família, tios, primos, mas especialmente ao meu pai e à minha mãe, Silvestre e Natalia Maria e ao meu irmão, Luis.

À minha namorada, Fernanda Luiza E. Mörschbacher e à sua família, Celio, Nair, Vanderlei, Carla e Maurel.

Aos colegas que me ensinaram e me ajudaram em muito daquilo que foi preciso para a realização deste trabalho: Jones de Andrade, Elvis Böes, Márcio Marques Martins, Paulo Gonçalves, Leandro Greff, Raquel Leviski, Daniel Thiele, Nilo Zimmermann, Paolo Livotto e Sílvia Dani.

Aos demais integrantes do GQT: Paulo N., Eduardo, Edson, Emanuele, Daniela, Daniel, Leonardo, Fernando, Diego, Valéria e Norka.

A todos os meus amigos de antigamente, especialmente Guilherme P. da S. Priebe, Luís Galileu Tonelli, Anelise Welzel, Caroline Kerber e Tiago Bald.

Aos amigos mais recentes: Daniel Thiele, Gilson Rigo, Adilson Rigo, Anderson José Hauser, Raquel da S. Leviski, Maria Cristina A. Kuhn, Bauer Ferrera, Tanara Gressler, Aline Leuven, Fabiana S. Mancilha, Eduardo Costa da Silva e Jackson D. Scholten.

Aos amigos de Crissiumal, especialmente Aneli Mörschbacher, Alcides e Suzana Huppel, Maria Beatriz Mallmann, Marco Antônio e Fernanda de Faveri, Vanderlei e Adriane Dumel, Vantuir e Elisandra Krötz e também à minha família em Crissiumal, Urbano, Lúcia, Fábio, Alexandre, Ricardo e Guilherme Gabriel.

Ao pessoal que gentilmente me cedeu um teto de vez em quando, os amigos Adilson Rigo, Bauer Ferrera, Daniel Thiele, Wolmir J. Böckel, Lindolfo Meira, Carlos Henrique Teixeira de Jesus, Anelise Welzel, Marcel Weschenfelder, Guilherme Priebe, Luciane Inês Ely e Rafael Arenhalt.

Aos meus professores, destacando Marne, Luís Sílvio, Tuca, André, Marli, Hubert, Paolo, Roberto Fernando, Eduardo, Sandra, Teca, Arlei, Jonder, Fernanda e Vânia.

À UFRGS.

## Sumário

<b>1. Introdução.</b>	1
1.1 Introdução.	1
1.2 Propriedades Gerais dos Líquidos Iônicos. Classificação.	2
<b>2. Fundamentação Teórica.</b>	6
2.1 O Campo de Força AMBER.	6
2.2.Obtenção das Cargas Atômicas Puntuais.	7
2.3 Obtenção dos Parâmetros de Estiramento e Deformação Angular.	9
2.4 Dinâmica Molecular.	10
2.5 Somas de Ewald.	12
2.6 Termostato de Nosé-Hoover.	15
2.7 Funções de Correlação Temporal. Relações de Green-Kubo.	18
2.8 Condutividade Elétrica Através da Relação de Green-Kubo.	20
2.9 Funções de Distribuição.	23
<b>3. Metodologia.</b>	26
3.1 Programas e Métodos Empregados.	26
3.2 Modelagem dos ânions Estudados.	28
3.3 Escolha dos Cátions e Ânions Estudados.	28
<b>4. Resultados.</b>	30
4.1 Estruturas Moleculares, Momentos Multipolares e Análise de Modos Normais.	30
4.1.1 Estruturas Moleculares.	30
4.1.2. Momentos Multipolares.	34
4.1.3 Análise de Modos Normais.	36
4.2. Densidades, Contribuições Energéticas e Entalpias de Vaporização.	44
4.3 Deslocamentos Quadráticos Médios, Coeficientes de Difusão e Condutividade Elétrica.	46
4.3.1 Deslocamentos Quadráticos Médios e Coeficientes de Difusão.	46
4.3.2 Condutividade Elétrica Obtida Através da Relação de Green-Kubo.	49
4.4 A Estrutura Radial dos Líquidos Iônicos.	53
4.5 A Estruturação Espacial dos Líquidos Iônicos.	57

4.6 Coordenação dos Ânions aos Átomos de Hidrogênio.	69
4.7 Fator de Estrutura para o Líquidos MMIPF <sub>6</sub> .	75
<b>5. Conclusões.</b>	77
<b>6. Bibliografia.</b>	79
<b>Apêndice.</b> Relação de Green-Kubo para o Coeficiente de Difusão.	82

## Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos parâmetros de campo de força dos ânions tetrafenilborato ( $\text{BPh}_4^-$ ) e hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ) dentro da metodologia AMBER para a simulação computacional por dinâmica molecular de Líquidos Iônicos formados por estes ânions e cátions do tipo dialquilimidazólio, o 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI}^+$ ), o 1-etil-3-metilimidazólio ( $\text{EMI}^+$ ) e o 1,3-dimetilimidazólio ( $\text{MMI}^+$ ).

A validação destes parâmetros foi realizada por comparação entre as frequências dos modos normais obtido por cálculo *ab initio* com aquelas obtidas por mecânica molecular, juntamente com uma comparação entre as estruturas moleculares e momentos multipolares obtidos pelas duas metodologias. Seguiu-se então a validação por comparação dos resultados dos cálculos de dinâmica molecular com dados experimentais, como densidades, entalpias de vaporização, condutividade elétrica, estrutura radial e espacial e também dados de difração de nêutrons.

Foi atingida uma concordância bastante grande entre dados experimentais e cálculo teórico principalmente no que diz respeito à estrutura dos Líquidos Iônicos e foi possível racionalizar em termos de tamanho do grupo alquila do cátion (*n*-butil, metil ou etil) e do tamanho do ânion tanto propriedades estruturais deste líquidos quanto características dinâmicas dos mesmos.

## Abstract

In this work, we developed force field parameters for tetraphenylborate ( $\text{BPh}_4^-$ ) and hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) using the AMBER methodology in computational simulations of the molecular dynamics of Ionic Liquids formed by these anions and dialkylimidazolium-type cations, 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium ( $\text{BMI}^+$ ), 1-ethyl-3-methylimidazolium ( $\text{EMI}^+$ ) and 1,3-dimethylimidazolium ( $\text{MMI}^+$ ).

The validation of these parameters was realized by comparison between frequencies of the vibrational normal modes obtained by *ab initio* methods and the analogues obtained by molecular mechanics, as well as comparison between molecular structures and multipolar momenta obtained by the two methodologies. Afterwards, the force field was validated by comparison of the results of the molecular dynamics calculations with experimental data, like densities, vaporization enthalpies, electric conductivity, radial and spatial structures and neutron diffraction data.

We achieved a good accordance between experimental data and theoretical calculations, especially for the structural aspects of the Ionic Liquids. Both the structural properties and the dynamical characteristics of these liquids were rationalized in terms of the size of the cation's alkyl group (*n*-butyl, methyl or ethyl) and the size of the anion.



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 INTRODUÇÃO

Os Líquidos Iônicos (LIs) são por definição sais que, em temperaturas inferiores a 100 °C, apresentam-se na fase líquida. Por isso, são muitas vezes chamados de *Sais Fundidos*<sup>1</sup>. É possível, com a escolha adequada do material de partida, preparar Líquidos Iônicos que se apresentam líquidos na temperatura ambiente e *abaixo* dela. Por exemplo, [EtNH<sub>3</sub>]-[NO<sub>3</sub>] (um dos primeiros Líquidos Iônicos, estudado e sintetizado em 1914<sup>2</sup>) possui ponto de fusão de 12 °C. O desenvolvimento da química relacionada aos Líquidos Iônicos, destacando-se aí a Catálise<sup>3</sup>, foi grandemente impulsionada pelo aumento da preocupação mundial com o meio ambiente nas últimas décadas. Estes líquidos, bons solventes para uma ampla gama de compostos polares e apolares (orgânicos e inorgânicos)<sup>1,4</sup>, apresentam características interessantes nesse sentido, sendo pouco voláteis<sup>5</sup>, pouco inflamáveis<sup>6</sup> e, devido às suas características peculiares, possibilitam a reciclagem quase que total de catalisadores quando usados em catálise bifásica<sup>3</sup>. Solventes orgânicos comuns, ainda de uso corrente na indústria química e no meio acadêmico são, por outro lado, muitas vezes bastante voláteis e dificilmente são totalmente recicláveis. Outras alternativas ecológicas podem ser citadas, como o uso de fluidos supercríticos<sup>7</sup> e solventes perfluorados<sup>8</sup>.

O estudo teórico dos Líquidos Iônicos<sup>9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20</sup> mostra-se um caminho bastante promissor para a compreensão e predição de suas propriedades físico-químicas, dada a amplitude de possibilidades oferecidas por métodos teóricos (que geralmente são *baratos* e indiferentes quanto à dificuldade experimental de se obter este ou aquele parâmetro) e o nível que a teoria química atingiu no último século, aliada ao crescimento acelerado na tecnologia de computadores.

Dentro da Química Teórica, podem-se citar como subdivisões principais a Química Quântica<sup>21,22,23</sup> e métodos viáveis para o estudo de sistemas formados por um grande número de moléculas, como a Dinâmica Molecular e os Métodos de Monte-Carlo<sup>24</sup>. A Química Quântica baseia-se na obtenção de soluções da Equação de Schrödinger e o cálculo de valores médios moleculares para grandezas de interesse (momentos eletrostáticos, frequências de transição, potenciais eletrostáticos, etc) a partir destas soluções, sendo que estas podem ser obtidas via

cálculo *ab initio* ou via métodos semi-empíricos. A Dinâmica Molecular, principal metodologia utilizada neste trabalho, baseia-se na resolução numérica de equações clássicas de movimento e a obtenção de valores médios das grandezas de interesse dentro da estrutura formal da Mecânica Estatística<sup>25</sup>.

Neste trabalho, realizamos a parametrização de dois ânions comumente encontrados na estrutura de LIs<sup>3</sup>, o hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ) e o tetrafenilborato ( $\text{BPh}_4^-$ ). Esta parametrização foi feita utilizando-se uma metodologia mista entre cálculo *ab initio* e Mecânica Molecular (MM). Realizamos, com isso, a validação dos parâmetros obtidos em simulações de Dinâmica Molecular (DM) de LIs contendo estes ânions contra dados experimentais (como densidade e espectro de difração de nêutrons). Além da validação do campo de força proposto, objetivamos a obtenção das propriedades físico-químicas da fase líquida, como a difusividade de cátions e ânions em cada LI e a condutividade elétrica. A estrutura dos LIs neste estado de agregação foi também estudada com a DM, a partir da obtenção de Funções de Distribuição Radiais (FDRs) e de Funções de Distribuição Espaciais (FDEs). Esta metodologia pode ser usada para fins de entender o comportamento e as propriedades de LIs já sintetizados e também de prever as propriedades e auxiliar no desenvolvimento de novos LIs.

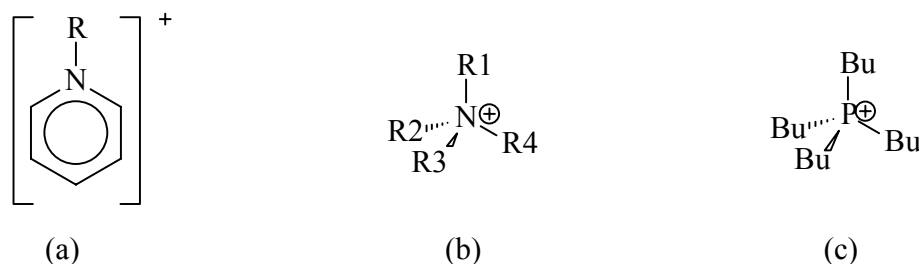
Os métodos usados neste trabalho foram baseados num estudo anterior desenvolvido para a parametrização e simulação computacional de LIs contendo cátions do tipo *dialquilimidazólio* e ânions tetrafluorborato e tetracloroaluminato<sup>14,15</sup>.

## 1.2 PROPRIEDADES GERAIS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS. CLASSIFICAÇÃO

Apesar de serem conhecidos e utilizados há muito tempo (Faraday já os citava em estudos eletroquímicos<sup>26</sup>), até pouco tempo os Líquidos Iônicos eram considerados raros. No entanto, nos últimos anos tem-se descoberto vários sais que, à temperatura ambiente ou próxima a esta, apresentam-se na fase líquida<sup>1</sup>. Líquidos iônicos baseados em cátions do tipo alquilpiridíneo (Figura 1) com contra-íons da família dos cloroaluminatos foram desenvolvidos já na década de 1950 para aplicações em eletroquímica<sup>27</sup>. No entanto, a redução do cátion na presença de altas concentrações de  $\text{AlCl}_3$  (utilizado na síntese deste tipo de LI) limitava sua utilização na eletroquímica<sup>9,28</sup>. Além disso, LIs contendo ânions cloroaluminatos são sensíveis à umidade do ar<sup>1</sup>, decompondo-se facilmente em ambientes não secos.

As aplicações de LIs em catálise bifásica foram inicialmente estudadas em 1972<sup>3,29</sup> com a utilização de cloreto de tetraalquilamônio (Figura 1) associado a dicloreto de estanho como fase imobilizadora do catalisador (no caso, um catalisador de Pt) em reações de hidrogenação e de alcoxi-carbonilação de alkenos, numa faixa de temperatura entre 60 e 100 °C. Demonstrou-se naquele trabalho a grande vantagem da fácil recuperação e reciclagem do catalisador com o uso deste tipo de solvente.

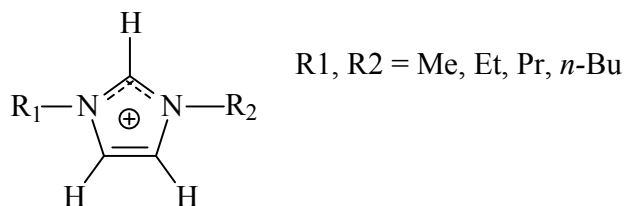
Na década de 80, compostos de rutênio imobilizados em LIs contendo o tetrabutílfosfônio (Figura 1) como cátion foram empregados com êxito como catalisadores na hidrogenação de monóxido de carbono a etilenoglicol<sup>30</sup>. Entretanto, os altos pontos de fusão destes LIs limitaram suas aplicações.



**Figura 1.** Cátions comumente encontrados em líquidos iônicos: (a) Alquilpiridíneo, (b) Tetraalquilamônio e (c) Tetrabutílfosfônio.

Líquidos iônicos contendo cátions do tipo dialquilimidazólio foram desenvolvidos a partir de 1982 com o objetivo de remover a dificuldade anteriormente citada da redução do cátion frente aos cloroaluminatos<sup>9</sup>. Além disso, esta categoria de LIs apresenta geralmente baixo ponto de fusão e baixa viscosidade. Entretanto, também apresentam instabilidade frente à umidade do ar.

Na década de 1990 foi desenvolvido o primeiro LI à temperatura ambiente que também apresentava estabilidade frente à umidade, o tetrafluorborato de 1-etil-3-metil imidazólio<sup>31</sup>. Seguiu-se síntese do Tetrafluorborato de 1-*n*-butil-3-metil imidazólio e do hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metil imidazólio<sup>32,33</sup>. Na Figura 2 encontra-se a estrutura básica do anel imidazólio e também os radicais usualmente empregados em líquidos iônicos.



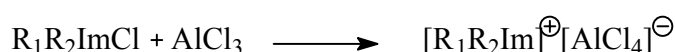
**Figura 2.** Anel imidazólio e alguns radicais orgânicos comumente encontrados em líquidos iônicos.

Atualmente, com o uso de radicais variados e uma gama enorme de ânions, os LIs desta categoria possibilitaram avanços em várias áreas da tecnologia química, incluindo catálise, síntese orgânica, cromatografia, eletroquímica e espectroscopia. Boas revisões sobre as aplicações e propriedades de LIs podem ser encontradas nas referências 1, 3, 34, 35, 36 e 37.

Seguindo a estrutura apresentada na referência 38, podemos classificar os LIs do tipo imidazólio em quatro famílias, de acordo com o ânion presente.

Família dos ânions haletos: estes LIs são atualmente de pouco interesse prático devido ao seu alto ponto de fusão (ex: EMICl, 80 °C). No entanto, são de interesse acadêmico na investigação da estrutura de LIs<sup>18,39,40,41</sup>.

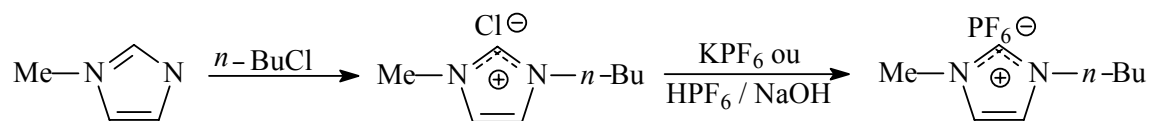
Família dos ânions metálicos: possuem como ânion um metal ligado a haleto. Podem ser preparados a partir da reação de um LIs pertencente a família anterior com um haleto metálico<sup>1,42</sup> (Reação 1).



**Reação 1.** Formação de líquido iônico contendo ânion metálico. Estes LIs são geralmente líquidos à temperatura ambiente.

Este tipo de LI, apesar de líquido à temperatura ambiente possui, como já mencionado, a dificuldade de ser sensível à umidade do ar.

Família dos ânions não-metálicos: possuem como ânion um não-metal (ou um semimetal) contendo ligantes do tipo haleto<sup>42</sup>, alquil<sup>43</sup> ou aril<sup>44</sup>. Um exemplo de reação de formação de um LI dessa família encontra-se abaixo<sup>3,35,42</sup>.



**Reação 2.** Formação de hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

Esta família de LIs contém muitos membros que são líquidos à temperatura ambiente e possuem a vantagem de serem resistentes à umidade. Ânions representativos deste grupo são o  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e o  $\text{BPh}_4^-$ . Estes últimos dois ânions são objeto de estudo deste trabalho, sendo objetivada a parametrização destes dentro do campo de força AMBER<sup>45,46,47,48</sup>, a validação dos parâmetros encontrados através da metodologia da Dinâmica Molecular e o cálculo de propriedades de equilíbrio, de não equilíbrio e estruturais de LIs contendo estes ânions.

Família das ‘bases conjugadas’: esta família compõe-se de bases conjugadas de várias classes de compostos orgânicos como amidas, ácidos, álcoois e triflato<sup>38</sup>. São estáveis frente à umidade.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo faremos uma introdução ao campo de força AMBER e à teoria utilizada para o tratamento teórico de LIs, bem como à teoria pertinente à análise de resultados dos cálculos. Nas partes 2.1, 2.2 e 2.3 abordaremos o campo de força AMBER e a metodologia AMBER para a obtenção de parâmetros de campo de força faltantes. Alguns aspectos importantes da Dinâmica Molecular são tratados nas partes 2.4, 2.5 e 2.6. Nas partes 2.7 e 2.8 são abordadas as funções de correlação temporal para o estudo de propriedades dinâmicas dentro da metodologia de Green-Kubo, enfatizando o cálculo da condutividade elétrica. Por fim na parte 2.9 introduziremos as funções de distribuição, as quais são importantíssimas para o estudo da estrutura na fase líquida e relacionam-se à transformada de Fourier do Fator de Estrutura,  $S(Q)$ , obtido por difração de nêutrons, ou raios-X.

### 2.1 O CAMPO DE FORÇA AMBER

Para a simulação computacional de líquidos deve-se descrever as espécies químicas de interesse com um conjunto de parâmetros que descrevam da melhor forma possível todas as interações existentes entre estas espécies, bem como a energia potencial intramolecular. A forma analítica dos potenciais juntamente ao conjunto de parâmetros adotados chama-se *campo de força*. Vários campos de força foram desenvolvidos nas últimas décadas, com os mais diversos propósitos, desde o estudo de moléculas orgânicas simples até biomoléculas, como por exemplo o AMBER<sup>45</sup>, o OPLS<sup>49,50,51</sup> e o CHARMM<sup>52</sup>.

Neste trabalho, adotamos o campo de força AMBER<sup>45</sup>, devido principalmente a forma como parâmetros ainda não constantes no campo de força são obtidos, independente de dados experimentais a respeito dos mesmos. Nesta e nas próximas duas seções discutiremos o modelo de potencial usado no campo de força e o algoritmo para obtenção de parâmetros faltantes.

No campo de força AMBER assume-se o seguinte potencial aditivo:

$$V = \sum_{\text{ligações}} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{ângulos}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{diédros}} \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\phi - \gamma)]$$
$$+ \sum_{j>i} \left( 4a(vdw)\epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + a(coul) \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right). \quad 2.1-01$$

Os dois primeiros termos são os potenciais de estiramento das ligações químicas e de deformações angulares, respectivamente, representados pela conhecida *lei de Hooke*.  $K_r$  é a constante de força da ligação  $K_\theta$  o seu análogo para as vibrações angulares.  $r$  e  $\theta$  representam as variáveis comprimento de ligação e ângulo, sendo que os mesmos símbolos contendo os índices  $eq$  se referem à geometria de equilíbrio (mínimo energético). O terceiro termo é a forma analítica adotada para as torções diedrais  $\phi$ , onde  $\gamma$  é um ângulo em que ocorre um máximo na energia potencial torcional e  $n$  é a multiplicidade deste máximo. O quarto termo engloba as interações de Van der Waals e de Coulomb, ambas existentes apenas para átomos de moléculas diferentes ou afastados por no mínimo três ligações químicas. Nestas interações,  $r_{ij}$  é a distância entre átomos  $i$  e  $j$ .  $a(vdw)$  e  $a(coul)$  são fatores de escalonamento que diminuem a intensidade das interações de Van der Waals e Coulomb para átomos afastados por três ligações químicas, tomados respectivamente como 0,5 e 0,83. Os parâmetros de Lennard-Jones  $\sigma_{ii}$  e  $\epsilon_{ii}$  descrevendo as interações de Van der Waals são, respectivamente, o diâmetro atômico efetivo e a profundidade do poço de potencial entre átomos do mesmo elemento químico. Para interações entre átomos de elementos diferentes, usam-se as regras de Lorentz-Berthelot<sup>24</sup>:

$$\begin{aligned}\epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \\ \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}.\end{aligned}\tag{2.1-02}$$

No potencial de Coulomb aparecem as cargas atômicas parciais,  $q_i$ .

Vários dos parâmetros utilizados neste trabalho já haviam sido desenvolvidos dentro da metodologia AMBER<sup>14,46,53</sup>. No entanto, alguns parâmetros relativos aos ânions tiveram de ser obtidos neste trabalho. Nos dois sub-capítulos a seguir exporemos brevemente a metodologia utilizada para tal.

## 2.2. OBTENÇÃO DAS CARGAS ATÔMICAS PUNTUAIS

É importante do ponto de vista da Dinâmica Molecular atribuir a cada átomo do sistema estudado uma carga eletrônica que reproduza da maneira mais fiel possível as interações intermoleculares. Isto se deve à natureza de longo alcance do potencial eletrostático, grande responsável pela estrutura geral dos líquidos, bem como por grande parte de suas propriedades termodinâmicas.

Sabe-se que a carga eletrônica em uma molécula ou íon está distribuída em todo o espaço efetivamente ocupado por esta molécula ou íon, gerando um potencial eletrostático nas vizinhanças moleculares. A densidade de carga eletrônica depende fortemente do ambiente químico considerado, variando continuamente no volume molecular. No entanto os químicos, ao longo da história desta ciência, criaram o conceito de *carga parcial*, atribuindo uma carga efetiva a cada átomo componente da molécula ou íon sob consideração. Essas cargas parciais devem, pois, reproduzir com maior fidelidade possível as grandezas moleculares dependentes das mesmas, como momentos multipolares, bem como descrever com o menor erro possível as interações intra e intermoleculares das quais a molécula ou íon participa. Uma maneira de obter tais cargas é através do potencial eletrostático (ESP, Electrostatic Potential) gerado nas vizinhanças moleculares pela distribuição contínua de carga, a qual pode ser facilmente obtida via cálculo *ab initio*<sup>47,48,54</sup>. Tendo-se obtido o potencial eletrostático em vários pontos em torno da molécula, ajusta-se a cargas atômicas pontuais ótimas através de mínimos quadrados. Ou seja, minimiza-se a função:

$$\chi_{esp}^2 = \sum_i \left( V_i - \hat{V}_i \right)^2, \quad 2.2-01$$

em que  $\hat{V}_i = \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}}$ .

Assim,

$$\frac{\partial}{\partial q_j} \chi_{esp}^2 = -2 \sum_i \frac{V_i - \hat{V}_i}{r_{ij}} = 0 \quad 2.2-02$$

Esta metodologia se adapta bem aos interesses da Dinâmica Molecular, pois com ela são muito bem reproduzidos os diversos momentos multipolares moleculares, levando à interações intermoleculares realistas. No entanto, devido a grande sensibilidade que cargas obtidas desta maneira têm perante as conformações moleculares e a descrição pobre que com elas se obtém para as interações intramoleculares<sup>48</sup>, adiciona-se à  $\chi_{esp}^2$  uma outra função, com o objetivo de levar as cargas obtidas o mais próximo possível de um valor alvo, tomado como zero. Este método (RESP, Restrained ESP, Potencial Eletrostático Restrito) leva à poucas alterações no ajuste original no que diz respeito ao potencial em pontos exteriores à molécula e também



permite reproduzir bem os momentos multipolares<sup>47,48</sup>. Neste método adiciona-se à equação (2.2-01) uma função hiperbólica multiplicada por um fator  $a$ , o qual determina a força da restrição:

$$\chi_{rest}^2 = a \sum_i \left\{ \left[ (q_{0i} - q_i)^{1/2} + b^2 \right] - b \right\} \quad 2.2-03$$

A minimização é feita então aproximando o máximo possível as cargas  $q_i$  de valores alvo  $q_{0i}$ . Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $q_{0i}$  são tomados da literatura.

A otimização geométrica para o cálculo do potencial eletrostático em pontos exteriores à molécula é realizado com uma base do tipo HF/6-31G(d). Esta escolha deve-se ao fato de que cargas calculadas utilizando-se bases a partir da citada mostram uma tendência convergente, enquanto que bases inferiores são pobres na sua descrição.

Neste trabalho, empregamos a metodologia RESP em dois estágios, no qual inicialmente se otimizam as cargas da cadeia principal, deixando os átomos leves para um segundo estágio. No primeiro estágio toma-se  $a = 0,0005$  (restrição fraca) e no segundo estágio toma-se  $a = 0,0010$  (restrição forte) nos átomos pesados. Devido à existência de possíveis simetrias moleculares os átomos leves (hidrogênios de uma metila, por exemplo) são obrigados a tomarem cargas equivalentes no segundo estágio.

### 2.3 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE ESTIRAMENTO E DEFORMAÇÃO ANGULAR

É possível que algumas ligações, deformações angulares ou ângulos diedros não possuam o seu conjunto de parâmetros especificado no campo de força escolhido. Dentro da metodologia AMBER, estes parâmetros faltantes são desenvolvidos de uma maneira bastante simples, bem documentada e independente de dados experimentais. Após a obtenção de cargas atômicas, parte-se para a obtenção de tais parâmetros faltantes.

Para isso, em primeiro lugar é preciso ter em mãos um espectro teórico contendo as frequências de transição vibracionais de todos os modos normais (ativos ou inativos no IV) obtido por cálculo *ab initio*. As frequências devem ser multiplicadas por um fator de escalonamento apropriado, o qual é dependente das funções de base utilizadas<sup>55</sup>. Realiza-se, então uma análise de modos normais<sup>56</sup>, utilizando como parâmetros-tentativa iniciais as coordenadas de equilíbrio obtidas *ab initio*, utilizando para o cálculo uma base 6-31G(d)

(consistente com a base utilizada para a obtenção das cargas RESP) e as constantes de força padrão do campo de força AMBER<sup>46</sup>. As constantes de força são então alteradas em busca de uma coerência entre as frequências obtidas e aquelas obtidas por cálculo quântico. Segue-se com este procedimento até que tal coerência seja atingida.

## 2.4 DINÂMICA MOLECULAR

A Dinâmica Molecular consiste basicamente na resolução numérica das equações clássicas de movimento<sup>24,57</sup> para um sistema de partículas interagentes e a obtenção de médias temporais para as variáveis de interesse, as quais admite-se que sejam iguais às respectivas médias de ensemble<sup>24,25,57,58,59</sup>. As equações clássicas de movimento são equações do tipo

$$\mathbf{f}_i = m_i \mathbf{a}_i = -\nabla_i V, \quad 2.4-01$$

em que

$$V = \sum_i V_i = \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \quad 2.4-02$$

é a energia potencial total do sistema de partículas.  $\mathbf{f}_i$  é a força sentida pela partícula  $i$  de massa  $m_i$ , a qual provoca uma aceleração  $\mathbf{a}_i$ . A integração das equações pode ser realizada com o uso de um dos diversos algoritmos desenvolvidos para esse fim<sup>24,57,60</sup>. Uma classe de algoritmos baseado numa proposta adotada inicialmente por Verlet em 1967 (e que por isso leva seu nome) fundamenta-se nas expansões em série de Taylor para  $\mathbf{r}$

$$\begin{cases} \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}\delta t^2 + \dots \\ \mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}\delta t^2 + \dots \end{cases} \quad 2.4-03$$

em que  $\mathbf{v}$  é a velocidade instantânea.  $\delta t$  é chamado de passo de integração e é o intervalo de tempo entre um instante em que se conhece as velocidades e coordenadas de todos os átomos do sistema e um instante posterior, no qual se *deseja* conhecer estas variáveis<sup>24</sup>. A soma e a subtração das duas expansões acima levam respectivamente a

$$\begin{cases} \mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)\delta t^2 + O(\delta t^4) \\ \mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2) \end{cases} \quad 2.4-04$$

No nosso trabalho, adotamos uma variante deste método de integração, chamada *Leap-Frog Verlet*, o qual apresenta reversibilidade temporal e conservação da energia inclusive para passos de integração longos<sup>24,57,61</sup>. Neste algoritmo, calculam-se inicialmente as velocidades em um tempo  $t + \delta t/2$  com o conhecimento da mesma em um tempo  $t - \delta t/2$  e da aceleração no tempo  $t$ , a qual obtém-se pela equação (2.4-01). O próximo passo é o cálculo das coordenadas no tempo  $t + \delta t$  a partir da velocidade encontrada na etapa anterior e do conhecimento das coordenadas no tempo  $t$ . As equações que descrevem o algoritmo são escritas da seguinte maneira:

$$\begin{cases} \mathbf{v}(t + \delta t/2) = \mathbf{v}(t - \delta t/2) + \mathbf{a}(t)\delta t \\ \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \delta t/2)\delta t \end{cases} \quad 2.4-05$$

É importante frisar que a equação (2.4-01) só é válida se o sistema estiver isolado das vizinhanças, ou seja, se sistema e vizinhança não puderem trocar energia de maneira alguma. No caso de se considerar um sistema acoplado a um termostato, por exemplo, devemos adicionar um termo na (2.4-01) representado o efeito deste termostato na dinâmica das partículas. Como consequência, o algoritmo deve ser reescrito incorporando este termo.

Explicações e discussões detalhadas sobre cada algoritmo do tipo Verlet bem como sobre outros esquemas de integração podem ser encontrados nas referências 24 e 57 deste trabalho. Discussões sobre outros aspectos importantes da Dinâmica Molecular podem ser encontradas nas mesmas referências. Condições de contorno periódicas, convenção da imagem mínima e truncamento de potencial são assuntos bem discutidos já no primeiro capítulo da referência 24. O tratamento das interações eletrostáticas através da soma de Ewald (cujo uso se justifica apenas devido às condições de contorno periódicas) é mostrado no apêndice B da referência 57. Na mesma referência e também nas referências 62, 63, 64 e 65 deste trabalho, são abordadas metodologias que permitem realizar simulações de Dinâmica Molecular em ensembles com temperatura e/ ou pressão constantes, as quais são de vital importância para a realização deste trabalho. Faremos nas duas seções a seguir breves digressões sobre o método da soma de Ewald e o termostato de Nosé-Hoover, utilizados neste trabalho.

## 2.5 SOMAS DE EWALD

Em simulações de Dinâmica Molecular atribuem-se condições de contorno periódicas ao sistema, em que cada caixa-imagem contém uma configuração de partículas idêntica à da caixa fundamental. No caso das interações eletrostáticas serem representadas pelo potencial de Coulomb, pode-se fazer uso desta simetria para computar estas interações de longo alcance<sup>57</sup>. É interessante de alguma maneira transformar estas interações de longo alcance em uma soma de termos de interação de curto alcance, as quais podem ser truncadas em um certo raio de corte tal qual as interações de van der Waals, já que o truncamento de interações de longo alcance numa simulação é um procedimento de validade duvidosa<sup>66</sup>. Suponhamos uma caixa cúbica de lado  $L$  contendo  $N$  centros de carga, tal que a carga total do sistema seja neutra. A contribuição eletrostática para a energia do sistema será dada por

$$V_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_i^N q_i \phi_i, \quad 2.5-01$$

em que  $\phi_i$  é o potencial eletrostático na posição do ponto de carga  $i$

$$\phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j, \mathbf{n}} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}. \quad 2.5-02$$

No somatório (2.5-02) estão excluídas as interações para  $j = i$ , se  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ . O problema de se usar diretamente a fórmula (2.5-01) é a convergência pobre que a função  $1/r$  apresenta. Para contornar este problema, imagine-se que cada ponto de carga esteja circundado por uma distribuição difusa de carga de sinal contrário, de tal maneira que sua carga total cancele exatamente a carga central. Esta distribuição pode ser encarada como uma blindagem à carga central. O potencial eletrostático gerado por esta carga blindada convergirá rapidamente a zero a longas distâncias, pois neste caso a distribuição difusa se comportará como uma carga puntual alocada no mesmo ponto que a carga central. Pode-se então computar o potencial eletrostático total em um ponto  $i$  devido a um conjunto de cargas blindadas. Porém, como o objetivo é computar o potencial devido a um conjunto de cargas puntuais, deve-se adicionar ao potencial um termo que compense a blindagem, o qual é uma função que varia suavemente no espaço.

É prático do ponto de vista matemático computar a energia eletrostática devido a interação de uma partícula  $i$  e a distribuição de carga compensatória em torno da mesma, porque desta maneira esta distribuição se torna uma função periódica a qual pode ser representada por uma

série de Fourier. É necessário, porém, posteriormente subtrair todas estas interações sem significado físico do resultado final. Em resumo, o método pode ser colocado nos seguintes termos:

i) Parte no espaço recíproco: calcula-se o potencial devido à distribuição de carga compensatória (densidade de carga  $\rho_1$ ), a qual é representada por uma série de Fourier. Computam-se, assim, as interações não físicas entre cada partícula  $i$  e as respectivas distribuições de carga compensatórias.

ii) Corrige-se o termo anterior subtraindo as interações não físicas.

iii) Parte no espaço real: calcula-se o potencial devido às cargas blindadas (densidade de carga  $\rho_2$ ).

Assume-se que  $\rho_1$  seja representado pela soma de gaussianas<sup>57</sup>

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}} q_j \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\alpha |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n})|^2\right]. \quad 2.5-03$$

Nesta expressão,  $\alpha$  é um parâmetro que determina essencialmente a largura das gaussianas. A equação que relaciona a distribuição de cargas e o potencial é a equação de Poisson<sup>67</sup>

$$-\nabla^2 \phi_1(\mathbf{r}) = 4\pi \rho_1(\mathbf{r}) \quad 2.5-04$$

A qual pode ser escrita na representação de Fourier

$$k^2 \phi_1(\mathbf{k}) = 4\pi \rho_1(\mathbf{k}). \quad 2.5-05$$

Logo tudo o que se precisa fazer é realizar a transformação de Fourier de  $\rho_1$ , entrar com esta transformada na equação (2.5-05), realizar a transformação inversa e então usar a equação (2.5-01) para obter a energia  $V_1$  correspondente ao potencial devido a  $\rho_1$ <sup>57</sup>. Com isso, encontra-se para  $V_1$  a expressão

$$V_1 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i,j=1}^N \frac{4\pi q_i q_j}{V k^2} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}] \exp[-k^2/4\alpha]. \quad 2.5-06$$

Devemos agora subtrair as interações não físicas existentes na equação (2.5-06). Em torno de cada ponto de carga  $i$  existe uma distribuição de carga compensatória gaussiana dada por

$$\rho_{Gauss}(\mathbf{r}) = q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2). \quad 2.5-07$$

Entrando com a equação (2.5-07) na equação de Poisson (2.5-04) e utilizando o operador laplaciano em coordenadas esféricas, obtém-se para  $\phi_{Gauss}(r)$

$$\phi_{Gauss}(r) = 2 \frac{q_i}{r} \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^r dr \exp(-\alpha r^2) = \frac{q_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha} r). \quad 2.5-08$$

Como cada carga  $q_i$  localiza-se no centro de sua respectiva gaussiana, devemos calcular  $\phi_{Gauss}$  neste ponto, ou seja, em  $r = 0$ . Aplicando a regra de L'Hospital à equação (2.5-08), têm-se

$$\phi_{Gauss}(0) = 2q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad 2.5-09$$

e a energia das auto-interações não físicas fica, pela equação (2.5-01),

$$V_{auto} = \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad 2.5-10$$

Finalmente, computamos a interação entre os pontos de carga e as cargas blindadas. O negativo da equação (2.5-08) fornece a blindagem sobre uma carga  $q_i$ . Então, o potencial  $\phi_{blindado}(r)$  em um ponto  $r$  será dado por

$$\phi_{blindado}(r) = \frac{q_i}{r} - \frac{q_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha} r) = \frac{q_i}{r} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r), \quad 2.5-11$$

fornecendo uma energia

$$V_{blindado}(r) = \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}). \quad 2.5-12$$

A soma da energias (2.5-06) e (2.5-12) com o negativo da equação (2.5-10) fornece o resultado final para a energia eletrostática:

$$\begin{aligned} V_{Coul} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i,j=1}^N \frac{4\pi q_i q_j}{\sqrt{k^2}} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}] \exp[-k^2/4\alpha] \\ &\quad - \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \\ &\quad + \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}). \end{aligned} \quad 2.5-13$$

## 2.6 TERMOSTATO DE NOSÉ-HOOVER

As partículas componentes de sistemas isolados termicamente e separados do meio externo por paredes rígidas e totalmente impermeáveis obedecem às leis de movimento de Newton, em especial à equação (2.4-01). Sistemas deste tipo são caracterizados macroscopicamente por um conjunto pequeno de parâmetros: número de partículas ( $N$ ), volume ( $V$ ) e energia ( $E$ ). Diz-se então que o sistema encontra-se no ensemble microcanônico, ou simplesmente, ensemble NVE. Um *ensemble* é definido como uma coleção de membros, caracterizados por certo número de propriedades nas quais estamos interessados<sup>25</sup>. No caso de sistemas como o descrito acima os membros do ensemble são todos os microestados (clássicos ou quânticos) que existem dadas as restrições macroscópicas impostas.

Podem-se construir mentalmente outros ensembles com diversos conjuntos de vínculos macroscópicos. Por exemplo, um sistema em contato com um *reservatório térmico* através de uma parede diatérmica não terá necessariamente energia constante, pois poderá trocar energia com o reservatório através de colisões das partículas contra a parede que o separa do mesmo. Ao invés disso, o sistema terá uma temperatura ( $T$ ) constante. Neste caso, diz-se que o sistema encontra-se no ensemble canônico, ou ensemble NVT. Permitindo que as paredes de um sistema no ensemble NVT se tornem móveis ou flexíveis, de tal maneira que a pressão no seu interior seja igual à do meio externo (por exemplo, um pistão submetido à pressão atmosférica), estaremos lidando então com um sistema no ensemble isotérmico-isobárico, ou NPT. Em resumo, cada vez que, de um sistema no ensemble microcanônico for removido um vínculo macroscópico correspondendo a uma das variáveis termodinâmicas extensivas  $N$ ,  $V$  ou  $E$ , estaremos impondo ao sistema um valor para a sua variável intensiva conjugada  $\mu$ ,  $P$  ou  $T^*$ .

Do ponto de vista da Mecânica Estatística, a cada ensemble atribui-se uma distribuição probabilística de estados acessíveis ao sistema. No ensemble microcanônico, cada microestado (quântico) compatível com a energia  $E_{sistema}$  é igualmente provável, pois cada um deles é equivalente energeticamente (cada microestado é um dos  $W$  estados quânticos degenerados). Ou seja,

---

\* Na representação de Massieu  $1/T$  é a variável intensiva conjugada à variável extensiva  $L$ .

$$P_i = \begin{cases} 1/W & (E = E_{sistema}) \\ 0 & (E \neq E_{sistema}) \end{cases}, \quad 2.6-01$$

em que  $P_i$  é a probabilidade do microestado  $i$ . No ensemble canônico cada microestado com a mesma energia continua sendo igualmente provável, porém microestados com energia diferente, ou seja, pertencentes a *níveis de energia* diferentes não o são. A probabilidade de um microestado  $i$  é dada neste caso por

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}. \quad 2.6-02$$

em que  $Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$  é chamada de *função de partição*, uma grandeza tão importante na Mecânica

Estatística quanto é a função de onda na Mecânica Quântica.

É importante frisar que um desenvolvimento formal da Mecânica Estatística com base na Mecânica Clássica também é possível, porém mais laborioso. Tudo o que foi dito sobre microestados do ponto de vista puramente quântico não invalida a primeira frase desta seção. Se o sistema sob consideração estiver em um estado termodinâmico em que a separação entre níveis de energia é muito pequena (como é habitual pelo menos para os graus de liberdade translacionais e rotacionais), os resultados são equivalentes<sup>25</sup>. O que é interessante é que as partículas componentes de um sistema que esteja em qualquer ensemble que não seja o microcanônico não obedecem à lei de movimento de Newton na forma apresentada na equação (2.4-01), porque estas levam a conservação de energia, o que não é em geral verdadeiro para outros ensembles. Por exemplo, a troca de energia entre reservatório térmico e partículas no ensemble NVE pode modificar o estado de movimento das partículas da mesma forma que a força que aparece na (2.4-01).

Num cálculo de Dinâmica Molecular em que se pretende simular um sistema em uma determinada temperatura é preciso, com vistas ao que foi exposto acima, implementar no programa computacional uma maneira de termostatar este sistema. Existem muitas formas de fazer isso. A mais simples é simplesmente escalonar as velocidades para que a energia cinética instantânea total possa reproduzir de maneira adequada a temperatura do sistema. Apesar deste método apresentar algumas deficiências do ponto de vista físico (trajetória não contínua no espaço de fase, irreprodutibilidade do ensemble canônico), é bastante útil em etapas de equilíbrio necessárias em qualquer cálculo de DM. Um método que não possui nenhuma das



incoerências físicas do escalonamento de velocidades é o método introduzido por Nosé<sup>62</sup> e mais tarde modificado por Hoover<sup>63</sup>.

O ‘termostato de Nosé-Hover’ consiste em introduzir um reservatório térmico e um termo de fricção nas equações de movimento<sup>68</sup>. A força de atrito sobre uma determinada partícula é proporcional ao produto da sua velocidade por um determinado coeficiente de fricção. Este coeficiente (a variável do ‘banho termostático’) é tratado como uma variável dinâmica com sua própria equação de movimento. Na formulação de Hoover, a equação de movimento (2.4-01) é repassada para

$$\mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} - \xi \mathbf{v}_i, \quad 2.6-03$$

em que  $\xi$  é o coeficiente de fricção. Claro que  $\xi$  não é uma fricção real mas sim um parâmetro que descreve a influência do termostato sobre as acelerações das partículas dcomponentes do sistema. A equação de movimento para  $\xi$  pode ser introduzida da seguinte maneira. Imagine-se que em um dado instante da simulação se tenha um valor de temperatura  $T$  maior que a temperatura alvo,  $T_0$ . Neste caso, a derivada de  $\xi$  com relação ao tempo deverá ser positiva, no sentido de *aumentar* seu valor numérico. Se neste instante o valor de  $\xi$  for negativo, ele deverá tender para valores mais próximos de zero, *diminuindo* a aceleração adicional que provocava. Se, no entanto, seu valor já for positivo, deverá crescer mais ainda *aumentando* a desaceleração que provocava. Em outro instante, o valor da temperatura pode ser menor que o valor alvo. Neste caso, o raciocínio para se definir o sinal da derivada de  $\xi$  é inteiramente análogo ao exposto acima. Em resumo, podemos escrever

$$\frac{d\xi}{dt} \propto (T - T_0), \quad 2.6-04$$

ou melhor,

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{T - T_0}{Q}, \quad 2.6-05$$

em que  $Q$  é a constante de acoplamento ao banho termostático (usualmente chamado de parâmetro de massa do reservatório térmico). É importante perceber que quanto menor for o valor de  $Q$  maior será a força do acoplamento, pois mais sensível será o parâmetro  $\xi$  às diferenças de temperatura do sistema.

O algoritmo de Nosé-Hoover leva a oscilações periódicas com um amortecimento praticamente exponencial na temperatura (energia cinética) do sistema devido à equação de movimento (2.6-05)<sup>57</sup>. Para fins práticos é mais interessante usar no lugar da constante de acoplamento o período das oscilações da energia cinética do sistema, dada por

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{Q}{T_0}} \quad 2.6-06$$

o qual é independente do tamanho do sistema e da temperatura  $T_0$ .

## 2.7 FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAL E RELAÇÕES DE GREEN-KUBO

A difusão é o processo pelo qual, do ponto de vista macroscópico, uma certa quantidade de um soluto tende a se dispersar de maneira uniforme em um solvente. Como a dispersão do soluto é na verdade regida pelo movimento molecular microscópico, torna-se natural, portanto, uma tentativa de compreender tal movimento a partir do conhecimento do comportamento difusivo macroscópico, ou seja, a partir de uma equação fenomenológica para o transporte de massa. Tal equação é a *Lei de Fick*, que afirma que o fluxo de matéria é proporcional ao gradiente negativo da concentração<sup>57,69</sup>:

$$\mathbf{j} = -D\nabla c. \quad 2.7-01$$

Como a quantidade total de soluto deve se conservar,  $\mathbf{j}$  e  $c$  devem participar ainda de uma outra equação chamada de *equação de continuidade*:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad 2.7-02$$

A combinação das duas equações acima leva à *equação da difusão*:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 c(\mathbf{r}, t). \quad 2.7-03$$

Como a integração de  $c(\mathbf{r}, t)$  sobre todo o volume é igual ao número de mols do sistema,  $n$ ,  $c(\mathbf{r}, t)/n$  pode ser encarada como uma função de distribuição, possuindo integral unitária. Assim, introduzimos o *deslocamento quadrático médio* (DQM) (considerando que  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  para  $t = 0$ ),

$$\langle r^2(t) \rangle = \int d^3\mathbf{r} \frac{c(\mathbf{r}, t)}{n} r^2. \quad 2.7-04$$

Multiplicando a equação (2.7-03) por  $r^2(t)/n$  e realizando a integração dos dois lados da equação, obtém-se

$$\frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} = D \int d^3 \mathbf{r} r^2(t) \nabla^2 \frac{c(\mathbf{r}, t)}{n}. \quad 2.7-05$$

Algumas manipulações matemáticas fornecem para o lado direito da equação (2.7-05) o valor  $6D$ <sup>25,57</sup>. Assim,

$$\frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} = 6D. \quad 2.7-06$$

Uma análise fenomenológica mais detalhada do problema da difusividade, baseada na equação de Langevin<sup>13,25</sup>, revela que a equação (2.7-06) não é válida para tempos muito pequenos devendo ser substituída pela seguinte equação

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} = 6D, \text{ ou } \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt. \quad 2.7-07$$

Uma outra maneira de calcular o coeficiente de difusão é conseguida a partir da integral

$$\Delta \mathbf{r}(t) = \int_0^t dt' \mathbf{v}(t'). \quad 2.7-08$$

Assim, o deslocamento quadrático médio é obtido<sup>25,57</sup> como

$$\begin{aligned} \langle \Delta r^2(t) \rangle &= \left\langle \int_0^t dt'' \mathbf{v}(t'') \cdot \int_0^t dt' \mathbf{v}(t') \right\rangle \\ &= \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \mathbf{v}(t'' - t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \\ &= 2t \int_0^t d\tau \left( 1 - \frac{\tau}{t} \right) \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle. \end{aligned} \quad 2.5-09$$

O integrando na segunda destas equações é obtido levando-se em conta a reversibilidade temporal das equações clássicas do movimento e a propriedade estacionária (independência temporal) da média de ensemble. A terceira igualdade é obtida com uma mudança nas variáveis de integração para  $\tau = t'' - t'$  (apêndice A). Tomando-se agora a igualdade entre as equações (2.7-07) e (2.7-09), obtém-se finalmente para o coeficiente de difusão

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle. \quad 2.7-10$$

A função  $\langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$  é chamada de função de auto-correlação temporal da velocidade (ACTV) e é uma média dinâmica tomada num ensemble em equilíbrio. Uma relação como (2.7-10) relacionando um coeficiente de transporte a uma integral sobre uma função de correlação temporal de uma variável em um ensemble em equilíbrio é chamada de *relação de Green-Kubo*. Outras relações de Green-Kubo (GK) muito utilizadas encontram-se na tabela abaixo<sup>25</sup>.

**Tabela I.** Relações de Green-Kubo para alguns coeficientes de transporte.

Propriedade	Coefficiente	Variável Dinâmica
<b>Viscosidade de Cisalhamento</b>	$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty dt \langle \sigma^{xy}(0) \sigma^{xy}(t) \rangle$	$\sigma^{xy} = \sum_i^N \left( m_i v_i^x v_i^y + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} r_{ij} F^y(r_{ij}) \right)$
<b>Condutividade Térmica</b>	$\lambda = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^\infty dt \langle j_z^e(0) j_z^e(t) \rangle$	$j_z^e = \frac{d}{dt} \sum_i^N z_i \frac{1}{2} \left( m_i v_i^2 + \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) \right)$
<b>Condutividade Elétrica</b>	$\kappa = \frac{1}{3Vk_B T} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{j}^{el}(0) \cdot \mathbf{j}^{el}(t) \rangle$	$\mathbf{j}^{el} = \sum_i^N q_i \mathbf{v}_i$

## 2.8 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA ATRAVÉS DA RELAÇÃO DE GREEN-KUBO

Como é de interesse o cálculo das condutividades elétricas dos LIs, faz-se útil uma exploração mais aprofundada da respectiva relação de Green-Kubo. Considerando o caso especial de íons monocarregados, escrevemos o vetor *corrente elétrica*  $\mathbf{j}^{el}$  como

$$\mathbf{j}^{el} = \sum_i^N q_i \mathbf{v}_{i+} + \sum_i^N q_i \mathbf{v}_{i-} = e \left( \sum_i^N \mathbf{v}_{i+} - \sum_i^N \mathbf{v}_{i-} \right), \quad 2.8-01$$

em que  $e$  é a carga do próton e os sub-índices  $+$  e  $-$  referem-se respectivamente a cátions e ânions. Assim,

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{j}^{el}(0) \cdot \mathbf{j}^{el}(t) \rangle &= e^2 \left\langle \left( \sum_i^N \mathbf{v}_{i+}(0) - \sum_i^N \mathbf{v}_{i-}(0) \right) \cdot \left( \sum_j^N \mathbf{v}_{j+}(t) - \sum_j^N \mathbf{v}_{j-}(t) \right) \right\rangle = \\
&= e^2 \left\langle \left( \sum_i^N \sum_j^N \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{j+}(t) \right) \right\rangle + e^2 \left\langle \left( \sum_i^N \sum_j^N \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{j-}(t) \right) \right\rangle \\
&\quad - e^2 \left\langle \left( \sum_i^N \sum_j^N \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{j-}(t) \right) \right\rangle - e^2 \left\langle \left( \sum_i^N \sum_j^N \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{j+}(t) \right) \right\rangle.
\end{aligned} \tag{2.8-02}$$

Esta separação permite definir quatro contribuições para a condutividade elétrica:

$$\kappa = \kappa_{++} + \kappa_{--} + \kappa_{+-} + \kappa_{-+} \tag{2.8-03}$$

em que

$$\begin{aligned}
\kappa_{++} &= \frac{e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty dt \left\langle \left( \sum_i^N \sum_j^N \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{j+}(t) \right) \right\rangle \\
\kappa_{--} &= \frac{e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty dt \left\langle \left( \sum_i^N \sum_j^N \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{j-}(t) \right) \right\rangle \\
\kappa_{+-} &= \frac{-e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty dt \left\langle \left( \sum_i^N \sum_j^N \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{j-}(t) \right) \right\rangle \\
\kappa_{-+} &= \frac{-e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty dt \left\langle \left( \sum_i^N \sum_j^N \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{j+}(t) \right) \right\rangle.
\end{aligned} \tag{2.8-04}$$

Devido à simetria das FCT com relação à origem do eixo temporal adotado e à sua reversibilidade temporal, as contribuições  $\kappa^{+-}$  e  $\kappa^{-+}$  são obviamente iguais. As contribuições  $\kappa_{++}$  e  $\kappa_{--}$  podem, por envolverem correlações entre espécies químicas idênticas, ser separadas em contribuições de autodifusão e de difusão cruzada, como mostrado na equação a seguir:

$$\begin{aligned}
\kappa_{++} &= \frac{e^2}{3Vk_B T} \left( \int_0^\infty dt \sum_i^N \langle \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{i+}(t) \rangle + \int_0^\infty dt \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{j+}(t) \rangle \right) = \\
&= \frac{Ne^2}{Vk_B T} D_+ + \frac{e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty dt \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{j+}(t) \rangle \\
\kappa_{--} &= \frac{e^2}{3Vk_B T} \left( \int_0^\infty dt \sum_i^N \langle \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{i-}(t) \rangle + \int_0^\infty dt \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{j-}(t) \rangle \right) \\
&= \frac{Ne^2}{Vk_B T} D_- + \frac{e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty dt \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{j-}(t) \rangle.
\end{aligned} \tag{2.8-05}$$

Nas equações (2.8-05) acima foi considerada a expressão (2.7-10) para o coeficiente de difusão.

Portanto,

$$\begin{aligned} \kappa_{++} + \kappa_{--} &= \frac{Ne^2}{Vk_B T} (D_+ + D_-) \\ &+ \frac{e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty dt \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{j+}(t) \rangle + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{j-}(t) \rangle \right\rangle. \end{aligned} \quad 2.8-06$$

A expressão completa para a condutividade elétrica pode ser então reescrita como

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{Ne^2}{Vk_B T} (D_+ + D_-) + \\ &\frac{e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty dt \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{j+}(t) \rangle + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{j-}(t) \rangle \right\rangle + \kappa_{+-} + \kappa_{-+}, \end{aligned} \quad 2.8-07$$

ou, em uma forma compacta<sup>70,71</sup>,

$$\kappa = \frac{Ne^2}{Vk_B T} (D_+ + D_-) (1 - \Delta), \quad 2.8-08$$

em que se define o fator de desvio  $\Delta$  como

$$\Delta = \frac{\int_0^\infty dt \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{j+}(t) \rangle + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{j-}(t) \rangle \right\rangle + \kappa_{+-} + \kappa_{-+}}{\int_0^\infty dt \left( \sum_i^N \langle \mathbf{v}_{i+}(0) \cdot \mathbf{v}_{i+}(t) \rangle + \sum_i^N \langle \mathbf{v}_{i-}(0) \cdot \mathbf{v}_{i-}(t) \rangle \right)}. \quad 2.8-09$$

Este fator de desvio contém todas as contribuições cruzadas na difusão e mostra realmente um desvio em relação a relação empírica de Nernst-Einstein. Este desvio será avaliado mais tarde neste trabalho, na seção 4.3.2. Vale ainda verificar algumas relações adicionais<sup>72</sup> entre as componentes da condutividade elétrica e as massas iônicas ( $m^+$  e  $m^-$ ). Estas relações são listadas a seguir:

$$\begin{aligned} \frac{\kappa^{++}}{\kappa^{--}} &= \frac{(m^-)^2}{(m^+)^2} \\ \frac{\kappa^{+-}}{\kappa^{++}} &= -\frac{m^+}{m^-} \\ \frac{\kappa^{+-}}{\kappa^{--}} &= -\frac{m^-}{m^+} \\ \frac{\kappa^+}{\kappa^-} &= \frac{m^-}{m^+}. \end{aligned} \quad 2.8-10$$

Na última das relações acima definiu-se

$$\begin{aligned}\kappa^+ &= \kappa^{++} + \kappa^{+-} \\ \kappa^- &= \kappa^{--} + \kappa^{-+}.\end{aligned}\tag{2.8-11}$$

As relações (2.8-10) serão também verificadas na seção 4.3.2 deste trabalho.

## 2.9 FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO

No estudo de líquidos, é comum o interesse no entendimento da estrutura dos mesmos. Por estrutura entende-se o arranjo das moléculas no espaço<sup>69</sup>. Do ponto de vista experimental, utilizam-se para este fim técnicas de difração de nêutrons<sup>73</sup>. A contrapartida teórica é dada pelas funções de distribuição radiais (FDRs), as quais permitem, por exemplo, o cálculo do número de moléculas vizinhas a uma certa molécula de referência. De fato, as FDRs são funções estatísticas que correlacionam coordenadas atômicas ou moleculares<sup>25,69</sup>. Faremos agora uma breve introdução ao assunto.

Suponha-se inicialmente um sistema constituído de moléculas mono-atômicas não-interagentes. Como cada elemento de volume  $d^3\mathbf{r}$  é igualmente acessível a cada átomo do sistema, a probabilidade (diferencial) de se encontrar um átomo indexado por  $1$  num ponto em  $d^3\mathbf{r}_1$  é dada por

$$P_1(d^3\mathbf{r}_1) = \frac{d^3\mathbf{r}_1}{V}.\tag{2.9-01}$$

em que  $V$  é o volume total do sistema. O mesmo pode ser dito sobre a probabilidade de se encontrar um átomo indexado por  $2$  num ponto em  $d^3\mathbf{r}_2$ . Assim, já que as partículas não interagem (são independentes), a probabilidade conjunta de se encontrar a partícula  $1$  em  $d^3\mathbf{r}_1$  e a partícula  $2$  em  $d^3\mathbf{r}_2$  é dada pelo simples produto

$$P_{12}(d^3\mathbf{r}_1, d^3\mathbf{r}_2) = \frac{d^3\mathbf{r}_1}{V} \frac{d^3\mathbf{r}_2}{V} = \frac{d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2}{V^2}.\tag{2.9-02}$$

Da mesma forma, a probabilidade de se encontrar *qualquer* das  $N$  partículas em  $d^3\mathbf{r}_1$  e *qualquer* das outras  $(N - 1)$  partículas em  $d^3\mathbf{r}_2$  é dada por

$$P'_{12}(d^3\mathbf{r}_1, d^3\mathbf{r}_2) = N \frac{d^3\mathbf{r}_1}{V} (N - 1) \frac{d^3\mathbf{r}_2}{V} = N(N - 1) \frac{d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2}{V^2}.\tag{2.9-03}$$

A densidade de probabilidade neste último caso fica

$$\rho(d^3\mathbf{r}_1, d^3\mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{V^2}, \quad 2.9-04$$

que é independente dos elementos de volume tomados. Do ponto de vista da Mecânica Estatística<sup>25</sup>, em um sistema de partículas interagentes, a probabilidade de se encontrar a partícula 1 em  $d^3\mathbf{r}_1$  e a partícula 2 em  $d^3\mathbf{r}_2$  é dada por

$$P_{12}(d^3\mathbf{r}_1, d^3\mathbf{r}_2) = \frac{d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2}{Z_N} \int \dots \int e^{-V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T} d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 \dots d^3\mathbf{r}_N \quad 2.9-05$$

e a probabilidade de se encontrar *qualquer* das  $N$  partículas em  $d^3\mathbf{r}_1$  e *qualquer* das outras  $(N-1)$  partículas em  $d^3\mathbf{r}_2$  é dada por

$$P'_{12}(d^3\mathbf{r}_1, d^3\mathbf{r}_2) = \frac{d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2}{Z_N} N(N-1) \int \dots \int e^{-V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T} d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 \dots d^3\mathbf{r}_N. \quad 2.9-06$$

Nas equações (2.9-05) e (2.9-06),  $V$  é a energia potencial total do sistema e  $Z_N$  é a integral de configuração definida como

$$Z_N = \int \dots \int e^{-V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N. \quad 2.9-07$$

Considerado novamente um sistema sem interações, ambas as equações (2.9-05) e (2.9-06) levam aos resultados encontrados anteriormente, pois neste caso  $Z_N = V^N$  e

$$\int \dots \int e^{-V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T} d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 \dots d^3\mathbf{r}_N = \int \dots \int d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 \dots d^3\mathbf{r}_N = V^{N-2}.$$

O análogo da densidade de probabilidade (2.9-04) para um sistema de partículas interagentes é, então,

$$\rho(d^3\mathbf{r}_1, d^3\mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{Z_N} \int \dots \int e^{-V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T} d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 \dots d^3\mathbf{r}_N. \quad 2.9-08$$

A densidade de probabilidade (2.9-04) é dita descorrelacionada ( $\rho_{descorr}$ ), já que a posição da partícula 1 é independente da posição da partícula 2. No caso de haverem interações, as posições moleculares são correlacionadas devido ao potencial. Assim, a densidade de probabilidade (2.9-08) é dita correlacionada ( $\rho_{corr}$ ). Multiplicando e dividindo a equação (2.9-08) por  $V^2$ , encontramos a relação

$$\rho_{corr} = \rho_{descorr} \frac{V^2}{Z_N} \int \dots \int e^{-V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T} d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 \dots d^3\mathbf{r}_N \equiv \rho_{descorr} \mathcal{G}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad 2.9-09$$



A função  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  assim definida é chamada de *função de correlação* ou, dentro da Mecânica Estatística, *função de distribuição*.

O formalismo envolvendo funções de distribuição para o cálculo de propriedades termodinâmicas e estruturais pode ser encontradas nas referências 24, 25 e 57 deste trabalho.

Na prática (isto é, numa simulação de Dinâmica Molecular), uma *função de distribuição radial* é obtida simplesmente como a razão entre a densidade numeral média  $n(r)$  a uma distância  $r$  de um determinado átomo ou centro molecular e a densidade numeral de um gás ideal com o mesmo número de partículas e volume,  $n_{ideal} = N/V$ :

$$g(r) = \frac{n(r)}{n_{ideal}} = \frac{\langle N(r) \rangle}{(4\pi r^3/3)n_{ideal}} = \frac{1}{\Delta V_r n_{ideal}} \left\langle \sum_i \sum_{j>i}^r \int_0^r \delta(r'-r'_{ij}) dr' \right\rangle. \quad 2.9-10$$

Na expressão acima  $4\pi r^3/3 = \Delta V_r$ , ou seja, o volume desde uma distância zero até  $r$ .  $\langle N(r) \rangle$  é simplesmente o número médio de átomos ou centros dentro do volume  $\Delta V_r$ . Uma expressão análoga é dada para as funções de distribuição espaciais:

$$g(r, \theta) = \frac{1}{\Delta V_{r,\theta} n_{ideal}} \left\langle \sum_i \sum_{j>i}^r \int_0^r \delta(r'-r'_{ij}) dr' \int_0^\theta \delta(\theta'-\theta'_{ij}) d\theta' \right\rangle. \quad 2.9-11$$

Destas funções de distribuição podem-se extrair informações sobre a estrutura do líquido em estudo, como dados sobre coordenação e possíveis ligações de hidrogênio, bem como sobre orientações preferenciais entre planos moleculares.

Outro ponto interessante a ser explorado é a relação entre o conjunto de todas as  $g(r)$  e o fator de estrutura  $S(Q)$ , obtido por difração de nêutrons. A  $g(r)$  da difração de nêutrons é dada por

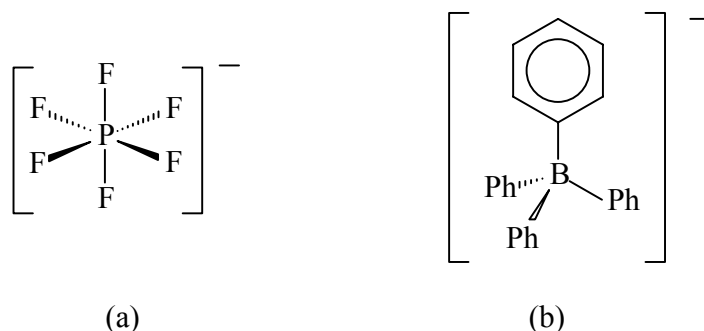
$$g_n(r) = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \bar{b}_i \bar{b}_j g_{ij}(r_{ij})}{\left( \sum_i x_i \bar{b}_i \right)^2}, \quad 2.9-12$$

em que  $x_i$  e  $\bar{b}_i$  representam, respectivamente, a fração molar e a seção de choque da espécie atômica  $i$ . A transformada de Fourier de  $g_n(r)$  fornece o referido fator de estrutura, o qual é obtido experimentalmente.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 PROGRAMAS E MÉTODOS EMPREGADOS

Neste trabalho realizamos simulações computacionais de LIs formados por cátions do tipo dialquilimidazólio e os ânions hexafluorfosfato e tetrafenilborato. Inicialmente, desenvolveram-se parâmetros para os dois ânions dentro da metodologia AMBER. Os cátions já possuíam um conjunto completo de parâmetros de campo de força desenvolvido<sup>14,15</sup>. As estruturas dos ânions são apresentadas a seguir.



**Figura 3.** Ânions estudados neste trabalho: (a) Hexafluorfosfato e (b) Tetrafenilborato.

Para o cálculo das cargas atômicas puntuais, foi gerado via cálculo *ab initio* um grid de potencial eletrostático para cada ânion a partir de sua estrutura otimizada. Estes cálculos foram realizados por Elvis Böes utilizando o programa GAMESS<sup>74</sup>, num nível UHF/ 6-31G(d)<sup>23,75,76</sup>. As cargas foram obtidas segundo a metodologia RESP em dois estágios com função de restrição hiperbólica<sup>46,47,48</sup>.

Os parâmetros de estiramento, deformação angular e torção que ainda não constavam no campo de força AMBER foram desenvolvidos realizando uma minimização clássica seguida de análise de modos normais, utilizando os programas minimize e vibrate, pertencentes ao pacote de programas TINKER<sup>77</sup>. Para o cálculo dos momentos dipolares dos ânions foi utilizado o programa analyze (que também faz parte do TINKER). As geometrias moleculares utilizadas nesta etapa foram aquelas obtidas *ab initio*. As frequências obtidas desta maneira foram comparadas com as frequências calculadas *ab initio*. O procedimento foi repetido até que as frequências obtidas por análise de modos normais apresentassem alguma concordância com o

espectro obtido *ab initio* (tabelas 4.1 e 4.2, no capítulo seguinte). Os parâmetros referentes ao estiramento e às deformações angulares envolvendo o átomo de boro no tetrafenilborato foram transferidas de outro campo de força<sup>78</sup>.

Os cálculos de Dinâmica Molecular foram realizados com o programa M.DynaMix 4.3<sup>79</sup>, utilizando condições de contorno periódicas e um algoritmo de integração *Leap-Frog* (seção 2.4) com duplo passo de integração<sup>57,79</sup>, sendo o longo de 2 fs. Mantivemos a orientação<sup>79</sup> de utilizar um passo de integração curto dez vezes menor que o longo. O raio de corte para as interações foi tomado como 17 ângstrons em simulações com os cátions BMI<sup>+</sup> e EMI<sup>+</sup> e 15 ângstrons em simulações com o MMI<sup>+</sup>, um pouco menores que a metade do lado de cada caixa cúbica simulada, evitando assim a dupla contagem de interações<sup>24</sup>. As interações eletrostáticas foram tratadas com Somas de Ewald, com os parâmetros de controle  $\alpha R$  e  $k^2/4\alpha^2$  mantidos respectivamente em 3,1416 e 9,81. Em cada simulação foi utilizado o termostato de Nosé-Hoover, com uma constante de acoplamento  $\tau$  de 30 fs. Nas simulações no ensemble isotérmico-isobárico empregou-se um barostato de Nosé com constante de acoplamento de 400 fs. Foram simulados sistemas contendo 128 cátions e 128 ânions, com uma equilibrção de – em torno de – 150.000 passos (longos). A equilibrção foi realizada no ensemble NPT para a obtenção das densidades dos líquidos e durante este período foram acompanhadas as evoluções das propriedades termodinâmicas de cada sistema. Quando estas propriedades estivessem flutuando em torno de um valor médio constante, o sistema considerado estava em equilíbrio e passava-se a simulações para a aquisição de dados no ensemble NVT. Nesta etapa, cada líquido foi simulado por, pelo menos, 200.000 passos (400 ps). A partir da energia potencial intermolecular de cada líquido foram calculadas as suas entalpias de vaporização nas temperaturas simuladas. Foram também salvas as trajetórias durante a etapa de aquisição, de cinco em cinco passos de integração, para sua posterior análise com o programa TRANAL<sup>79</sup>. Assim, puderam-se obter as funções de distribuição radial, os deslocamentos quadráticos médios para cátions e ânions e os coeficientes de difusão para cada espécie, bem como suas condutividades elétricas. As trajetórias também puderam ser usadas para a definição da estrutura espacial dos líquidos e comparação com dados de difração de nêutrons, utilizando um pacote de programas desenvolvido por um dos membros do Grupo de Química Teórica da UFRGS<sup>80</sup>.

A versão do M.DynaMix utilizada permitia também que se salvassem as velocidades de cada partícula para o posterior cálculo da condutividade elétrica a partir da 3ª função de correlação temporal apresentada na tabela 2.1.

### **3.2 MODELAGEM DOS ÂNIONS ESTUDADOS**

Na realização deste trabalho foram utilizados cátions contendo o anel imidazólio, para os quais já existia um campo de força desenvolvido dentro da metodologia AMBER<sup>14,15</sup>. Esta parametrização foi realizada tomando-se como estrutura básica dos cátions a cadeia lateral da histidina protonada (um anel imidazólio protonado). No caso dos ânions, apenas os parâmetros de van der Waals do flúor e do fósforo e os parâmetros vibracionais dos grupos aromáticos do tetrafenilborato foram tomados diretamente do campo de força AMBER. Todos os carbonos do tetrafenilborato são identificados neste campo de força como CA (carbonos de anel aromático) e os hidrogênios como HA (hidrogênios de anel aromático). Os parâmetros vibracionais envolvendo o átomo de boro (estiramentos, deformações angulares e diedros) foram transferidos do campo de força GROMOS<sup>78</sup>, os quais apresentaram bons resultados na etapa de análise de modos normais. Os parâmetros de van der Waals do boro foram transferidos do campo de força DREIDING<sup>81</sup>, já que o seu desenvolvimento é bastante complicado e geralmente envolve o ajuste dos seus valores frente a dados experimentais. Os parâmetros vibracionais do hexafluorofosfato foram desenvolvidos neste trabalho dentro da metodologia AMBER.

### **3.3 ESCOLHA DOS CÁTIOS E ÂNIONS ESTUDADOS**

Como objetivos deste trabalho, podemos frisar os seguintes pontos:

i) Desenvolvimento de campo de força para a simulação computacional de LIs dentro da metodologia AMBER, bem como a validação do campo de força desenvolvido mediante comparação de dados experimentais (como densidade, condutividade e fator de estrutura) com dados obtidos a partir das simulações.

ii) Estudo do efeito do tamanho do ânion e da cadeia lateral do cátion nas propriedades termodinâmicas, de transporte e estruturais dos LIs.

Para tal, foram escolhidos os cátions e ânions apresentados na tabela abaixo.

**Tabela II.** Cátions e ânions estudados neste trabalho.

Sigla	Nome IUPAC
<b>Cátions</b>	
<b>MMI<sup>+</sup></b>	1,3-dimetilimidazólio
<b>EMI<sup>+</sup></b>	1-etil-3-metilimidazólio
<b>BMI<sup>+</sup></b>	1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
<b>Ânions</b>	
<b>PF<sub>6</sub><sup>-</sup></b>	Hexafluorofosfato
<b>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	Tetrafenilborato

Foram realizadas simulações de Dinâmica Molecular para quase todas as combinações de cátions e ânions apresentados acima, visando atingir os objetivos propostos. Na tabela abaixo relacionam-se os LIs simulados e seus respectivos estados termodinâmicos.

**Tabela III.** Estados termodinâmicos e condutividade elétrica dos líquidos iônicos estudados neste trabalho.

Líquido Iônico	T / K	$\rho$ / g.cm <sup>-3</sup>	$\kappa$ / S.m <sup>-1</sup>
<b>BMIPF<sub>6</sub></b>	303	1,370	0,1460
<b>BMIPF<sub>6</sub></b>	335	-	0,6560
<b>EMIPF<sub>6</sub></b>	335	1,544	-
<b>MMIPF<sub>6</sub></b>	400	-	-
<b>BMIBPh<sub>4</sub></b>	353	-	-
<b>EMIBPh<sub>4</sub></b>	353	-	-

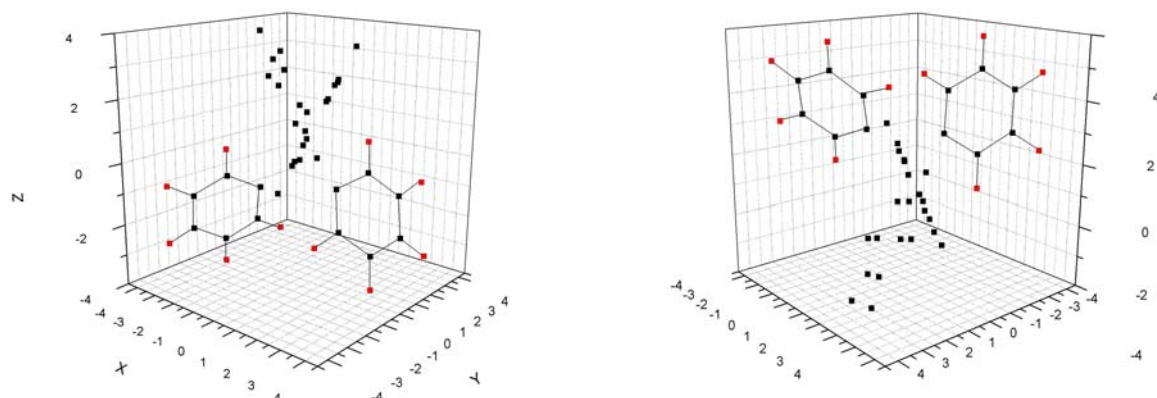
## **4. RESULTADOS**

### **4.1 ESTRUTURAS MOLECULARES, MOMENTOS MULTIPOLARES E ANÁLISE DE MODOS NORMAIS**

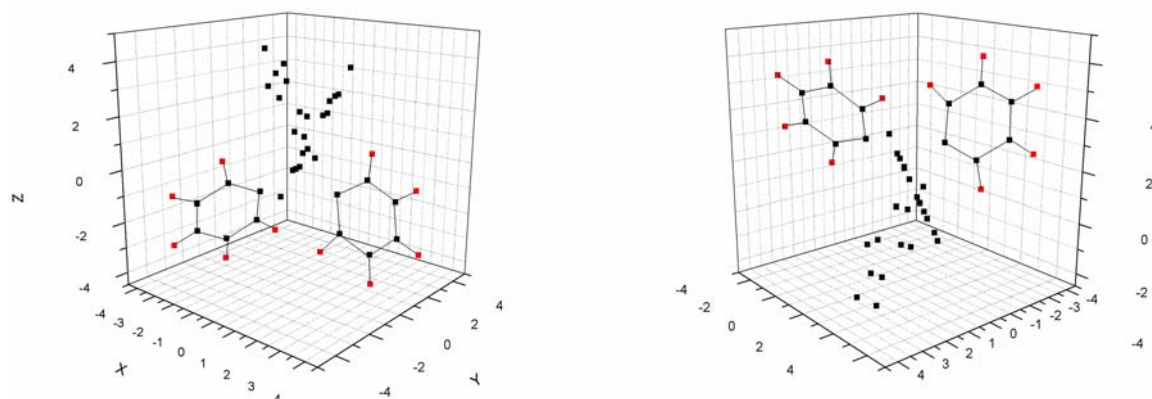
Como primeira etapa na validação do modelo de potencial proposto para os ânions são avaliadas as suas estruturas aniônicas, os seus momentos multipolares e os resultados da análise de modos normais de vibração. Uma estrutura aniônica é o conjunto de suas coordenadas atômicas, obtidas por minimização em cálculo de Mecânica Molecular (MM). Estas estruturas são comparadas às estruturas obtidas por otimização geométrica por cálculo de Mecânica Quântica (MQ), ou a dados experimentais quando disponíveis. Os momentos multipolares são obtidos então para estas estruturas otimizadas e comparados aos momentos obtidos por MQ, servindo isso como uma indicação da qualidade dos parâmetros (principalmente as cargas) utilizados na MM e como uma indicação de possíveis distorções moleculares. As frequências dos modos normais calculadas por MM utilizando-se também as estruturas minimizadas são comparadas às frequências obtidas por MQ, sendo este o primeiro passo a ser tomado na validação do campo de força, de acordo com a metodologia AMBER.

#### **4.1.1 ESTRUTURAS MOLECULARES**

A estrutura minimizada do hexafluorofosfato mostrou comprimentos de ligação P-F e ângulos F-P-F iguais aos valores de equilíbrio (Tabelas XII e XIII), o que era esperado já que neste caso não existem interações entre átomos distanciados por mais de uma ligação covalente e as interações eletrostáticas e de van der Waals intramoleculares são todas nulas. A estrutura molecular do tetrafenilborato minimizada por MM pode ser comparada a sua estrutura otimizada por cálculo quântico, conforme mostrado nas figuras 4 e 5 abaixo.

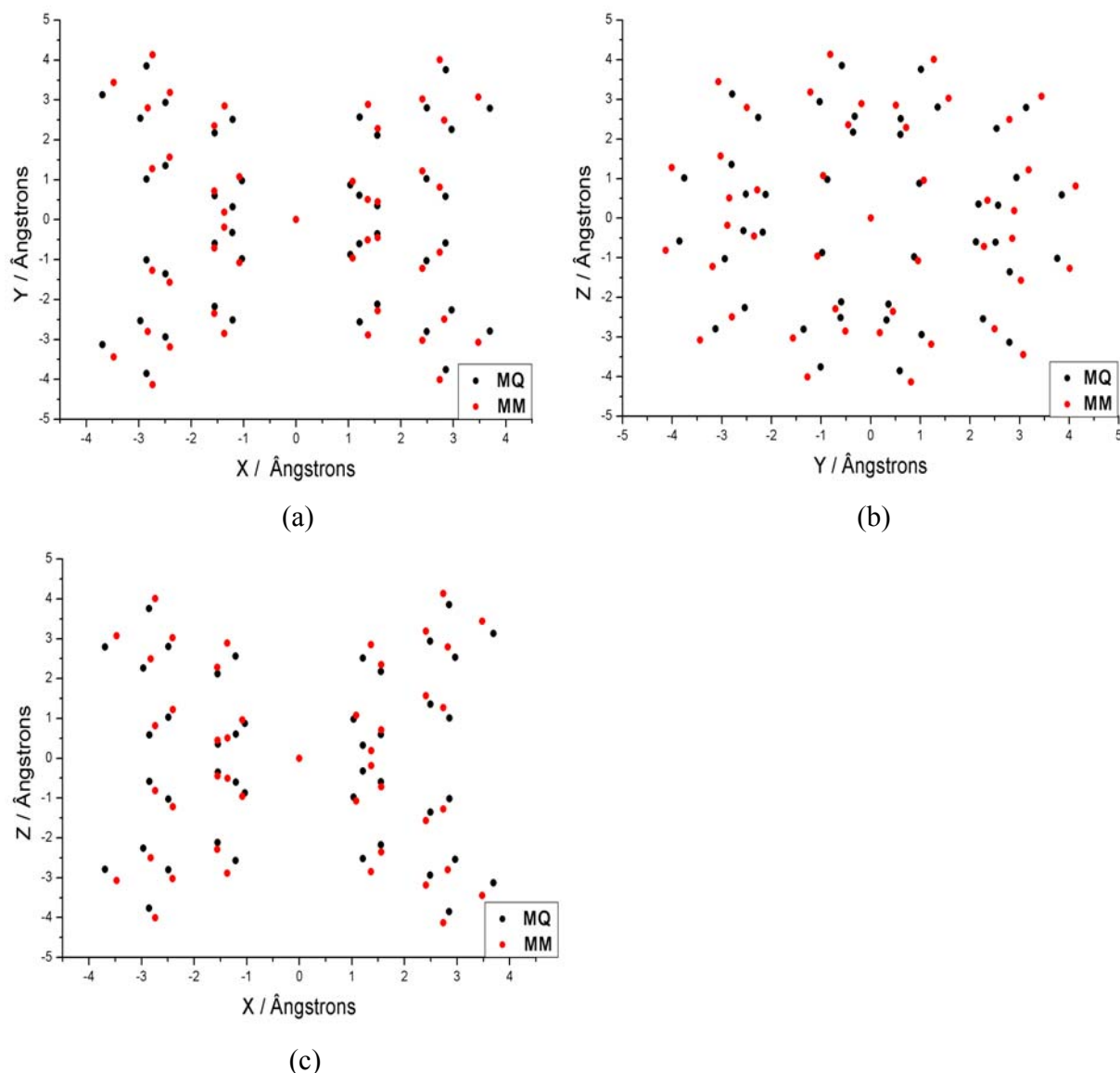


**Figura 4.** Coordenadas atômicas dos átomos do tetrafenilborato obtidas por cálculo *ab initio*, sob dois pontos de vista distintos e mostrando fenilas em detalhe.



**Figura 5.** Coordenadas atômicas dos átomos do tetrafenilborato obtidas por mecânica molecular, sob dois pontos de vista distintos e mostrando fenilas em detalhe.

Observa-se pelas figuras 4 e 5 que qualitativamente a modelagem molecular proposta para o tetrafenilborato reproduz bastante bem a sua estrutura obtida por cálculo *ab initio*. Uma comparação mais detalhada dos desvios das coordenadas atômicas do tetrafenilborato é feita projetando-se as mesmas nos planos x-y, y-z e z-x (Figura 6), onde visualmente (e portanto de maneira também qualitativa) se constata que a grande maioria das referidas projeções MQ e MM não diferem de mais de 0,5 Å. Este resultado pode ser considerado bastante bom dado o grande tamanho dos grupos aromáticos.

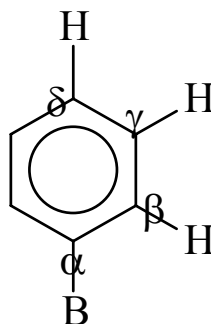


**Figura 6.** Comparação entre projeções das coordenadas atômicas dos átomos do tetrafenilborato nos planos x-y (a), y-z (b), e x-z (c) obtidas por MQ e MM.

Os comprimentos de ligação B-C e o ângulo C-B-C médio (parâmetros de interesse importantes neste trabalho, sendo a média tomada sobre todos os comprimentos ou ângulos equivalentes presentes no ânion) obtidos por MM concordam bastante bem com os mesmos valores obtidos por cálculo *ab initio*. O comprimento de ligação B-C obtido por MQ ficou em 1,673 Å e por MM em 1,799 Å, com um desvio absoluto de 0,126 e percentual de 7,5 %. O ângulo C-B-C calculado por MQ foi de 109,49° e por MM também de 109,49°; o ângulo B-C-C



calculado por MQ foi de 122,40° e por MM de 122,36°. Os demais comprimentos de ligação e ângulos no tetrafenilborato obtidos por MM também reproduziram bastante bem os valores obtidos por MQ (Tabela IV e V). A nomenclatura adotada para os átomos do tetrafenilborato é apresentada na figura 7.



**Figura 7.** Nomenclatura dos carbonos e hidrogênios no tetrafenilborato.

**Tabela IV.** Comparação entre os comprimentos de ligação do tetrafenilborato obtidos por MQ e MM.

Ligação	MQ / Ângstrons	MM / Ângstrons	Desvio absoluto	Desvio percentual
<b>B-C<sub>α</sub></b>	1,673	1,799	0,126	7,53 %
<b>C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub></b>	1,400	1,456	0,056	4,00 %
<b>C<sub>β</sub>-C<sub>γ</sub></b>	1,387	1,416	0,029	2,09 %
<b>C<sub>γ</sub>-C<sub>δ</sub></b>	1,385	1,401	0,016	1,16 %
<b>C<sub>β</sub>-H<sub>β</sub></b>	1,071	1,100	0,029	2,71 %
<b>C<sub>γ</sub>-H<sub>γ</sub></b>	1,078	1,080	0,002	0,19 %
<b>C<sub>δ</sub>-H<sub>δ</sub></b>	1,078	1,080	0,002	0,19 %

Compreende-se que o erro no comprimento de ligação B-C (7,5 %) é intrínseco à metodologia AMBER para o desenvolvimento de tais parâmetros, pois nesta tomam-se como valores de equilíbrio para o modelo de potencial harmônico (eq. 2.1-01) os próprios comprimentos de ligação obtidos por MQ. Esta aproximação, em geral, não é necessariamente boa para moléculas grandes como o tetrafenilborato, já que o ambiente químico pode levar um comprimento de ligação a ser maior ou menor que o seu valor de equilíbrio. Na tabela V

apresentam-se os ângulos do tetrafenilborato que envolvem o átomo de boro obtidos por, MQ e MM, os quais apresentam boa concordância.

**Tabela V.** Comparação entre ângulos do tetrafenilborato que envolvem o átomo de boro, obtidos por MQ e MM.

Ligação	MQ / graus	MM / graus	Desvio absoluto	Desvio percentual
$C_{\alpha}$ -B- $C_{\alpha}$	109,49	109,49	0,00	0,00 %
B- $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$	122,40	122,36	-0,04	-0,03 %

#### 4.1.2 MOMENTOS MULTIPOLARES

As estruturas dos ânions minimizadas por MM também foram utilizadas para o cálculo de seus momentos multipolares<sup>82</sup>, com a finalidade de verificar a existência de quaisquer distorções estruturais (principalmente no caso do tetrafenilborato). Como esperado pelas simetrias moleculares, os momentos de dipolo dos dois ânions em questão resultaram serem nulos.

O tetrafenilborato (se considerado como possuindo simetria tetraédrica<sup>†</sup>) deve apresentar como primeiro momento eletrostático não nulo o octupolo (à exceção da carga total, pois trata-se de um ânion). No caso do hexafluorofosfato (simetria octaédrica), o primeiro momento não nulo é o hexadecapolo. No entanto, verificou-se tanto por MQ como por MM que o tetrafenilborato apresentou um quadrupolo com componentes diferentes de zero, devido a distorções das fenilas neste ânion. Este fato, apesar de parecer uma não conformidade, é útil na validação do modelo proposto (principalmente as cargas), porque as estruturas moleculares obtidas para este ânion por MQ e por MM são bastante semelhantes. Sendo assim, a validade dos parâmetros empregados na MM pode ser inferida também através da igualdade (ou semelhança) do quadrupolo molecular obtido nos dois métodos. A existência de um quadrupolo devido a uma estrutura distorcida, porém, não deve afetar os resultados dos cálculos de Dinâmica Molecular, porque lá os grupos aromáticos terão total liberdade de rotação e a conformação aniônica sofrerá alterações a cada passo de integração.

Na tabela VI são apresentadas as componentes diagonais do tensor quadrupolar para o tetrafenilborato.

<sup>†</sup> De fato, o tetrafenilborato não possui simetria tetraédrica.

**Tabela VI.** Comparação entre as componentes diagonais do tensor quadrupolar (sem traço) do tetrafenilborato obtidos por MQ e por MM. Os índices 1, 2 e 3 referem-se respectivamente às coordenadas x, y e z.

	MQ / D.Å	MM / D.Å	Desvio absoluto	Desvio percentual
<b>Q<sub>11</sub></b>	-12,752	-11,311	1,411	11,30 %
<b>Q<sub>22</sub></b>	6,377	5,655	-0,722	11,32 %
<b>Q<sub>33</sub></b>	6,376	5,655	-0,721	11,31 %

Os valores conseguidos por MM para as componentes diagonais do quadrupolo do tetrafenilborato aproximam-se bastante daqueles obtidos por cálculo *ab initio*, indicando a precisão do modelo de potencial proposto para a descrição das interações envolvendo este ânion, principalmente no que diz respeito às cargas.

A verificação da qualidade das cargas RESP obtidas pode ser feita mediante a comparação dos momentos multipolares obtidos por MQ com os respectivos momentos obtidos para uma molécula cuja estrutura tenha sido minimizada por MM, utilizando as cargas RESP como parâmetros (como feito acima) ou então através do desvio-padrão do ajuste das cargas, relacionado à função minimizada na equação (2.2-01). Os dois critérios podem ser considerados equivalentes, pois em última análise ambos relacionam-se à maneira ou intensidade com que a molécula em questão irá interagir com outras espécies químicas em sua vizinhança. Na tabela VII são apresentados os desvios-padrão obtidos para o ajuste das cargas ao potencial eletrostático circundante a cada ânion considerado.

**Tabela VII.** Desvios-padrão do ajuste das cargas atômicas ao potencial eletrostático circundante nos ânions Hexafluorofosfato e tetrafenilborato .

Ânion	$\chi_{esp}^2$	Desvio-Padrão
<b>Hexafluorofosfato</b>	0,001	0,00099
<b>Tetrafenilborato</b>	0,003	0,00137

Observa-se pelos baixos desvios calculados que as cargas RESP obtidas devem reproduzir com bastante fidelidade o potencial eletrostático circundante e, portanto as interações entre os ânions e as moléculas vizinhas.

### 4.1.3 ANÁLISE DE MODOS NORMAIS

Para a análise de modos normais (AMN) foi utilizado o conjunto completo de parâmetros dos ânions. As cargas atômicas obtidas para o tetrafenilborato também têm relevância nesta etapa, pois este ânion apresenta átomos distanciados por mais de duas ligações covalentes. A AMN foi realizada após uma minimização por MM das estruturas moleculares. Nas tabelas VIII e IX apresentam-se as frequências dos modos normais obtidos por cálculo *ab initio* selecionados para AMN e seus valores obtidos por este método. Os parâmetros vibracionais, de van der Waals e as cargas atômicas utilizadas nesta etapa são apresentadas um pouco mais adiante. Conclui-se que a AMN dos ânions de interesse com o conjunto de parâmetros propostos apresenta uma boa concordância com os dados obtidos por cálculo *ab initio*.

**Tabela VIII.** Frequências dos modos normais obtidas obtidas com o conjunto de parâmetros proposto e obtidas por cálculo *ab initio* para o tetrafenilborato.

<b>Modo Normal</b>	<b>Frequência AMN / cm<sup>-1</sup></b>	<b>Frequência <i>ab initio</i> / cm<sup>-1</sup></b>	<b>Erro / %</b>
<b>23</b>	352,10	260,49	35,51
<b>32</b>	482,58	511,79	-5,71
<b>34</b>	613,98	603,53	1,73
<b>40</b>	653,10	651,36	0,26
<b>51</b>	837,61	827,14	1,27
<b>72</b>	1061,97	1007,92	5,36
<b>80</b>	1108,76	1072,57	3,37
<b>81</b>	1180,71	1074,62	9,87
<b>85</b>	1232,55	1101,68	11,88
<b>87</b>	1261,35	1105,42	14,11
<b>104</b>	1704,34	1483,76	14,87
<b>106</b>	1712,60	1483,78	15,42
<b>112</b>	1818,24	1600,37	13,61

**Tabela IX.** Freqüências dos modos normais obtidas obtidas com o conjunto de parâmetros proposto e obtidas por cálculo *ab initio* para o hexafluorfosfato.

Modo Normal	Freqüência AMN / $\text{cm}^{-1}$	Freqüência <i>ab initio</i> / $\text{cm}^{-1}$	Erro / %
7	344,25	289,19	19,04
10	437,15	438,79	-0,37
13	486,85	526,10	-7,46
16	568,25	569,94	-0,30
18	568,25	715,88	-20,62
19	967,97	850,98	13,75

Seguindo a metodologia AMBER apresentada no capítulo 2, puderam-se desenvolver as seguintes listas de parâmetros para os ânions hexafluorfosfato e tetrafenilborato.

**Tabela X.** Parâmetros de Lennard-Jones para os ânions estudados.

Átomo	$\sigma / \text{Å}^a$	$\epsilon / \text{kJ.mol}^{-1} a$
P	3,7418	0,83680
F	3,1181	0,25522
B	3,5814	0,39748
C	1,9080	0,35982
H	1,4590	0,06276

<sup>a</sup> Campo de força AMBER 99.

**Tabela XI.** Cargas desenvolvidas neste trabalho.

Átomo	q/e <sup>b</sup>
P	0,761
F	-0,294
B	-0,010
C <sub>α</sub>	-0,003
C <sub>β</sub>	-0,088
C <sub>γ</sub>	-0,208
C <sub>δ</sub>	-0,152
H <sub>β</sub>	0,079
H <sub>γ</sub>	0,117
H <sub>δ</sub>	0,107

Os parâmetros de Lennard-Jones utilizados já constavam no AMBER. No AMBER, C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub>, C<sub>γ</sub>, e C<sub>δ</sub> identificam-se como CA. H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, e H<sub>δ</sub> identificam-se como HA. A distinção feita aqui deve-se às diferentes cargas dos átomos de mesma espécie localizados a distâncias diferentes do átomo de boro (figura 7). Todas as cargas apresentadas na tabela XI foram desenvolvidas neste trabalho utilizando o programa RESP.

Nas tabelas XII, XIII, XIV e XV apresentam-se respectivamente os parâmetros de estiramento, deformação angular, torsionais próprios e torsionais impróprios utilizados, sendo que alguns destes já constavam no AMBER e os restantes foram desenvolvidos neste trabalho (como indicado nas próprias tabelas). As constantes de força de estiramento e deformação angular do tetrafenilborato foram tomadas da referência 78, pois apresentaram os melhores resultados análise de modos normais. Porém, nesta mesma análise escalamos a constante de força das torções X-CA-CA-X padrão do AMBER (X pode ser qualquer átomo) por um fator de 0,8 para uma melhor concordância entre frequências clássicas e *ab initio*. A constante de força do diedro próprio envolvendo o boro como um dos átomos centrais foi tomada como zero, permitindo a livre rotação das fenilas do tetrafenilborato<sup>78</sup>. É interessante notar a alta constante de força de deformação angular do ângulo F-P-F, incomum no campo de força AMBER. Este valor é corroborado, porém, pelo alto valor encontrado para as constantes de força das deformações angulares OS-P-O2 e O2-P-O2, 418,4 e 585,76 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. (OS e O2 correspondem a oxigênio em ésteres e fosfatos). O comprimento de ligação P-F experimental obtido por métodos cristalográficos<sup>83</sup> é de 1,575, em boa concordância com o nosso valor teórico.

**Tabela XII.** Parâmetros de estiramento dos ânions estudados.

<b>Geometria de Equilíbrio / Å</b>	<b>Constante de Força / kJ. Mol<sup>-1</sup>. Å<sup>-2</sup></b>
<b>P-F<sup>b</sup></b>	1,606
<b>B-C<sup>b</sup></b>	1,673
<b>C-C<sup>a</sup></b>	1,400
<b>C-H<sup>a</sup></b>	1,080

<sup>a</sup> Campo de força AMBER 99. <sup>b</sup> Este trabalho.

**Tabela XIII.** Parâmetros de deformação angular dos ânions estudados.

<b>Geometria de Equilíbrio / graus</b>	<b>Constante de Força / kJ. Mol<sup>-1</sup>.rad<sup>-2</sup></b>
<b>F-P-F<sup>b</sup></b>	90,0
<b>C-B-C<sup>b</sup></b>	109,5
<b>C-C-B<sup>b</sup></b>	120,0
<b>C-C-C<sup>a</sup></b>	120,0
<b>C-C-H<sup>a</sup></b>	120,0

<sup>a</sup> Campo de força AMBER 99. <sup>b</sup> Este trabalho.

**Tabela XIV.** Parâmetros dos potenciais diedrais dos ânions estudados.

<b>γ / graus</b>	<b>Constante de Força / kJ. Mol<sup>-1</sup></b>	<b>n</b>
<b>X-C-C-X<sup>c</sup></b>	180	2
<b>C-C-B-C<sup>d</sup></b>	0	3

<sup>c</sup> Campo de força AMBER 99 (multiplicado por 0,8). <sup>d</sup> Referência 78.

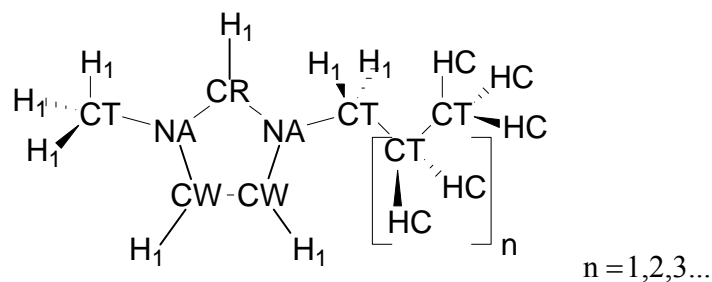
**Tabela XV.** Parâmetros dos potenciais diedrais impróprios dos ânions estudados.

<b>γ / graus</b>	<b>Constante de Força / kJ. Mol<sup>-1</sup></b>	<b>n</b>
<b>X-X-C-H<sup>a</sup></b>	180	2
<b>C-C-B-C<sup>e</sup></b>	180	2

<sup>a</sup> Campo de força AMBER 99. <sup>e</sup> Escolhido em analogia ao anterior.

O campo de força adotado para os cátions já havia sido proposto e validado dentro da metodologia AMBER nas referências 14, 15 e 38. A escolha daqueles parâmetros partiu inicialmente de uma analogia entre o anel imidazólio e a histidina protonada, justificada pela alta confiabilidade atribuída aos mesmos, dada a importância bioquímica da histidina. As cadeias laterais dos cátions foram modeladas selecionando-se para os carbonos o tipo CT (carbono com hibridização  $sp^3$ ) e para os hidrogênios ligados a carbonos distantes do anel por mais de uma ligação o tipo HC. Para os hidrogênios restantes (ligados a carbonos que por sua vez se ligam a um nitrogênio) foi selecionado o tipo H1 (hidrogênio ligado a carbono  $sp^3$  que esteja ligado a um átomo retirador de elétrons). Maiores detalhes à respeito da modelagem dos cátions podem ser encontradas nas referências já citadas.

Na figura abaixo encontra-se a nomenclatura utilizada para identificar os átomos dos cátions estudados.



**Figura 8.** Nomenclatura AMBER para os átomos dos cátions estudados neste trabalho.

Abaixo relacionamos os parâmetros de van der Waals e vibracionais para os cátions estudados. Logo após as tabelas, na figura 9, são apresentadas as cargas puntuais atribuídas a cada átomo dos três cátions de interesse.



**Tabela XVI.** Parâmetros de Lennard-Jones para os cátions estudados, selecionados do campo de força AMBER.

Átomo	$\sigma / \text{Å}$	$\epsilon / \text{kJ.mol}^{-1}$
HC	2,6495	0,0657
H1	2,4714	0,0657
H4	2,5106	0,0628
H5	2,4215	0,0628
CT	3,3997	0,4577
CR	3,3997	0,3598
CW	3,3997	0,3598
NA	3,2500	0,7113

**Tabela XVII.** Parâmetros de estiramento dos cátions estudados, selecionados do campo de força AMBER.

	Geometria de Equilíbrio / $\text{Å}$	Constante de Força / $\text{kJ. mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-2}$
CT-CT	1,526	1297,04
CT-H1	1,090	1422,56
CT-HC	1,090	1422,56
CT-NA	1,475	1410,01
CR-H5	1,080	1535,53
CR-NA	1,343	1995,77
CW-H4	1,080	1535,53
CW-NA	1,381	1786,57
CW-CW	1,350	2297,02

**Tabela XVIII.** Parâmetros de deformação angular dos cátions estudados, selecionados no campo de força AMBER.

<b>Geometria de Equilíbrio / graus</b>	<b>Constante de Força / kJ. mol<sup>-1</sup>.rad<sup>-2</sup></b>	
<b>H1-CT-H1</b>	109,5	146,44
<b>H1-CT-NA</b>	109,5	209,20
<b>CR-NA-CT</b>	128,8	292,88
<b>CW-NA-CT</b>	121,2	292,88
<b>CW-CW-NA</b>	121,2	292,88
<b>CW-CW-H4</b>	119,7	146,44
<b>CT-CT-CT</b>	109,5	167,36
<b>CT-CT-H1</b>	109,5	209,20
<b>CT-CT-HC</b>	109,5	209,20
<b>HC-CT-HC</b>	109,5	146,44
<b>CT-CT-NA</b>	109,5	209,20
<b>NA-CR-NA</b>	120,0	292,88
<b>NA-CR-H5</b>	120,0	146,44
<b>CR-NA-CW</b>	120,0	292,88
<b>NA-CW-H4</b>	120,0	146,44

**Tabela XIX.** Parâmetros dos potenciais diedrais dos cátions estudados, selecionados no AMBER.

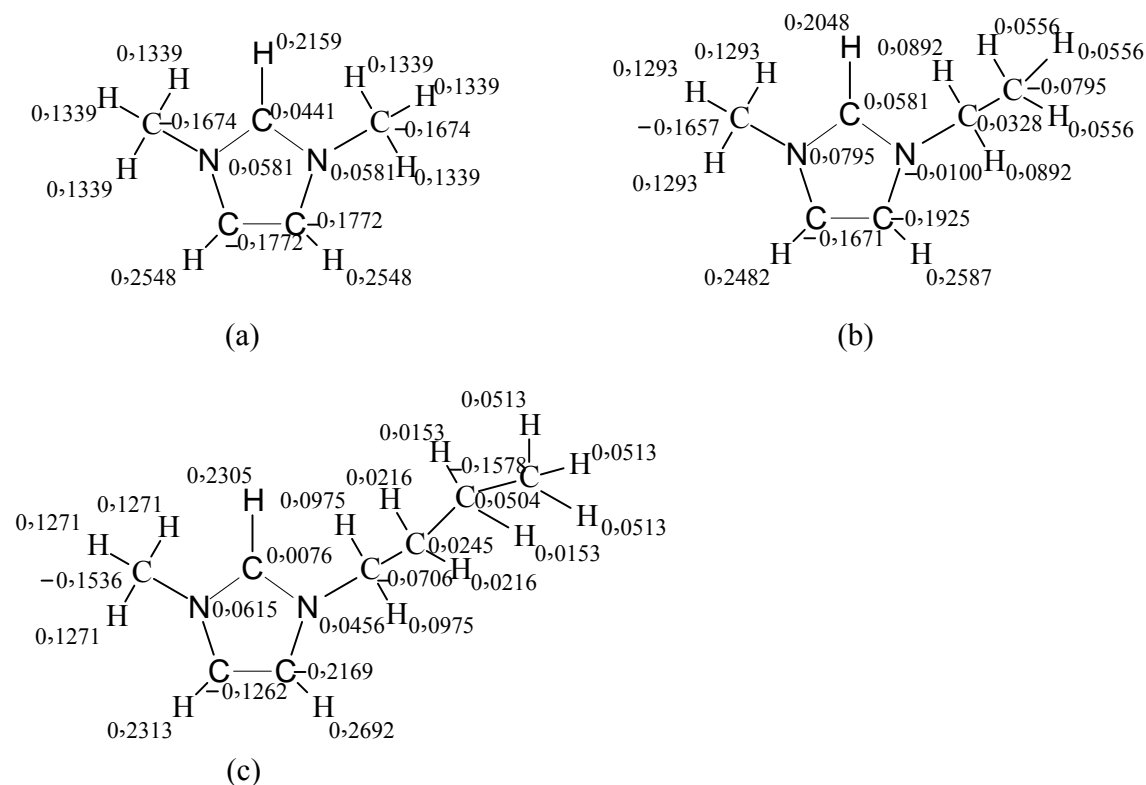
	<b><math>\gamma</math> / graus</b>	<b>Constante de Força / kJ. mol<sup>-1</sup></b>	<b>n</b>
<b>NA-CR-NA-CT</b>	180	7,1128	2
<b>H5-CR-NA-CT</b>	180	7,1128	2
<b>H5-CR-NA-CW</b>	180	9,7278	2
<b>NA-CR-NA-CW</b>	180	9,7278	2
<b>X-CT-CT-X</b>	0	0,6508	3
<b>X-CT-NA-X</b>	0	0,0000	2
<b>X-CW-CW-X</b>	180	27,8236	2
<b>CW-CW-NA-CR</b>	180	7,7404	2

**Tabela XIX (Continuação).** Parâmetros dos potenciais diedrais dos cátions estudados, selecionados no AMBER.

	$\gamma$ / graus	Constante de Força / $\text{kJ. mol}^{-1}$	n
CW-CW-NA-CT	180	7,7404	2
H4-CW-NA-CR	180	6,2760	2
H4-CW-NA-CT	180	7,7404	2

**Tabela XXI.** Parâmetros dos potenciais diedrais impróprios dos cátions estudados, selecionados no campo de força AMBER.

	$\gamma$ / graus	Constante de Força / $\text{kJ. mol}^{-1}$	n
X-X-CR-H5	180	4,6024	2
X-X-CW-H4	180	4,6024	2
X-X-CT-NA	180	4,1840	2



**Figura 9.** (a) cargas puntuais dos átomos do  $\text{MMI}^+$ . (b) cargas puntuais dos átomos do  $\text{EMI}^+$ . (c) cargas puntuais dos átomos do  $\text{BMI}^+$ .

## 4.2. DENSIDADES, CONTRIBUIÇÕES ENERGÉTICAS E ENTALPIAS DE VAPORIZAÇÃO

Uma das primeiras grandezas físicas que podem ser usadas para a validação de um campo de força é a densidade obtida por simulação de dinâmica molecular envolvendo a espécie química parametrizada. Estas simulações são realizadas no ensemble NpT, pois neste ensemble o volume da caixa simulada fica livre. A densidade pode ser correlacionada com os coeficientes de transporte e com a energia intermolecular do líquido. No nosso estudo foram realizadas simulações dos líquidos contendo tetrafenilborato com os cátions  $\text{EMI}^+$  e  $\text{BMI}^+$  e hexafluorofosfato com os cátions  $\text{MMI}^+$ ,  $\text{EMI}^+$  e  $\text{BMI}^+$ . Este último LI foi simulado em duas temperaturas distintas, permitindo-nos uma avaliação do efeito da mesma sobre os resultados. Na tabela abaixo apresentamos os valores de densidade calculados por dinâmica molecular juntamente com os correspondentes dados experimentais (quando disponíveis).

**Tabela XXII.** Densidades dos LIs estudados.

LI	$\rho_{\text{DM}} / \text{g.cm}^{-3}$	$\rho_{\text{EXP}} / \text{g.cm}^{-3}$	Erro / %
<b>BMIPF<sub>6</sub> (303 K)</b>	1,335	1,370 <sup>a</sup>	-2,55
<b>BMIPF<sub>6</sub> (335 K)</b>	1,306	-	-
<b>EMIPF<sub>6</sub> (335 K)</b>	1,412	1,544 <sup>b</sup>	-8,55
<b>MMIPF<sub>6</sub> (400 K)</b>	1,417	-	-
<b>BMIBPH<sub>4</sub> (353 K)</b>	1,488	-	-
<b>EMIBPH<sub>4</sub> (353 K)</b>	1,618	-	-

<sup>a</sup> 303 K, referência 34. <sup>b</sup> Referência 19.

Percebe-se que a densidade calculada para o BMIPF<sub>6</sub> na temperatura de 303 K ficou abaixo do valor experimental, mas com um erro bastante pequeno (erro absoluto de 0,035 g.cm<sup>-1</sup>). Em contraste, o erro na densidade do EMIPF<sub>6</sub> na temperatura de 335 K foi relativamente grande, provavelmente devido ao comprimento de ligação P-F (maior que o experimental) obtido na otimização geométrica do PF<sub>6</sub><sup>-</sup> e usado na simulação. Porém, comparando-se a densidade obtida por nós com a obtida em uma outra simulação do mesmo LI (1,452; referência 19), obtivemos um erro de -2,75 %. As demais densidades não possuem valor experimentalmente determinado.

Porém, a nossa confiança nos parâmetros empregados é justificada pelo que foi exposto no parágrafo anterior, principalmente no que diz respeito ao momento quadrupolar do tetrafenilborato. Os parâmetros de potencial de Lennard-Jones não entram em discussão. O conjunto de cargas proposto para o hexafluorofosfato é validado devido à comparação dos nossos resultados com dados de difração de nêutrons para o MMIPF<sub>6</sub>, como será apresentado na seção 4.6.

O fato de os LIs serem não voláteis é mais uma vantagem sua frente a solventes orgânicos comuns, pois são facilmente armazenados e não liberam vapores que possam contaminar o ambiente. A pressão de vapor desprezível dos líquidos iônicos (portanto a sua não volatilidade) possui relação direta com a forte contribuição eletrostática às suas energias potenciais intermoleculares. A entalpia de vaporização é dada aproximadamente pela fórmula abaixo:

$$\Delta H_{vap} = -U_{int} + RT, \quad 4.2-01$$

em que  $U_{int}$  é a energia intermolecular total do sistema. Na tabela XXIII são apresentadas as entalpias de vaporização calculadas, juntamente com as contribuições de Van der Waals e de Coulomb para o potencial intermolecular.

**Tabela XXIII.** Contribuições da energias intermoleculares para as entalpias de vaporização \*.

LI	$\Delta H_{vap}$	$-U_{Coul}$	$-U_{VDW}$	$-U_{int}$
<b>BMIPF<sub>6</sub></b> <sup>a</sup>	180,121	136,298 ± 0,0022	36,03	177,602 ± 0,0179
<b>BMIPF<sub>6</sub></b> <sup>b</sup>	172,976	135,626 ± 0,0026	34,64	170,191 ± 0,0200
<b>EMIPF<sub>6</sub></b> <sup>c</sup>	165,511	131,823 ± 0,0026	30,90	162,726 ± 0,0160
<b>MMIPF<sub>6</sub></b> <sup>d</sup>	175,961	146,157 ± 0,0076	26,48	172,635 ± 0,0401

\* Energias dadas em kJ.mol<sup>-1</sup>. <sup>a</sup> 303 K. <sup>b</sup> 335 K. <sup>c</sup> 353 K. <sup>d</sup> 400 K.

As energias eletrostáticas nos LIs são em torno de quatro a cinco vezes maiores que as contribuições de Van der Waals para a energia intermolecular, confirmando a afirmativa do parágrafo anterior. As entalpias de vaporização obtidas são da mesma ordem de grandeza que aquelas dos metais ou sais inorgânicos fundidos<sup>38</sup>, explicando assim a sua estabilidade na fase líquida (Por exemplo, a energia intermolecular no cloreto de prata é de -185 kJ.mol<sup>-1</sup> e a sua entalpia de vaporização é de 198 kJ.mol<sup>-1</sup>). Tanto as interações eletrostáticas como as de Van der

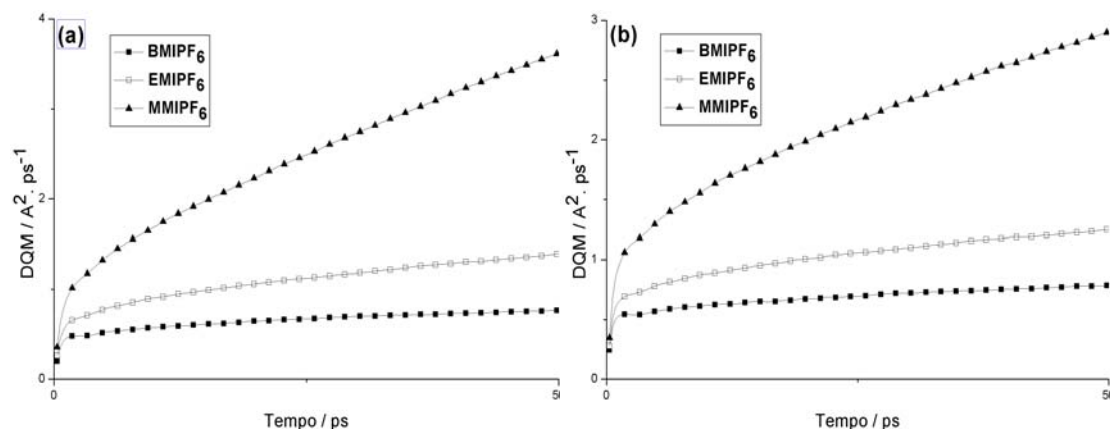
Waals do BMIPF<sub>6</sub> sofreram uma pequena redução quando do aumento da temperatura de 303 para 335 K, devido à menor densidade observada em temperaturas mais altas (tabela XXII).

### 4.3 DESLOCAMENTOS QUADRATICOS MÉDIOS, COEFICIENTES DE DIFUSÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Nesta seção será analisado o comportamento dinâmico em nível microscópico dos líquidos iônicos. A partir disso são obtidos, com as metodologias apresentadas na seção 2.8, seus coeficientes de difusão e a condutividade elétrica, os quais são comparados com valores experimentais e correlacionados com às massas e estruturas moleculares de cátions e ânions.

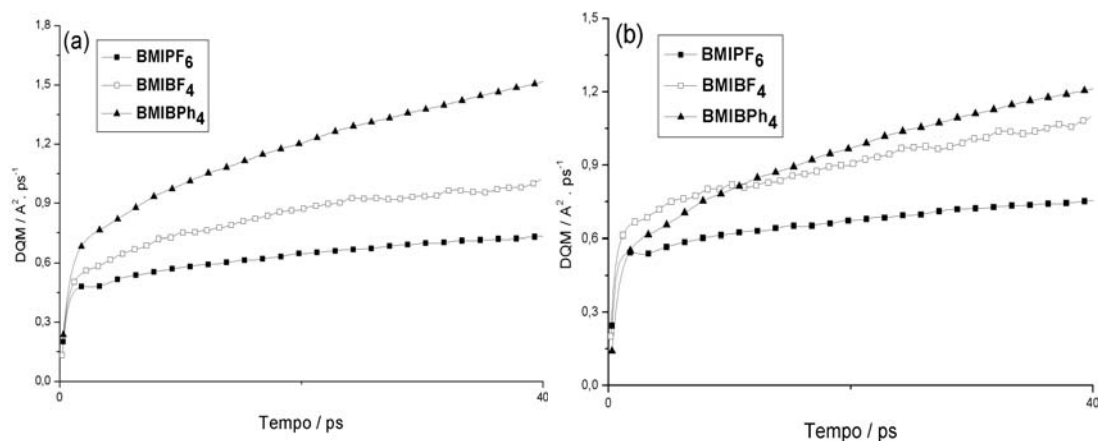
#### 4.3.1 DESLOCAMENTOS QUADRÁTICOS MÉDIOS E COEFICIENTES DE DIFUSÃO

A análise das trajetórias salvas durante as simulações de dinâmica molecular permitiu a obtenção dos deslocamentos quadráticos médios (DQMs) de cátions e ânions dos LIs. Abaixo apresentam-se estas funções para os cátions nos líquidos BMIPF<sub>6</sub> e EMIPF<sub>6</sub> a 335 K e para o MMIPF<sub>6</sub> a 400 K.



**Figura 10.** (a) Deslocamentos quadráticos médios de cátions para BMIPF<sub>6</sub>, EMIPF<sub>6</sub> e MMIPF<sub>6</sub>, mostrando o efeito do tamanho do substituinte do cátion. (b) Deslocamentos quadráticos médios de ânions para BMIPF<sub>6</sub>, EMIPF<sub>6</sub> e MMIPF<sub>6</sub>, mostrando o efeito do tamanho do substituinte do cátion.

Vê-se pela figura 10 que um aumento no tamanho da cadeia alquila do cátion dificulta tanto a autodifusão dos cátions como a dos ânions. Isto se deve a um aumento no volume efetivo e provavelmente a um desvio maior da simetria esférica do cátion. Este último fator é importante porque a forma de uma molécula pode ser relacionada ao que pode ser considerado como uma força de atrito que a mesma exerce contra o deslocamento de moléculas vizinhas.



**Figura 11.** (a) Deslocamentos quadráticos médios de cátions mostrando o efeito do ânion na difusão. (b) Deslocamentos quadráticos médios de ânions mostrando o efeito do ânion na difusão.

Com relação aos compostos cujos ânions possuem o boro como átomo central, observa-se que a substituição de átomos de flúor por fenilas proporciona uma difusão mais acelerada tanto ao cátion quanto ao próprio ânion devido ao empacotamento molecular favorecido pelo pequeno tamanho do  $\text{BF}_4^-$  comparado ao  $\text{BPh}_4^-$ . Certamente (e como se pode observar na parte b da figura) este efeito é bem menos pronunciado no ânion, dado a massa relativamente grande do  $\text{BPh}_4^-$ . Como na parte a o cátion é o mesmo ( $\text{BMI}^+$ ), o efeito de empacotamento é bastante visível. A baixa difusividade do  $\text{PF}_6^-$  (parte b) pode ser entendida como um efeito conjunto da sua massa relativamente grande e do empacotamento que deve ocorrer em líquidos iônicos contendo este ânion, em função do seu tamanho. No caso do cátion, ambos os ânions  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$  levam a uma baixa difusividade devido ao empacotamento. Este tipo de racionalização envolvendo uma propriedade física de interesse (como é a difusividade e também a condutividade elétrica) massa e empacotamento molecular é interessante em um processo de modelagem de um LI que conduza corrente elétrica de uma maneira mais ou menos eficiente.

Observa-se, como esperado, um DQM com comportamento linear para tempos longos. Constata-se também que existem para os LIs duas escalas de tempo para a difusão: uma para tempos até 4 ps e outra para tempos maiores. Este comportamento é observado experimentalmente por espalhamento quasi-elástico de nêutrons<sup>84</sup> e já foi obtido por dinâmica molecular<sup>13</sup> para o BMIPF<sub>6</sub> a 303 K. Pode-se estudar as implicações fenomenológicas deste perfil para os DQMs verificando quais parâmetros devem aparecer na solução da equação de Langevin<sup>13,25</sup> (velocidades iniciais, fricção). A tempos da ordem de sub-picossegundos todos os DQMs calculados apresentam uma dependência quadrática do tempo, correspondendo ao movimento clássico esperado para tempos muito curtos<sup>25</sup>.

A aplicação da relação (2.507) fornece os coeficientes de difusão para cátions e ânions estudados (tabela XXIV). Com estes, puderam-se calcular valores aproximados para a condutividade elétrica dos LIs, com base na equação de Nernst-Einstein<sup>69,85</sup>:

$$\kappa = \frac{ne^2}{k_B T} (D_+ + D_-), \quad 4.3-01$$

em que  $n$  é a densidade de portadores de carga,  $e$  é a carga elementar,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.  $D_+$  e  $D_-$  são os coeficientes de difusão do cátion e do ânion, respectivamente.

**Tabela XXIV.** Coeficientes de difusão de condutividades elétricas.

LI	$D_+ / 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_- / 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\kappa^{\text{N-E}} / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	$\kappa^{\text{exp}} / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
<b>BMIPF<sub>6</sub></b> <sup>a</sup>	5,423	3,583	0,1554	0,1460 <sup>d</sup>
<b>BMIPF<sub>6</sub></b> <sup>b</sup>	7,287	5,478	0,1976	0,6560 <sup>e</sup>
<b>EMIPF<sub>6</sub></b> <sup>b</sup>	14,272	8,145	0,4068	-
<b>MMIPF<sub>6</sub></b> <sup>c</sup>	52,716	33,871	1,4158	-
<b>BMIBPh<sub>4</sub></b> <sup>f</sup>	10,385	8,444	0,1934	-
<b>EMIBPh<sub>4</sub></b> <sup>f</sup>	14,054	6,573	0,2454	-

<sup>a</sup> 303 K. <sup>b</sup> 335 K. <sup>c</sup> 400 K. <sup>d</sup> 298,5 K (referência 13). <sup>e</sup> 333 K (referência 34). <sup>f</sup> 400 K.

O primeiro dado apresentado na tabela acima serve como um argumento quantitativo a favor da validação do campo de força desenvolvido, dado o pequeno desvio observado para a condutividade elétrica calculada em relação ao valor experimental. Ainda pode-se argumentar



que este desvio (positivo) é devido em parte ao fato de a equação de Nernst-Einstein não levar em consideração contribuições cruzadas na difusividade<sup>38</sup>. Um tratamento da condutividade baseado na respectiva relação de Green-Kubo apresentada na tabela I leva em conta estas contribuições, o que será apresentado na próxima seção. Não foi possível para nós compreender o motivo da ocorrência de um desvio tão grande com relação ao valor experimental como o da segunda simulação apresentada na tabela. Sugere-se que esteja relacionado a influência da temperatura na distribuição de níveis moleculares vibracionais. Esta simulação foi realizada duas vezes para garantir a confiabilidade neste resultado, sendo que nos dois cálculos foram conseguidos resultados semelhantes.

De modo geral, a construção de uma tabela como a tabela XXIV permite a racionalização (como já mencionado) e a modelagem de um novo líquido iônico. Nessa tabela, verificamos que o aumento da cadeia lateral do cátion provoca uma redução na condutividade dos LIs, justificada no fato de que este aumento diminui tanto a capacidade difusiva de cátions como de ânions. O efeito dos ânions apresentados na tabela é mais difícil de racionalizar, percebendo-se que a temperatura (que entra no denominador na relação de Nernst-Einstein) é também um fator importante para a condutividade elétrica.

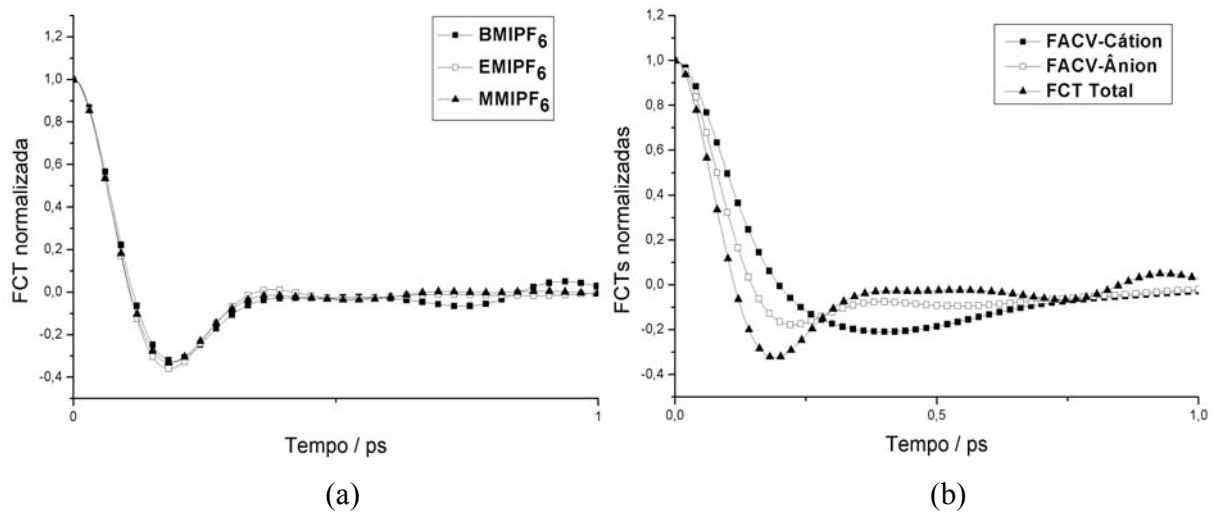
#### **4.3.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA OBTIDA ATRAVÉS DA RELAÇÃO DE GREEN-KUBO**

Devido às características peculiares dos líquidos iônicos estes se tornam interessantes do ponto de vista da eletroquímica, tendo nesta área várias aplicações. Entre elas citamos sua utilização como eletrólitos de baixa temperatura para baterias<sup>86</sup>. Tendo em vista a importância que os LIs possuem na eletroquímica, torna-se importante do ponto de vista da química computacional e teórica realizar-se o estudo da condutividade elétrica destes líquidos com o uso da relação de Green-Kubo apropriada, e da separação da condutividade em suas diversas componentes, conforme apresentado na seção 2.8.

Nesta seção será apresentado o estudo da condutividade elétrica em termos da sua relação de Green-Kubo, bem como de sua decomposição em suas componentes, as quais serão correlacionadas às massas moleculares de cátions e ânions. É preciso ter em mente, no entanto,

que devido à propriedade coletiva da FCT utilizada para o cálculo da condutividade, a estatística envolvida é sabidamente pobre e os desvios-padrão relacionados podem ser bastante grandes<sup>38</sup>.

No nosso caso, mesmo um tempo de aquisição de dados consideravelmente longo durante as simulações de dinâmica molecular (até 600 ps) não foi suficiente para que fosse observada a convergência da FCT para o cálculo da condutividade. As FCTs, apresentadas na figura 11, apresentaram flutuações grandes durante todo o intervalo de tempo considerado, e as suas integrais temporais apresentaram, portanto, flutuações semelhantes. Os valores médios tomados para estas integrais para tempos entre digamos 1 ps e 6 ps mostraram-se negativos nos casos do EMIPF<sub>6</sub> e do MMIPF<sub>6</sub>. No caso do BMIPF<sub>6</sub> a 303 K foi conseguido um valor bastante razoável para a condutividade, com a média da integral da FCT tomada entre 0,93 ps e 2 ps, tempo em que se espera ter um compromisso entre uma função que já pode ser considerada decorrelacionada e o valor estatístico pequeno para tempos longos. O erro envolvido foi de 33,2 %. No caso do EMIPF<sub>6</sub> e do MMIPF<sub>6</sub> outras abordagens tiveram de ser utilizadas. Para o primeiro destes líquidos foram considerados apenas os últimos pontos obtidos para a sua FCT (acima de 6 ps), mostrando um erro enorme de 2028 %. No caso do MMIPF<sub>6</sub> não houve maneira satisfatória de contornar o problema. Simplesmente o valor médio da integral tomado sobre qualquer intervalo se mostrou negativo, a não ser eventualmente que se escolhesse apenas algum pequeno intervalo em que a FCT flutuante fosse positiva (isto nos pareceu subjetivo demais, apesar de que toda a análise realizada sobre estas FCTs teve um caráter subjetivo devido a sua não-convergência). Ao invés disso foi tomado como valor para a sua integral o seu valor máximo, obtido em torno de 3,7 ps. Esta escolha continua sendo arbitrária servindo, todavia, como ponto para verificação das relações (2.8-10). Conclui-se que a relação de Green-Kubo para a condutividade elétrica fornece – pelo menos para intervalos de tempos simulados – uma estimativa pouco realista para este coeficiente. Na figura 11 abaixo apresentamos as funções de correlação envolvidas no cálculo da condutividade elétrica, de acordo com a seção 2.8. Na parte (b) apresenta-se ainda as funções de auto-correlação das velocidades lineares (FACV) de cátions e ânions para o BMIPF<sub>6</sub> a 303 K. A integral de um FACVs é proporcional ao coeficiente de difusão da espécie considerada, e contribui de maneira decisiva na condutividade elétrica.



**Figura 11.** (a) Funções de correlação temporal das velocidades coletivas para três LIs contendo como ânion o hexafluorofosfato: BMIPF<sub>6</sub> (303 K), EMIPF<sub>6</sub> e MMIPF<sub>6</sub>. (b) Função de correlação da velocidade coletiva do BMIPF<sub>6</sub> (303 K), juntamente às funções de auto-correlação das velocidades lineares para cátions e ânion neste mesmo LI.

Na tabela XXV abaixo apresentamos as condutividades elétricas calculadas para os líquidos iônicos cujo ânion era o PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, juntamente com o seu valor calculado pela relação de Nernst-Einstein e com os fatores de desvio teórico e experimental obtidos.

$$\Delta_{Simul} = 1 - \frac{\kappa^{G-K}}{\kappa^{N-E}} \quad 4.3-02$$

**Tabela XXV.** Condutividades LIs com PF<sub>6</sub>.

LI	$\kappa^{G-K} / \text{S.m}^{-1}$	$\kappa^{N-E} / \text{S.m}^{-1}$	$\kappa^{\text{exp}} / \text{S.m}^{-1}$	$\Delta_{Simul}$	$\Delta_{Exp}$
BMIPF <sub>6</sub>	0,1115	0,1554	0,1460 <sup>d</sup>	0,2825	0,0605
EMIPF <sub>6</sub>	0,4422	0,4068	-	-0,0870	-
MMIPF <sub>6</sub>	1,5668	1,4158	-	-1,067	-

Os valores obtidos para as componentes da condutividade elétrica apresentam-se na tabela XXVI.

**Tabela XXVI.** Componentes da condutividade elétrica para os LIs simulados que continham como ânion o hexafluorfosfato.

LI	$\kappa^{++}$	$\kappa^{+-}$	$\kappa^{-+}$	$\kappa^{--}$
<b>BMIPF<sub>6</sub></b>	0,0302	0,0278	0,0278	0,0257
<b>EMIPF<sub>6</sub></b>	0,1754	0,1031	0,1031	0,0606
<b>MMIPF<sub>6</sub></b>	0,7461	0,3351	0,3351	0,1505

Tendo em mãos estes valores, verificamos as relações entre os mesmos e as massas moleculares dos íons, dadas nas equações (2.8-10). A saber:

$$\frac{\kappa^{++}}{\kappa^{--}} = \frac{(m^-)^2}{(m^+)^2}$$

$$\frac{\kappa^{+-}}{\kappa^{++}} = -\frac{m^+}{m^-}$$

$$\frac{\kappa^{+-}}{\kappa^{--}} = -\frac{m^-}{m^+}$$

$$\frac{\kappa^+}{\kappa^-} = \frac{m^-}{m^+}.$$

e

$$\kappa^+ = \kappa^{++} + \kappa^{+-}$$

$$\kappa^- = \kappa^{--} + \kappa^{+-}.$$

Os resultados obtidos para as quatro primeiras destas relações são apresentados na tabela XXVII, onde se observa novamente que os melhores resultados foram obtidos para o BMIPF<sub>6</sub>.

**Tabela XXVII.** Relações entre as componentes da condutividade elétrica e as massas moleculares de cátions e ânions.

LI	$(m^-)^2/(m^+)^2$	$k^{++}/k^{--}$	$m^+/m^-$	$k^{+-}/k^{++}$	$m^-/m^+$	$k^{+-}/k^{--}$
<b>BMIPF<sub>6</sub></b>	1,084	1,175	0,960	0,921	1,041	1,070
<b>EMIPF<sub>6</sub></b>	1,701	2,894	0,767	0,588	1,304	1,701
<b>MMIPF<sub>6</sub></b>	2,227	4,957	0,670	0,449	1,492	2,227

A relação entre as condutividades parciais  $\kappa^+$  e  $\kappa^-$  apresentam-se na tabela XXVIII abaixo.

**Tabela XXVIII.** Relações entre as condutividades parciais  $\kappa^+$  e  $\kappa^-$  e as massas moleculares de cátions e ânions.

LI	$\kappa^+$	$\kappa^-$	$\kappa^+/\kappa^-$	$m^-/m^+$
<b>BMIPF<sub>6</sub></b>	0,0580	0,0535	1,084	1,041
<b>EMIPF<sub>6</sub></b>	0,2785	0,1637	1,701	1,304
<b>MMIPF<sub>6</sub></b>	1,0812	0,4856	2,227	1,492

Observa-se que entre todas as relações apresentadas acima, bons valores numéricos foram obtidos apenas para o BMIPF<sub>6</sub>, mostrando o que já era esperado sobre o cálculo da condutividade com a relação de Green-Kubo. Este erro não se deve à uma parametrização indevida dos sistemas moleculares estudados mas sim, de problemas inerentes ao uso de relações de Green-Kubo envolvendo correlações entre muitas partículas. Conclui-se daí que uma estimativa da condutividade elétrica baseada na relação de Nernst-Einstein conforme apresentado na seção anterior pode ser mais apropriada – apesar de teoricamente incompleta – devido ao maior controle proporcionado por esta metodologia. Por exemplo, valores negativos para a condutividade (os quais não possuem significado físico) podem ser obtido com a relação de Green-Kubo devido a finitude dos tempos de integração envolvidos numa simulação de Dinâmica Molecular. Este problema não aparece na metodologia em que se utiliza a relação de Nernst-Einstein, dado que esta se baseia nas difusividades parciais ( $D_+$  e  $D_-$ ) que são sempre valores positivos. Conforme já apontado<sup>38</sup>, técnicas de não-equilíbrio podem ser preferidas para a obtenção de valores mais próximos dos ideais no caso da condutividade elétrica.

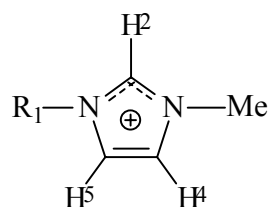
#### 4.4 A ESTRUTURA RADIAL DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

O tratamento estatístico das variáveis microscópicas em uma simulação de dinâmica molecular permite tanto a avaliação do comportamento dinâmico do sistema em estudo quanto a

compreensão das suas características estruturais, a partir do cálculo das funções de distribuição (seção 2.9).

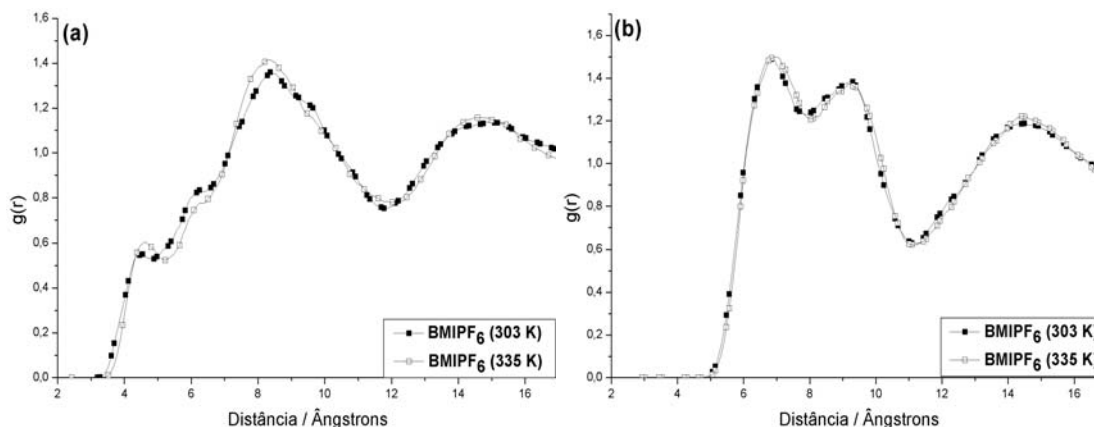
Vários estudos, tanto teóricos como experimentais, sugerem que os LIs contendo cátions do tipo dialquilimidazólio apresentam estrutura líquida derivada de sua estrutura cristalina. Nesta seção, faremos uma análise da estrutura radial dos LIs estudados no que diz respeito à influência do tamanho da cadeia alquila do anel imidazólio no perfil das funções de distribuição radial (FDRs).

Foram obtidas FDRs entre centros geométricos de anéis imidazólio, entre centros geométricos de hexafluorofosfatos e a correlação entre os dois tipos de centros.



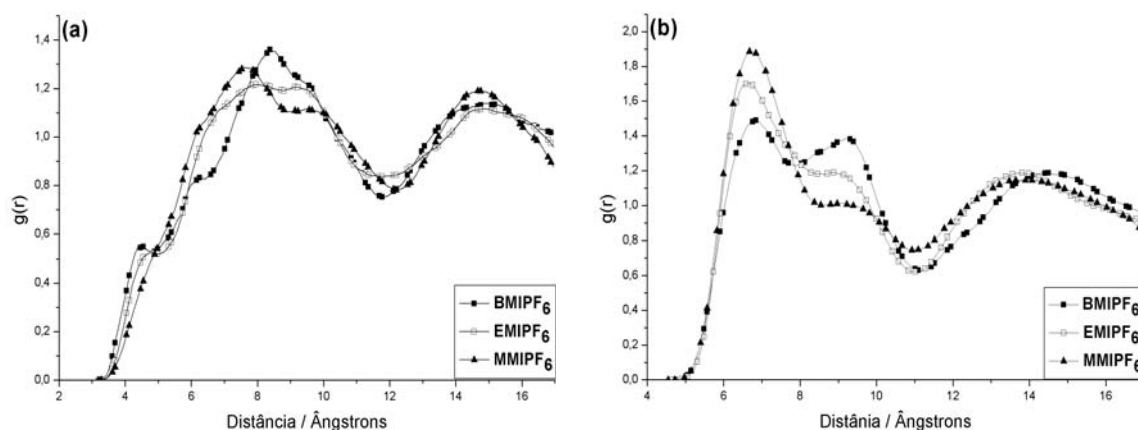
**Figura 12.** Numeração dos hidrogênios no anel imidazólio.

Inicialmente, constata-se que a temperatura não tem muita influência sobre as FDRs, como ilustram as figuras abaixo.



**Figura 13.** (a) FDR entre centros geométricos cátion-cátion no BMIPF<sub>6</sub> em duas temperaturas. (b) FDR entre centros geométricos ânion-ânion no BMIPF<sub>6</sub> em duas temperaturas.

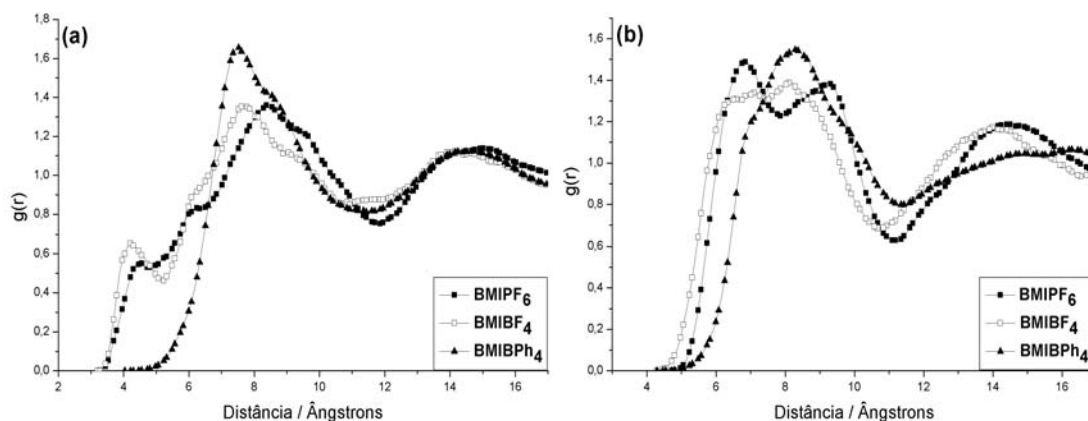
Este fato relaciona-se diretamente com a densidade dos LIs que, como observado, varia pouco com a temperatura.



**Figura 14.** Efeito do substituinte no cátion: (a) FDR entre centros geométricos cátion-cátion para três LIs contendo como ânion o  $\text{PF}_6^-$ . (b) FDR entre centros geométricos ânion-ânion para três LIs contendo como ânion o  $\text{PF}_6^-$ .

Observa-se na figura acima (parte a) basicamente que a  $\text{FDR}_{\text{cátion-cátion}}$  perde intensidade quando se diminui o comprimento do grupo alquila. Porém, não se pode afirmar com isso que a organização básica dos cátions é muito afetada, porque esta diminuição não é muito grande e porque o perfil geral da FDR permanece inalterado. Ou seja, o tamanho do grupo alquila não altera a estrutura radial cátion-cátion. O mesmo não pode ser dito da  $\text{FDR}_{\text{ânion-ânion}}$  (parte b), pois neste caso fica claro que um aumento na cadeia alquila do cátion provoca uma acentuação na intensidade de um segundo pico a uma distância de aproximadamente 9,5 Å. No EMIPF<sub>6</sub> este pico se apresenta mais como um ombro do primeiro pico, devido à assimetria proporcionada pela existência de grupos alquila de comprimentos diferentes no anel imidazólio. Com um aumento de um destes grupos no caso do BMIPF<sub>6</sub>, este ombro passa a se apresentar como um segundo máximo.

As amplitude maiores nas FDRs correspondem a uma probabilidade de ocorrência maior dos íons em uma determinada posição, o que pode ser relacionado a um tempo de vida maior de uma determinada conformação<sup>38</sup>, levando a uma redução na mobilidade iônica<sup>69,85</sup>. Este fato pode ser relacionado aos valores dos coeficientes de transporte dos LIs.



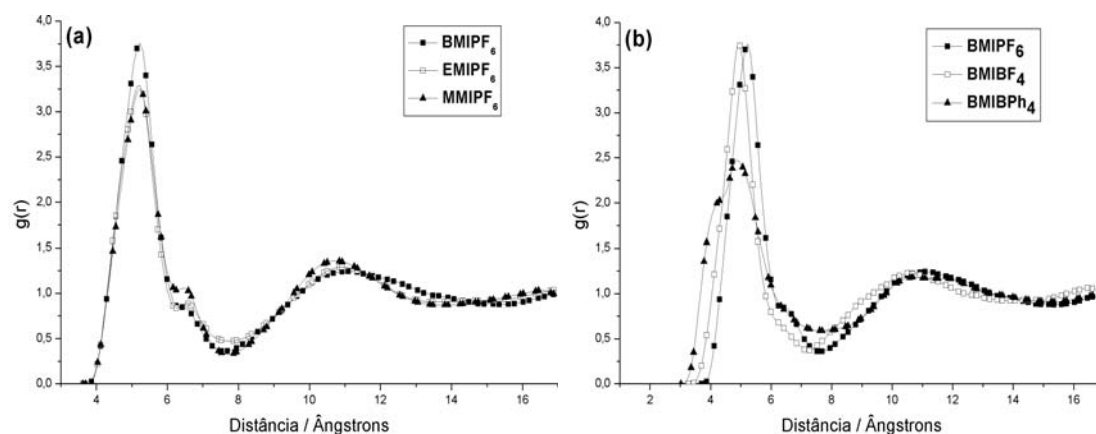
**Figura 15.** Efeito do ânion: (a) FDR entre centros geométricos cátion-cátion para três LIs contendo como cátion o  $\text{BMI}^+$ . (b) FDR entre centros geométricos ânion-ânion para três LIs contendo como cátion o  $\text{BMI}^+$ .

Na figura acima (parte a) fica claro que a substituição de um ânion volumoso ( $\text{BPh}_4^-$ ) por ânions de menor volume ( $\text{PF}_6^-$  ou  $\text{BF}_4^-$ ) resulta no surgimento de uma estruturação secundária à curta distância em relação aos cátions. Em contrapartida, o pico principal não sofreu uma drástica alteração tanto no que diz respeito à intensidade quanto ao perfil. Conclui-se daí que a estrutura dos cátions fica subdividida em duas: uma de curta distância favorecida por ânions pequenos e outra de longa distância, praticamente invariável quanto ao tamanho do ânion. Estas duas estruturações devem-se provavelmente às duas orientações possíveis entre os anéis dos cátions. Esta possibilidade será estudada na próxima seção, quando da avaliação da estrutura espacial dos líquidos iônicos.

A parte b da figura 15 nos mostra um deslocamento do pico principal para uma distância ligeiramente superior para o  $\text{BMIBPh}_4$ , o que pode ser atribuído ao maior volume deste ânion. Percebe-se também que neste líquido a subdivisão deste pico devido à assimetria causada por um substituinte grande no cátion torna-se de menor importância, devido ao tamanho da cadeia do cátion ser agora comparável ao tamanho do próprio ânion. Para clarear esta ideia imagine-se o caso extremo de um ânion vinte vezes maior que o substituinte. Neste caso, fica fácil inferir que a estrutura molecular catiônica não interfere de maneira decisiva na distribuição ânion-ânion. O que a parte b da figura 15 nos diz é que não é preciso se tomar um caso tão extremo para que este efeito perca a importância.

Na figura 16 são apresentadas as  $\text{FDR}_{\text{cátion-ânion}}$  de vários LIs simulados.





**Figura 16.** (a) FDR entre centros geométricos cátion-ânion para LIs contendo  $\text{PF}_6^-$ , mostrando o efeito da variação do substituinte do cátion. (b) FDR entre centros geométricos cátion-ânion para LIs contendo  $\text{BMI}^+$ , mostrando o efeito do ânion.

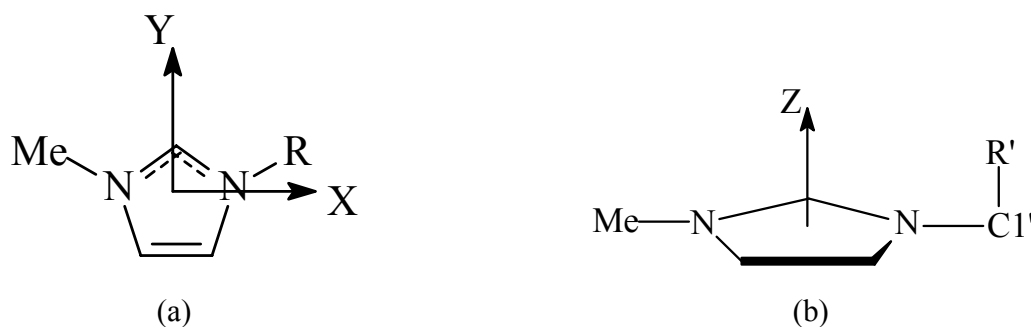
Observa-se que as  $\text{FDR}_{\text{cátion-ânion}}$  no  $\text{BMIPF}_6$ ,  $\text{EMIPF}_6$  e  $\text{MMIPF}_6$  apresentam basicamente a mesma estruturação, indicando aqui também que o tamanho do grupo alquila do cátion não interfere na correlação entre centros geométricos de cátions e ânions. Porém, o pequeno ganho de intensidade com um aumento do grupo alquila *pode* se relacionar aos coeficientes de transporte dos LIs. Uma FDR mais intensa e estreita corresponde a um líquido mais estruturado, ou seja, com distâncias intermoleculares mais correlacionadas. Isto significa que estes líquidos possuem uma menor mobilidade, difundindo-se de maneira menos eficiente. Da mesma forma o pico bem menos intenso para o  $\text{BMIBPh}_4$  (parte b) corrobora o fato de que a difusividade aniônica deste sal é bastante maior que os líquidos contendo outros ânions.

#### 4.5 A ESTRUTURAÇÃO ESPACIAL DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Devido à complexidade dos líquidos iônicos e ao grande número de funções de distribuição disponíveis, a análise de todas estas funções se torna uma tarefa difícil. Para facilitar o estudo da estrutura local dos LIs, faz-se uso de mapas espaciais de densidade de probabilidade de localização preferencial das moléculas vizinhas mais próximas<sup>18,87</sup>, bem como de funções espaciais de correlação entre eixos moleculares determinados. Nosso objetivo neste capítulo é verificar a influência do ânion e do tamanho da cadeia alquila do anel imidazólio na estrutura espacial dos LIs. Para isso, serão apresentados os já citados mapas de densidade de probabilidade,

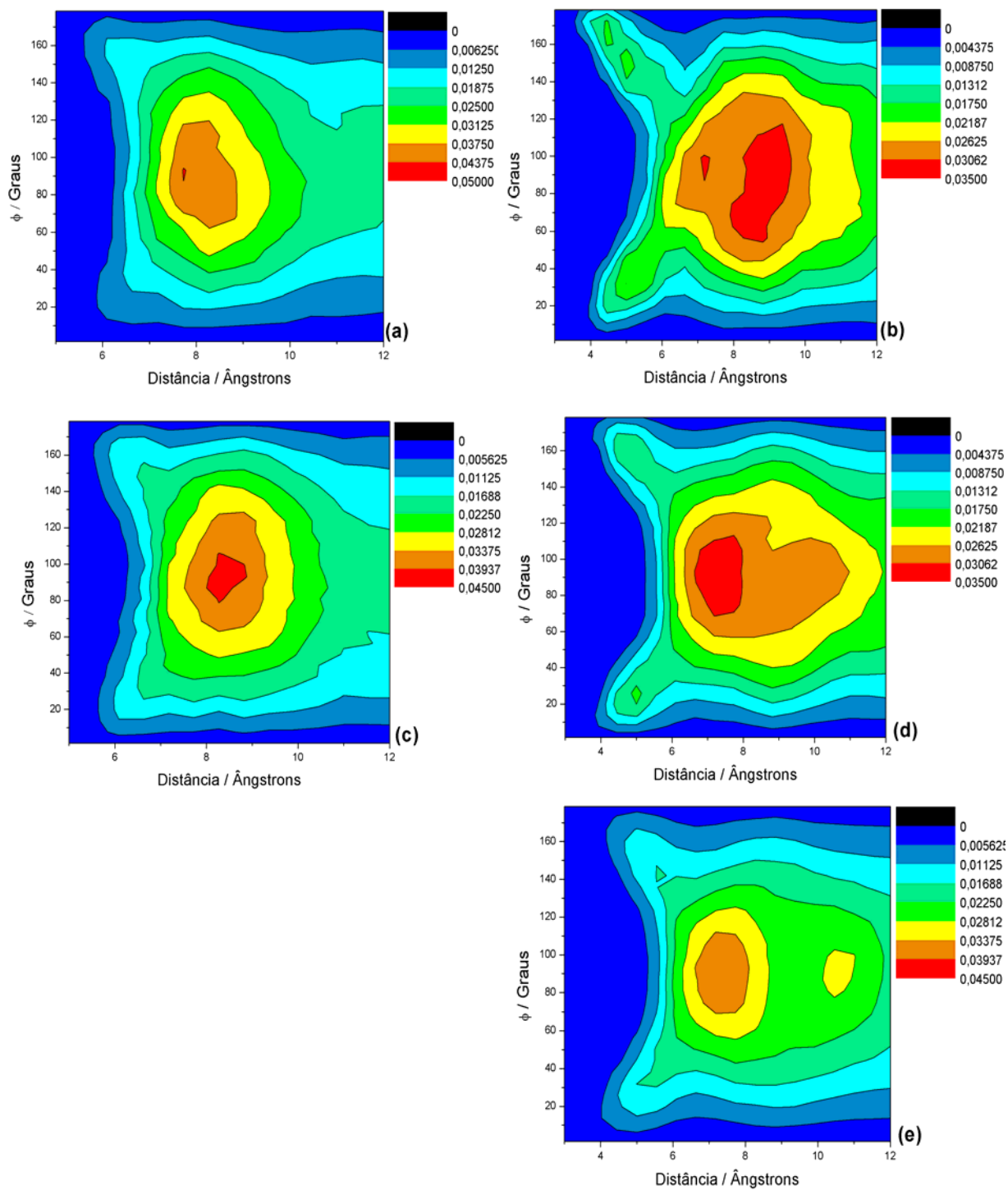
referentes à distribuição de ânions em torno dos centros imidazólicos, bem como as *funções de correlação orientacionais* (FCOs) entre os vetores que definem os anéis dos cátions.

Devemos, para isso, em primeiro lugar definir um sistema de coordenadas sobre o anel imidazólio (Figura 17-a). Define-se a origem do sistema de coordenadas o ponto médio entre os dois nitrogênios do anel do cátion. O eixo X é então definido na direção do nitrogênio ao qual se liga o grupo alquila do cátion alquil-metil-imidazólio. Como (em média) a reta formada pela origem acima definida e o carbono C2 entre os nitrogênios do cátion contém um eixo perpendicular ao eixo X já definido, podemos definir o eixo Y apontando da origem em direção ao carbono C2. O eixo Z pode, em princípio ser definido pelo produto vetorial entre os vetores unitários nas direções positivas de X e Y. Porém, como o grupo R pode geralmente ter o seu segundo carbono abaixo ou acima do plano do anel imidazólio (à exceção de ser R=Me), convencionou-se que o eixo Z aponta para fora da face do plano do anel para onde se desvia o grupo R. Esta definição fica clara na figura 17-b.



**Figura 17.** (a) Definição da origem do sistema de coordenadas adotadas sobre o anel imidazólio, juntamente com os eixos X e Y. (b) Definição do eixo Z: o segundo carbono do grupo R do cátion e os valores positivos do eixo Z encontram-se, por definição, no mesmo lado do plano do anel imidazólio.

Na figura apresentada na página seguinte são apresentadas as FCOs entre os anéis imidazólio, permitindo um estudo da estrutura orientacional dos cátions. O ângulo  $\varphi$  considerado é o ângulo formado entre os eixos Z de dois anéis. ‘distância’ refere-se à distância entre os centros geométricos dos dois anéis.



**Figura 18.** Funções de correlação orientacionais: (a) BMIBPh<sub>4</sub> (b) BMIPF<sub>6</sub>  
(c) EMIBPh<sub>4</sub> (d) EMIPF<sub>6</sub>  
(e) MMIPF<sub>6</sub>.

As partes *a*, *b*, *c*, *d* e *e* da figura acima foram dispostas de tal maneira a se ter líquidos formados pelo mesmo cátion nas linhas e pelo mesmo ânion nas colunas, sendo o mesmo válido para todas as três figuras contendo curvas de nível deste sub-capítulo.

Observa-se que tanto líquidos contendo como ânion o  $\text{PF}_6^-$  e o  $\text{BPh}_4^-$  tendem a terem seus cátions orientados perpendicularmente uns aos outros quando as distâncias entre suas origens forem em torno de 7 a 9 Å. O que diferencia umas das outras é a tendência que os cátions dos líquidos contendo o  $\text{PF}_6^-$  têm de se orientarem quase paralelamente às distâncias curtas (em torno de 5 Å). Este empilhamento de cátions a distâncias curtas parece então ser favorecido por ânions de menor porte<sup>38</sup>. Ânions muito grandes ( $\text{BPh}_4^-$ ) não permitem que os cátions se aproximem o suficiente para que se forme uma estrutura empilhada. Nos LIs contendo  $\text{PF}_6^-$ , constata-se que este empilhamento se estende até aproximadamente 6 Å, e a integração das FDRs correspondentes (apresentadas na seção anterior) fornece os valores médios de 1,18; 1,30 e 1,44 centros de anel imidazólio dentro desta distância, respectivamente para  $\text{BMIPF}_6$ ,  $\text{EMIPF}_6$  e  $\text{MMIPF}_6$ . Ou seja, os ombros à distâncias curtas presentes nos primeiros picos das FDRs apresentadas na figura 14-a correspondem cada um a aproximadamente um centro catiônico orientado quase paralelamente ao centro de referência. Os valores numéricos apresentados indicam que o  $\text{PF}_6^-$  é intermediário ao  $\text{BF}_4^-$  e ao  $\text{AlCl}_4^-$  no que diz respeito à estrutura cation-cation. Líquidos formados pelo  $\text{BF}_4^-$  apresentam em média dois outros centros empilhados, enquanto que aqueles compostos por  $\text{AlCl}_4^-$  apresentam em média apenas um. Quanto aos líquidos compostos pelo  $\text{BPh}_4^-$ , observa-se tanto pelas curvas de nível da figura 18 quanto pela RDF apresentada na figura 15-a que a tendência a formação de empilhados moleculares é bastante pequena, inibida pelo tamanho do ânion. Fica claro também pelas figuras que assimetrias em ângulos próximos de 0 e 180° aparecem principalmente no  $\text{BMIPF}_6$  devido a este sal ter o maior substituinte alquila (Bu) e a possuir um ânion relativamente pequeno, o que permite uma maior aproximação entre cátions e portanto uma maior possibilidade do aparecimento desta assimetria.

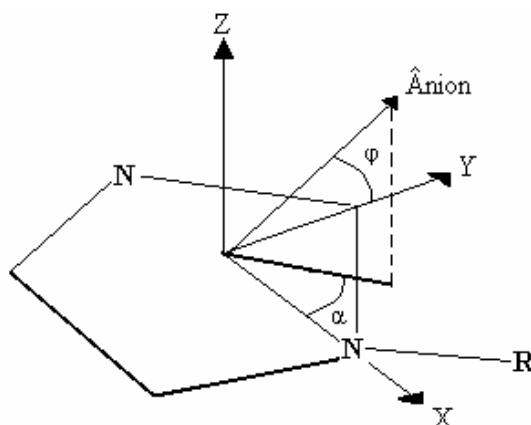
O efeito do substituinte do cátion pode ser notado observando-se as RDFs na figura 14-a e também as partes *b*, *d* e *e* da figura acima. Fica claro que um substituinte maior favorece a organização a curta distância dos cátions, corroborando dados publicados sobre a formação de cristais líquidos com LIs contendo cátions com substituintes com longas cadeias alquilas<sup>88,89</sup>.

Além das FCOs calculadas e discutidas acima, foram ainda obtidas *funções de distribuição espaciais* (FDEs) correlacionando as posições dos ânions em torno dos cátions, buscando-se novamente a compreensão do efeito do ânion e do substituinte alquila do cátion sobre estas posições. Isto foi feito com a obtenção inicial de dois tipos de FDEs entre cátion e átomo central do ânion, apresentados nas figuras 20 e 21. O ângulo  $\varphi$  medido nos dois tipos de FDR é aquele formado pelo eixo Y (figura 20) ou Z (figura 21), conforme definido na figura 17, e o vetor que une a origem do sistema de coordenadas ao átomo central do ânion. Porém, como este ângulo varia de 0 à 180° e existe uma assimetria no cátion devido ao grupo R, define-se:

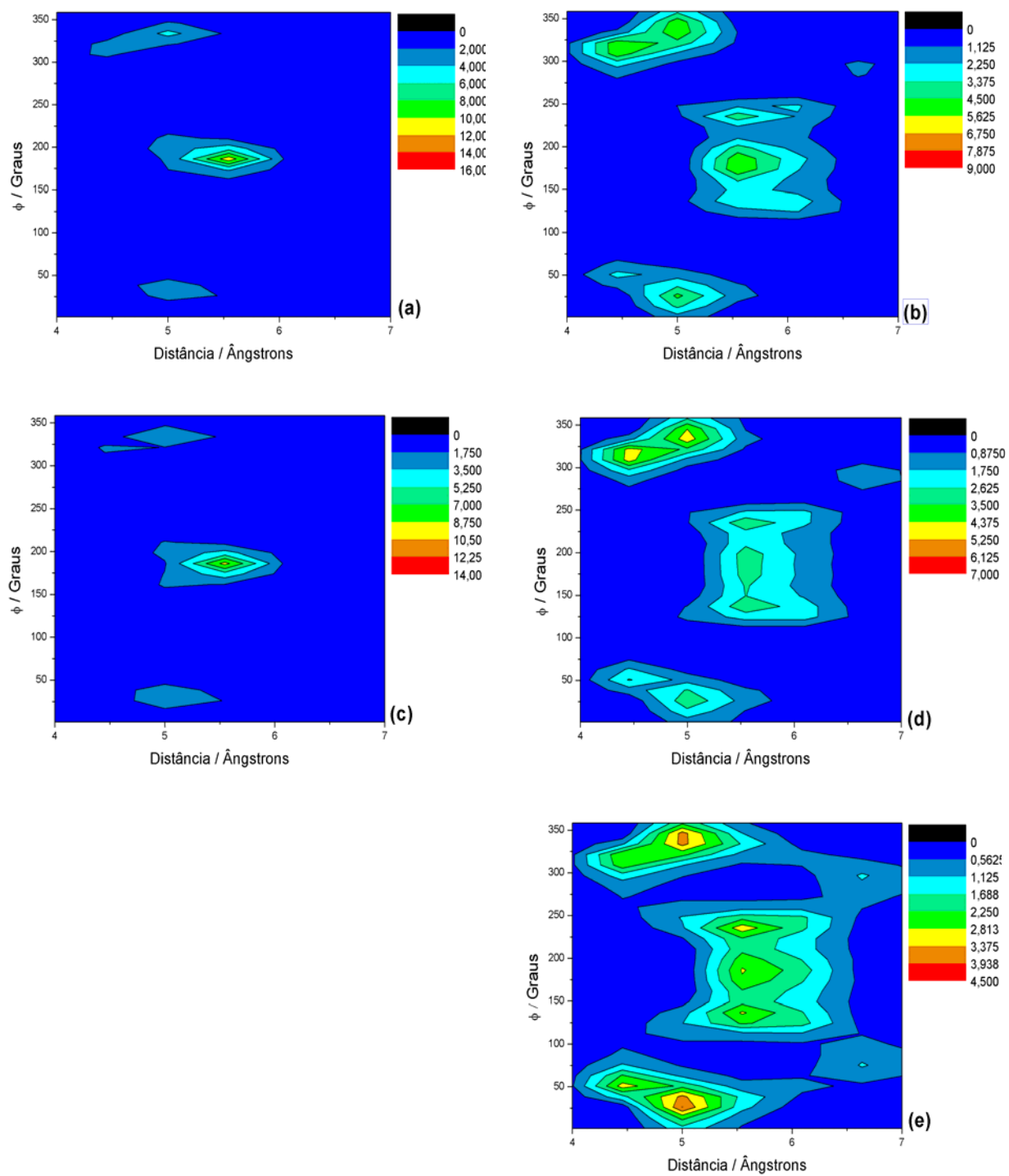
i) Controle pelo ângulo com o eixo X: toda vez que a reta que une a origem (fixada sobre o cátion) ao átomo central de um ânion formar com o eixo X um ângulo  $\alpha$  compreendido entre 0 e 90°, o ângulo  $\varphi$  não sofrerá alteração. Porém, toda vez que a reta que une a origem (fixada sobre o cátion) ao átomo central de um ânion formar com o eixo X um ângulo  $\alpha$  compreendido entre 90 e 180°, o ângulo  $\varphi$  será alterado para 360° -  $\varphi$ ;

ii) Controle pelo ângulo com o eixo Y: toda vez que a reta que une a origem (fixada sobre o cátion) ao átomo central de um ânion formar com o eixo Y um ângulo  $\alpha$  compreendido entre 0 e 90°, o ângulo  $\varphi$  não sofrerá alteração. Porém, toda vez que a reta que une a origem (fixada sobre o cátion) ao átomo central de um ânion formar com o eixo Y um ângulo  $\alpha$  compreendido entre 90 e 180°, o ângulo  $\varphi$  será alterado para 360° -  $\varphi$ .

Na figura abaixo encontra-se esquematizado um sistema de coordenadas com as definições dos ângulos  $\varphi$  e  $\alpha$ , para o caso de se fazer a medição em torno do eixo Y de se ter o controle pelo ângulo com o eixo X.



**Figura 19.** Definições dos ângulos  $\varphi$  e  $\alpha$  para o caso de um controle pelo eixo X. As definições em termos de um controle pelo eixo Z são análogas.



**Figura 20.** Funções de correlação espaciais entre os cátions e os átomos centrais aniônicos ( $\phi$  medido a partir do eixo Y do cátion e controle pelo ângulo com o eixo X).

(a) BMIBPh<sub>4</sub> (b) BMIPF<sub>6</sub>

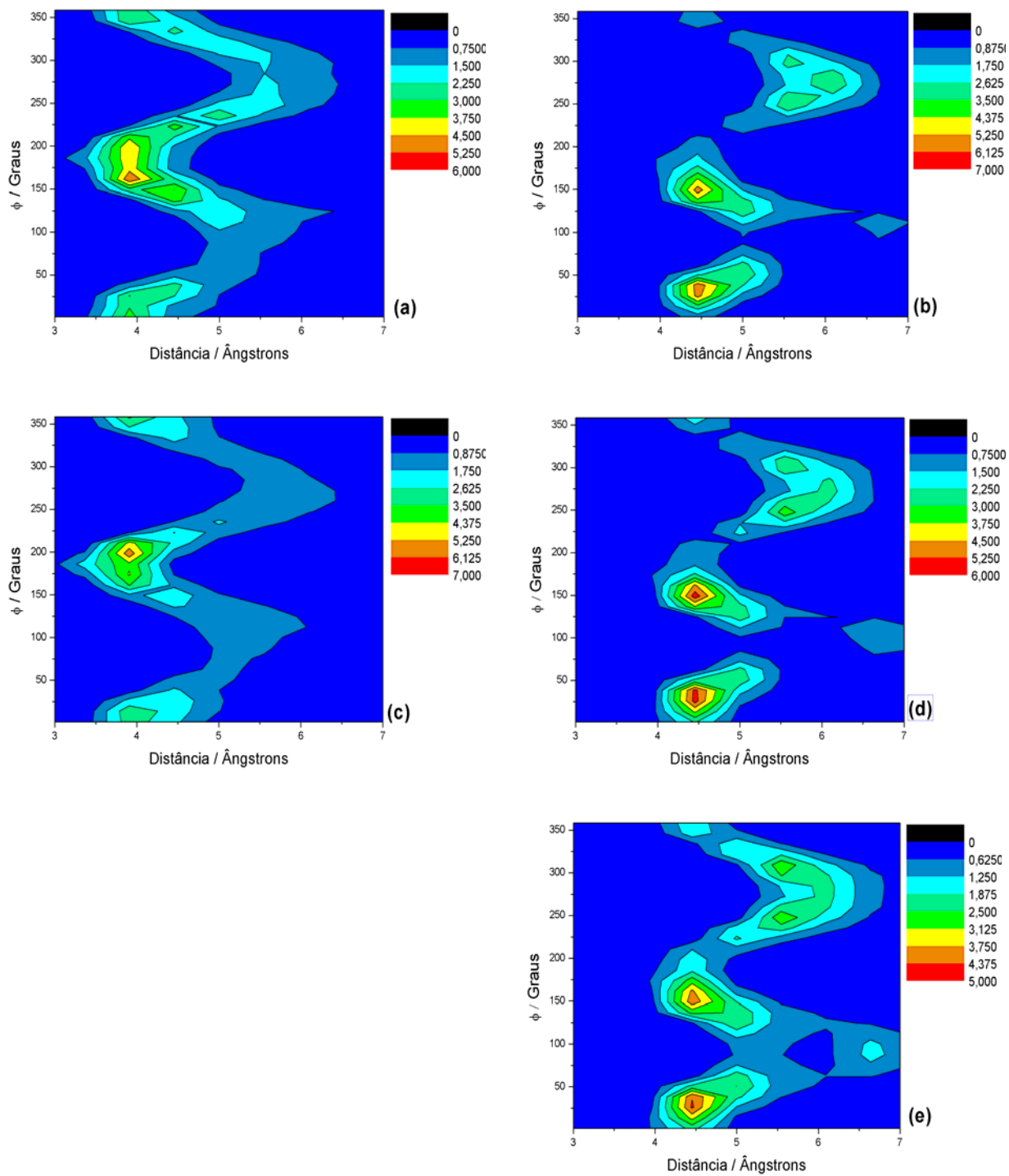
(c) EMIBPh<sub>4</sub> (d) EMIPF<sub>6</sub> (e) MMIPF<sub>6</sub>.

Observa-se inicialmente na figura 20 que todos os líquidos contendo cátions assimétricos apresentam uma probabilidade maior de encontrar o centro aniônico em regiões correspondentes a ângulos em torno de  $360^\circ$  do que em torno de  $0^\circ$ , correspondendo a uma coordenação com o hidrogênio H2, o que equivale a dizer que é mais provável encontrar um centro aniônico em alguma região mais afastada do grupo R do cátion (hidrofóbico) do que próximo a ele. Esta tendência fica mais evidente no caso do ânion de tamanho moderado como o  $\text{PF}_6^-$  do que no caso de um ânion “gigante” como o  $\text{BPh}_4^-$  porque, como já constatado, a influência do grupo R é de certa forma camuflada por um ânion de grande porte. Esta assimetria nas curvas de nível fica atenuada quando se reduz o tamanho do grupo R, tornando-se inexistentes no caso de se ter um cátion simétrico.

É também bastante clara a tendência de coordenação dos ânions em torno dos átomos H4 e H5, mostrada em torno de  $180^\circ$ . No caso dos LIs contendo  $\text{PF}_6^-$ , a assimetria que ocorre ao redor do H2 ocorre também aqui, porém de maneira menos pronunciada. Observa-se também que nenhum dos LIs estudados tende a apresentar o átomo central do ânion alinhado com a ligação C2-H2, pela baixa probabilidade que se apresenta exatamente em  $0^\circ$ . Assim como no caso do  $\text{BF}_4^-$ , estes ânions tendem a apresentar o seu átomo central com um desvio de aproximadamente  $30^\circ$  com este eixo<sup>38</sup>. A principal diferença entre os LIs contendo  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{BPh}_4^-$  é que a coordenação de ânions em torno dos hidrogênios H4 e H5 é muito mais concentrada em torno de  $180^\circ$ , certamente devido ao tamanho do  $\text{BPh}_4^-$ .

O efeito do cátion é percebido observando-se as regiões em torno de  $90^\circ$  e  $270^\circ$  nas curvas de nível dos LIs contendo  $\text{PF}_6^-$ . Observa-se, no caso do  $\text{MMIPF}_6$ , que nestes ângulos a probabilidade de se encontrar um centro aniônico a longa distância é predominante. Na medida em que se aumenta o tamanho do grupo R do cátion, esta probabilidade se torna muito pequena, denunciando um efeito de impedimento estérico, devido a presença deste grupo, que se estende até distâncias superiores a  $7 \text{ \AA}$ . Ora, tal impedimento estérico é obtido quando se tem o grupo alquila em uma conformação estendida. Esta conclusão está de acordo com o observado em um trabalho análogo<sup>38</sup> e também com outros dados publicados.

Na figura 21 apresenta-se curvas de nível para a distribuição de centros aniônicos em torno dos cátions análogas às anteriores, porém com ângulo  $\phi$  medido com o eixo Z e controle pelo ângulo com o eixo Y.



**Figura 21.** Funções de correlação espaciais entre os cátions e os átomos centrais aniônicos ( $\phi$  medido a partir do eixo Z do cátion e controle pelo ângulo com o eixo Y).

(a) BMIBPh<sub>4</sub> (b) BMIPF<sub>6</sub>

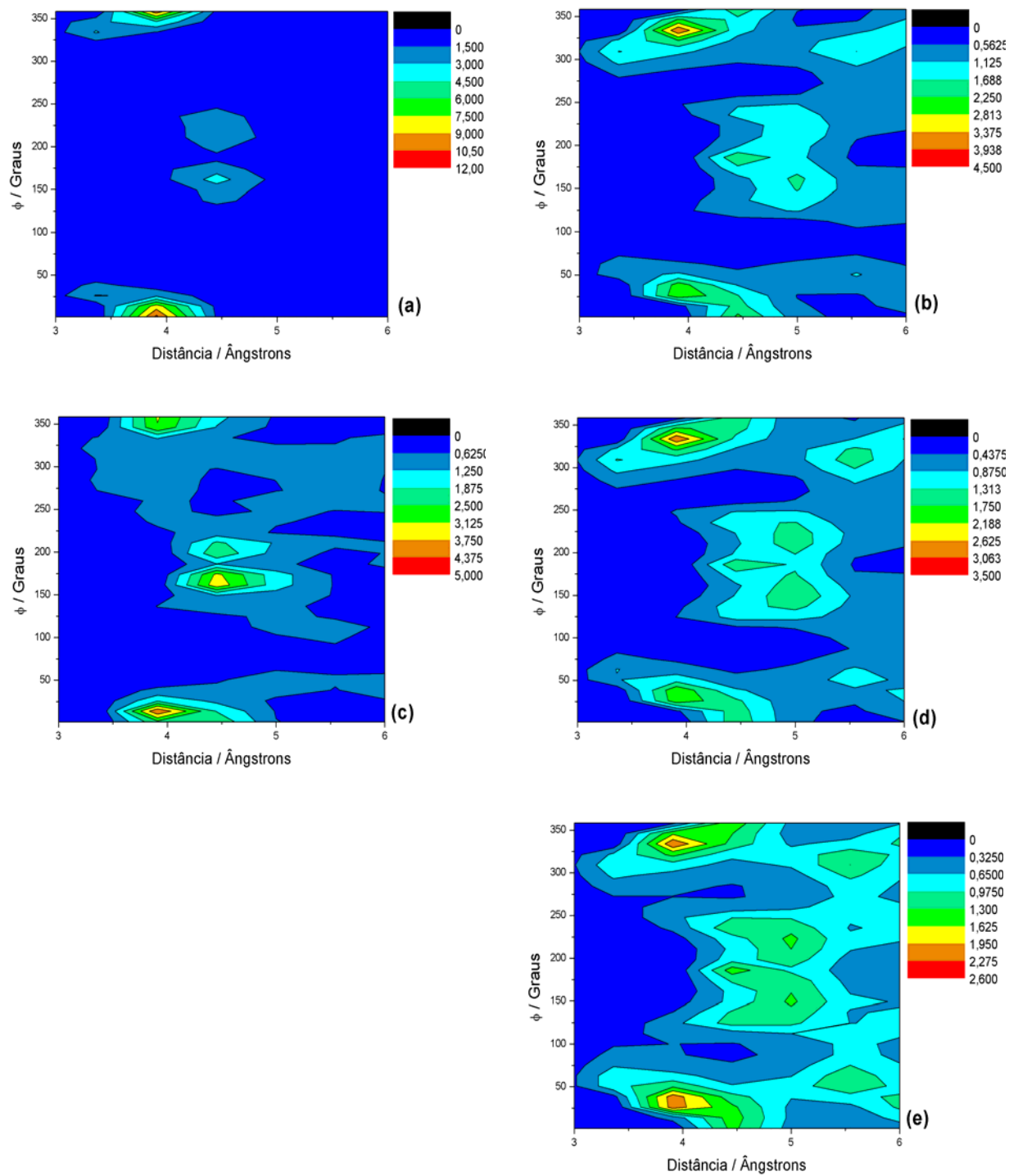
(c) EMIBPh<sub>4</sub> (d) EMIPF<sub>6</sub> (e) MMIPF<sub>6</sub>.



Fica bastante claro pelas figuras acima que as distribuições de centros aniônicos em torno do cátion nos LIs formados por  $\text{BPh}_4^-$  e por  $\text{PF}_6^-$  apresentam características bastante distintas. Nos primeiros os ânions tendem a se organizar em ângulos em torno de 0 e  $180^\circ$ , ou seja, sobre o plano do anel e abaixo do mesmo, e com menor probabilidade em torno de  $90^\circ$  e  $270^\circ$  o que indica uma coordenação fraca com os hidrogênios H2 ( $90^\circ$ ), H4 e H5 ( $270^\circ$ ). Observa-se também que os ângulos próximos de  $180^\circ$  são preferidos aos próximos de  $90^\circ$ , fato que se explica pela presença do grupo alquila do cátion no lado positivo do plano definido pelo plano do anel imidazólio. A integração das RDFs cátion-ânion forneceu para  $\text{BMIBPh}_4$  e  $\text{EMIBPh}_4$  os valores médios de 1,37 e 1,40 centros aniônicos, respectivamente, indicando que a coordenação deve se dar ou por cima ou por baixo do plano do anel, com uma probabilidade praticamente igual para as duas situações.

No segundo grupo de LIs, as maiores probabilidades de ocorrência correspondem a ângulos de  $30^\circ$  e  $150^\circ$ , o que nos indica uma coordenação bastante forte em torno do H2 abaixo e acima do plano do anel, indicando que em cada uma destas posições existe em média um centro aniônico. Esta observação fica confirmada quando se tomam as integrais até  $5,2 \text{ \AA}$  das FDRs correspondentes (cátion-ânion) para os três LIs, as quais fornecem valores de 2,14; 2,36 e 2,41 respectivamente para o  $\text{BMIPF}_6$ ,  $\text{EMIPF}_6$  e  $\text{MMIPF}_6$ . Estes valores crescem à medida que se diminui o tamanho do grupo alquila do cátion devido à diminuição do impedimento estérico. Já a distribuição de ânions que aparece em torno de  $270^\circ$ , correspondendo a coordenação relativamente mais fraca e a distâncias maiores com os hidrogênios do tipo H4 e H5, deve-se em média a dois centros aniônicos dadas as integrais tomadas para as RDFs cátion-ânion, as quais apresentaram os valores de 2,59; 2,76 e 3,17 respectivamente para o  $\text{BMIPF}_6$ ,  $\text{EMIPF}_6$  e  $\text{MMIPF}_6$ . A coordenação mínima de 2 ânions se dá provavelmente estando um ânion coordenado a cada hidrogênio (H4 e H2). Cruzando estas informações com aquelas obtidas a partir da figura 20, constata-se que esta coordenação se dá no plano do anel imidazólio. O valor bastante elevado da última integral apresentada ( $\text{MMIPF}_6$ ) deve-se a dois fatores: Em primeiro lugar, a diminuição do impedimento estérico quando da diminuição do grupo R deve aumentar a probabilidade de coordenação ao H5. Em segundo lugar, esta integral possui uma forte contribuição de ânions situados em ângulos de aproximadamente  $90^\circ$ , também favorecidos por grupos R pequenos.

Abaixo, na figura 22, temos curvas de nível análogas àquelas apresentadas na figura 20, porém correlacionando aos átomos periféricos dos ânions (F no  $\text{PF}_6^-$   $\text{C}_\alpha$  no  $\text{BPh}_4^-$ ).



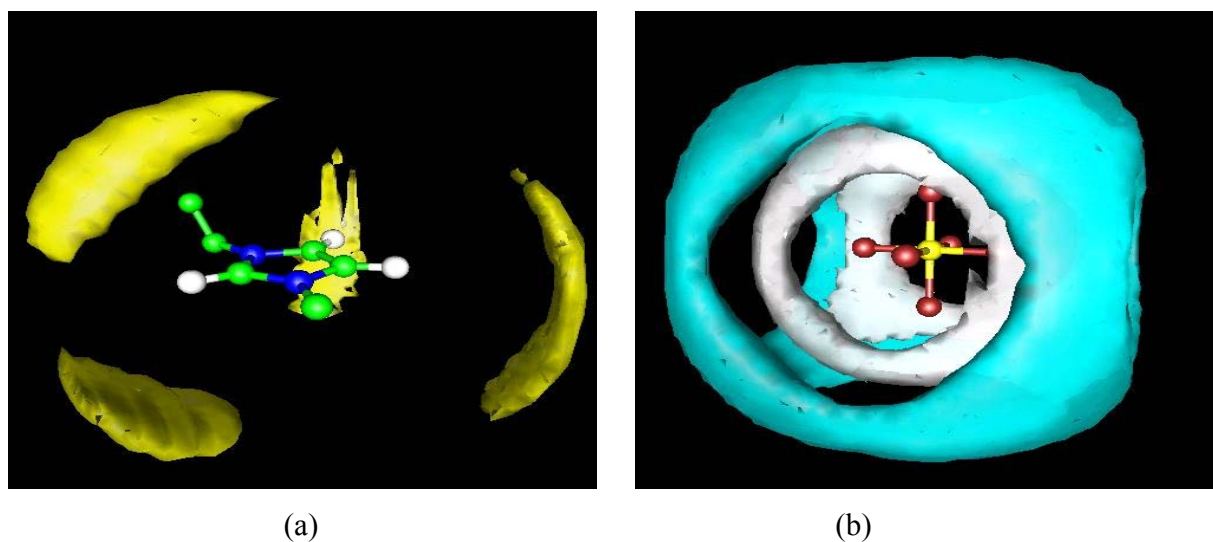
**Figura 22.** Funções de correlação espaciais entre os cátions e os átomos periféricos aniônicos ( $\phi$  medido a partir do eixo Y do cátion e controle pelo ângulo com o eixo X).

(a) BMIBPh<sub>4</sub> (b) BMIPF<sub>6</sub>

(c) EMIBPh<sub>4</sub> (d) EMIPF<sub>6</sub> (e) MMIPF<sub>6</sub>.

Nas figuras *a* e *c*, correspondentes aos LIs contendo  $\text{BPh}_4^-$ , percebe-se que os átomos do tipo  $\text{C}_\alpha$  aproximam-se do anel imidazólio preferencialmente em ângulos de  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , tal qual o átomo central, porém com uma intensidade maior em regiões próximas de  $0^\circ$  do que aquelas. Estas figuras indicam que coordenações de fenilas tanto ao H2 quanto ao H4 e H5 são prováveis, mas a coordenação ao H2 é mais provável e ocorre a distâncias menores. As curvas de nível dos LIs contendo  $\text{PF}_6^-$  lembram bastante as respectivas curvas cátion-centro aniônico apresentadas na figura 20 (com a única diferença que aqui os máximos se dão a distâncias menores), como esperado para um ânion de pequeno porte como o  $\text{PF}_6^-$ .

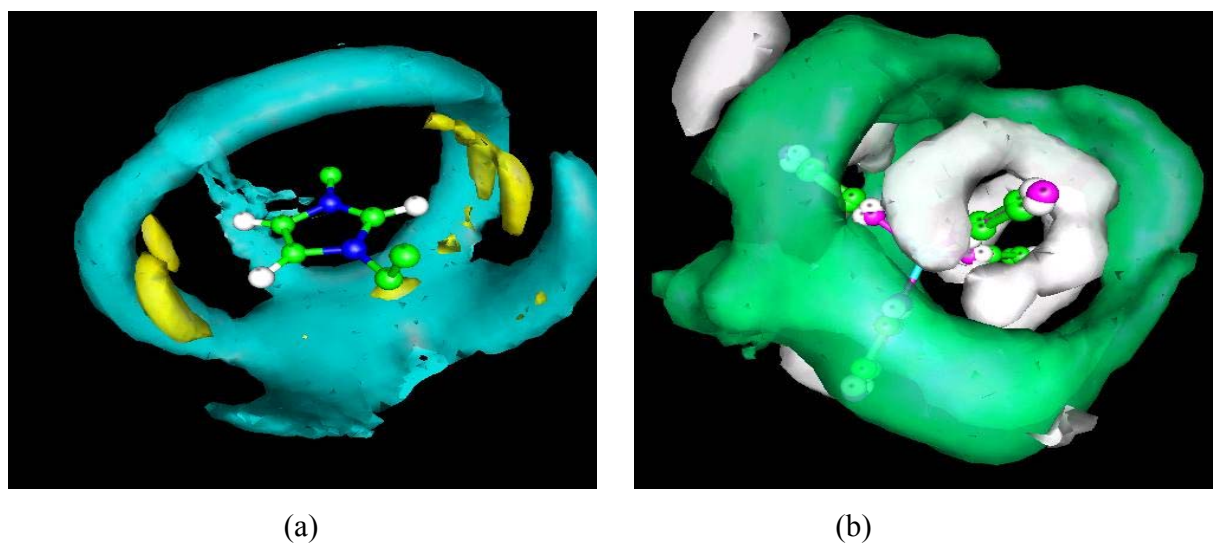
Na figura 23-a apresenta-se a distribuição de fósforos do hexafluorofosfato em torno do anel imidazólio para o LI  $\text{EMIPF}_6$ , como uma forma de se visualizar todas as conclusões a respeito da estrutura espacial cátion-ânion dos LIs contendo este ânion. A coordenação é de quatro ânions para cada anel imidazólio, localizando-se preferencialmente acima e abaixo do anel imidazólio quando próximos ao hidrogênio H2, o que era esperado para um ânion relativamente grande como o  $\text{PF}_6^-$ <sup>-18,87</sup> (em comparação com ânions do tipo cloreto ou brometo). Em torno dos hidrogênios H4 e H5 a distribuição aniônica ocorre preferencialmente no plano do anel. Um ânion menor como o cloro não se distribuiria em torno do anel desta maneira.



**Figura 23.**  $\text{EMIPF}_6$  (a) Distribuição de centros geométricos aniônicos em torno do anel imidazólio. (b) Em branco: distribuição de hidrogênios do tipo H2 em torno do  $\text{PF}_6^-$ . Em azul: distribuição de centros de anel imidazólio em torno do  $\text{PF}_6^-$ .

Na parte b da figura anterior encontra-se o mapa da distribuição espacial de centros de anel imidazólio e H2 em torno do  $\text{PF}_6^-$ . Percebe-se que preferencialmente os centros de anel, bem como os H2, localizam-se em posições em que interagem igualmente com três dos átomos de flúor do ânion. Este comportamento já pôde ser observado no  $\text{MMIPF}_6$  por difração de nêutrons<sup>87</sup> e já foi calculado para líquidos iônicos do tipo dialquilimidazólio contendo  $\text{PF}_6^-$ .

Na figura 24 (parte a) encontram-se as distribuições de centros aniônicos em torno do  $\text{EMIPF}_6$  e também as distribuições de carbonos do tipo  $\text{C}_\alpha$ .



**Figura 24.**  $\text{EMIBPh}_4$  (a) Em azul: distribuição de centros geométricos aniônicos em torno do anel imidazólio. Em amarelo: distribuição de carbonos aniônicos do tipo  $\text{C}_\alpha$  em torno do anel imidazólio. (b) Em branco: distribuição de hidrogênios do tipo H2 em torno do  $\text{BPh}_4^-$ . Em verde: distribuição de centros de anel imidazólio em torno do  $\text{BPh}_4^-$ .

Observa-se a tendência dos centros aniônicos se aproximarem preferencialmente do lado do anel oposto àquele para o qual aponta o grupo alquila do cátion quando e também a coordenação dos ânions em posições equatoriais em torno do anel imidazólio. Os átomos  $\text{C}_\alpha$  (que dão uma noção de para qual direção a partir do Boro apontam as fenilas) estão, como constatado pela análise das curvas de nível mostradas anteriormente, próximos aos hidrogênios do anel imidazólio, indicando com isso uma coordenação das fenilas com este hidrogênios.

#### 4.6 COORDENAÇÃO DOS ÂNIONS AOS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO

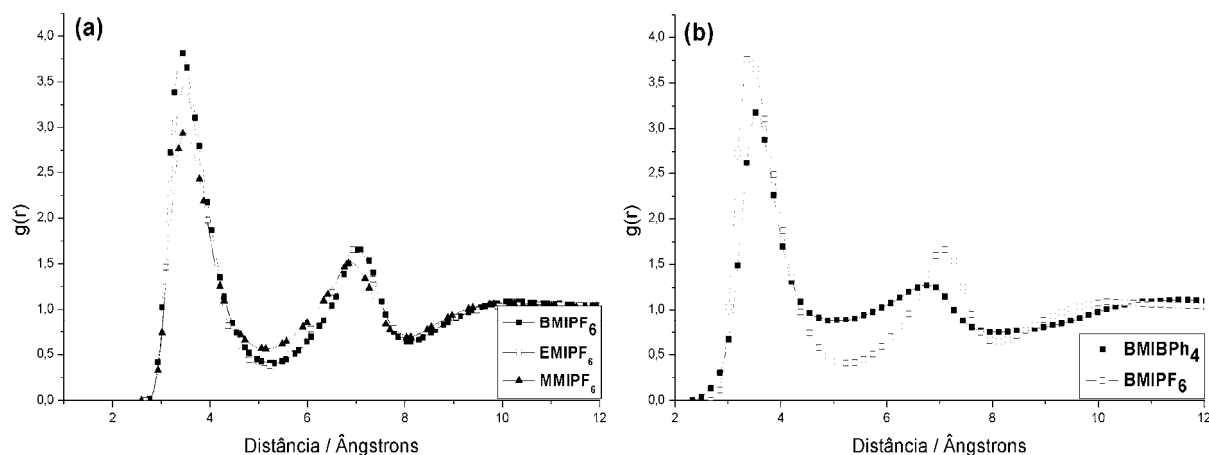
Além das FDRs apresentadas anteriormente, obtivemos também algumas FDRs átomo-átomo entre flúor do átomo central ou periférico e os três hidrogênios do anel imidazólio com o objetivo de estudar a coordenação dos átomos de cada ânion ao anel imidazólio de cada cátion. Este estudo torna-se importante devido a grande influência do tamanho do ânion na estruturação básica dos LIs. Como as espécies químicas em questão são iônicas, é interessante avaliar também qual é a influência das cargas atômicas de cada átomo de hidrogênio e de cada sítio aniônico nas coordenações H-ânion. Para tal, inicialmente apresentamos nas tabelas abaixo os valores das cargas utilizadas neste trabalho.

**Tabela XXIX.** Cargas atômicas presentes no anel imidazólio do cátion de cada LI estudado neste trabalho.

Átomo	BMI <sup>+</sup>	EMI <sup>+</sup>	MMI <sup>+</sup>
H2	+0,230517	+0,204594	+0,215937
H4	+0,231249	+0,248174	+0,254816
H5	+0,269228	+0,258666	+0,254816
C2	+0,007624	+0,058110	+0,044081
C4	-0,126156	-0,167115	-0,177153
C5	-0,216900	-0,192460	-0,177153
N1	+0,045614	-0,010004	+0,058114
N3	+0,061445	+0,079453	+0,058114
Total	+0,502621	+0,479418	+0,531572

**Tabela XXX.** Cargas atômicas presentes nos átomos centrais e periféricos dos ânions estudados neste trabalho.

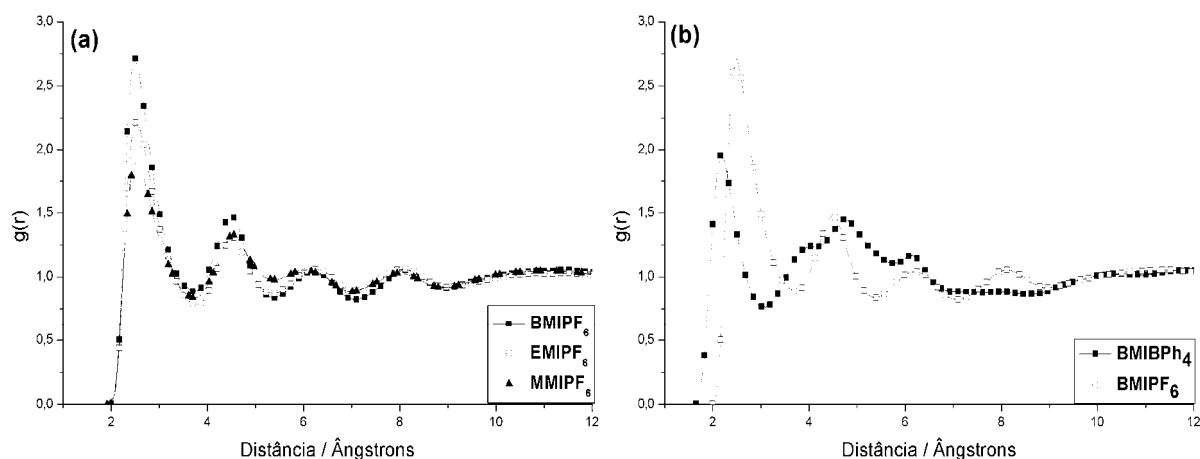
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>		BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
P	F	B	Ph
0,761	-0,294	-0,010	-0,2475



**Figura 25.** (a) FDRs H2-átomo central mostrando o efeito do substituinte do cátion. (b) FDRs H2-átomo central mostrando o efeito do ânion.

A figura 25-a mostra que existe uma grande correlação entre as posições de hidrogênios do tipo H2 ao átomo central dos LIs, indicando uma forte coordenação de ânions a este hidrogênio. Existe, porém uma redução da intensidade do primeiro pico (que ocorre em torno de 3,442 Å no EMIPF<sub>6</sub> e no BMIPF<sub>6</sub> e em 3,527 no MMIPF<sub>6</sub>) quando do encurtamento do substituinte alquila do cátion. Esta redução pode ser justificada pelo impedimento estérico causado por um substituinte grande em região próxima ao H2, diminuindo a probabilidade de que um ânion, uma vez se encontre coordenado ao H2, seja transportado para outro ponto.

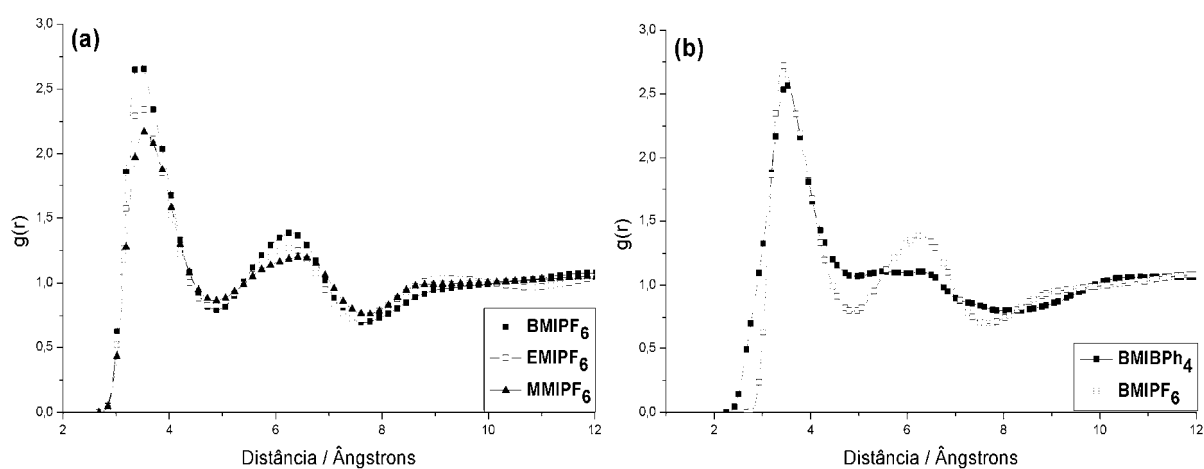
O efeito do ânion, mais profundo, é a diminuição da intensidade do primeiro pico e um alargamento do segundo pico. Ambos os efeitos são esperados com um aumento do ânion. A redução (ou quase anulação) do segundo pico pode ser entendida como resultado do impedimento estérico entre as fenilas do BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>. A integração do primeiro pico das FDRs H2-átomo central dos LIs contendo PF<sub>6</sub><sup>-</sup> fornece o valor 2 indicando novamente a coordenação de dois ânions a este hidrogênio. Já a integração da mesma função no caso de LIs contendo BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> fornece um valor entre 1,3 e 1,4 indicando aqui uma coordenação preferencial de um ânion a cada H2, conforme apontado anteriormente. Esta diferença deve-se claramente ao tamanho do ânion.



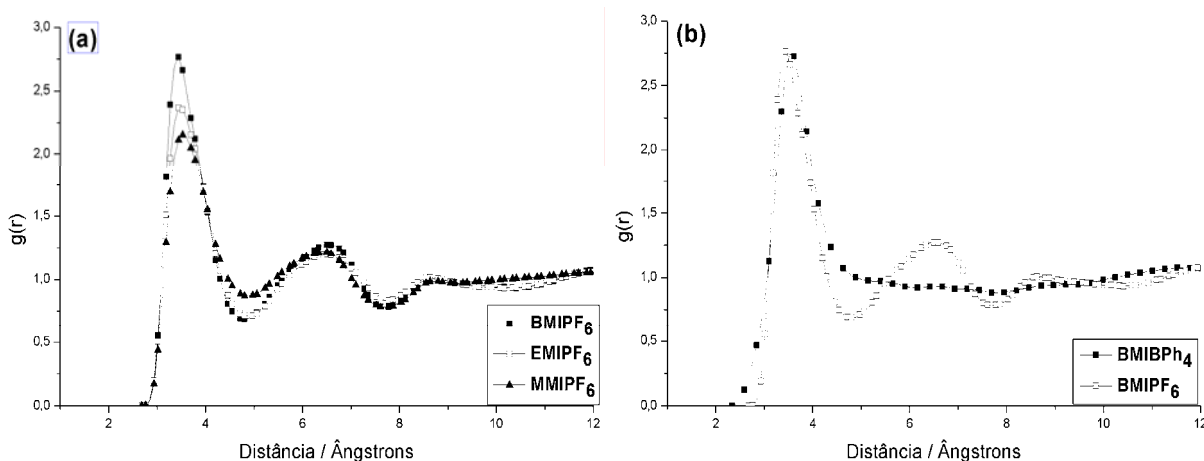
**Figura 26.** (a) FDRs H2-átomo periférico mostrando o efeito do substituinte do cátion. (b) FDRs H2-átomo periférico mostrando o efeito do ânion.

As distancias entre H2 e os átomos de flúor do  $\text{PF}_6^-$  podem ser avaliadas pelas FDRs H2-F (figura 26). No nosso estudo, este valor ficou em torno de 2,507 Å (correspondendo ao máximo de intensidade da FDR), o qual pode ser comparado com a distancia H-F mínima observada experimentalmente<sup>42</sup>, de 2,557 Å, obtida por análise estrutural por raios-X da estrutura cristalina do EMIPF<sub>6</sub>. Esta distância é menor que a soma dos raios de Van der Waals (2,7 Å) dos dois átomos envolvidos na interação, indicando que esta pode se tratar de uma ligação de hidrogênio. A diferença entre a distância mínima H-F experimental e aquela obtida em nossos cálculos deve-se basicamente ao fato de que as medidas experimentais foram realizadas com uma amostra cristalina do composto, e não com uma amostra na fase líquida. A integral sob o primeiro pico das FDRs fornece os valores de 0,85; 0,80 e 0,73 respectivamente para MMIPF<sub>6</sub>, EMIPF<sub>6</sub> e BMIPF<sub>6</sub>, sendo que a diminuição gradativa deste valor indica uma diminuição gradativa na acessibilidade ao H2 com o aumento do grupo alquila do cátion, como esperado. Além do mais, indica que, em média, nem um átomo de flúor estará suficientemente próximo ao H2 para interagir com este em uma ligação de hidrogênio e que é possível que toda a estrutura básica dos LIs contendo  $\text{PF}_6^-$ , que é um ânion fracamente complexante, seja dirigida pela atração eletrostática nos mesmos. Estas observações estão de acordo com alguns dados experimentais a respeito da inexistência de uma banda indicativa de ligações de hidrogênio no espectro de IV destes líquidos<sup>42</sup>.

Nas figuras 27 e 28 apresentamos as funções de distribuição radial H-átomo central dos ânions para os hidrogênios H4 e H5. Já temos uma idéia de que estes dois hidrogênios são candidatos ainda menos prováveis que o H2 de formar pontes de hidrogênio, pelo que pode ser observado na seção 4.6. Observa-se que os máximos nas FDRs dos hidrogênios H4 e H5 não se deslocam em relação aos máximos correspondentes ao hidrogênio H2, porém sofrem uma considerável redução na intensidade. As funções correspondentes a H4 e H5 são também, bastante semelhantes uma a outra devido a grande semelhança química destes dois hidrogênios em todos os LIs estudados.



**Figura 27.** (a) FDRs H4-átomo central mostrando o efeito do substituinte do cátion. (b) FDRs H4-átomo central mostrando o efeito do ânion.



**Figura 28.** (a) FDRs H5-átomo central mostrando o efeito do substituinte do cátion. (b) FDRs H5-átomo central mostrando o efeito do ânion.



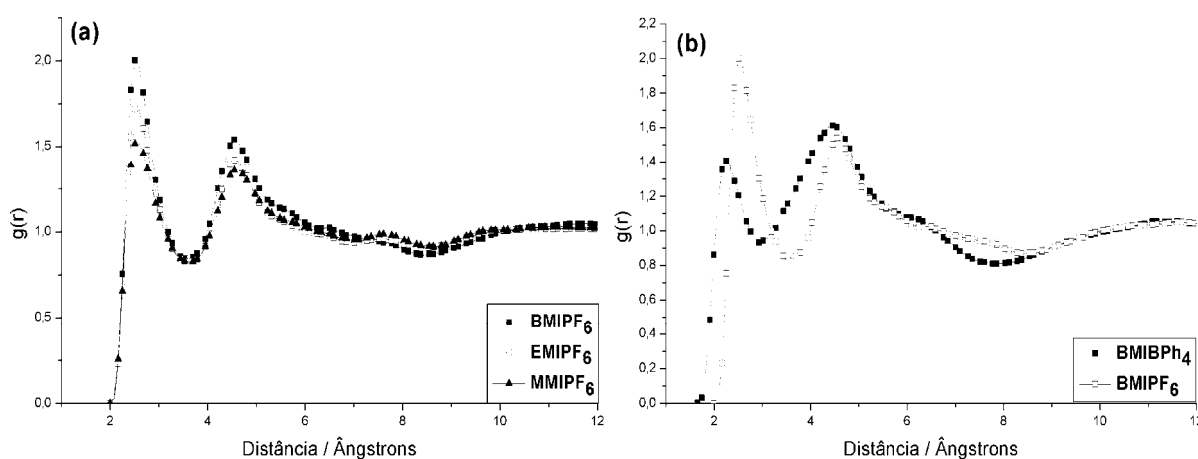
Na tabela a seguir apresentam-se os valores das integrais sob os primeiros picos das RDFs supramencionadas para os LIs contendo  $\text{PF}_6^-$ .

**Tabela XXXI.** Integrais sob as RDFs H-átomo central para os LIs contendo  $\text{PF}_6^-$ , para os átomos do tipo H4 e H5.

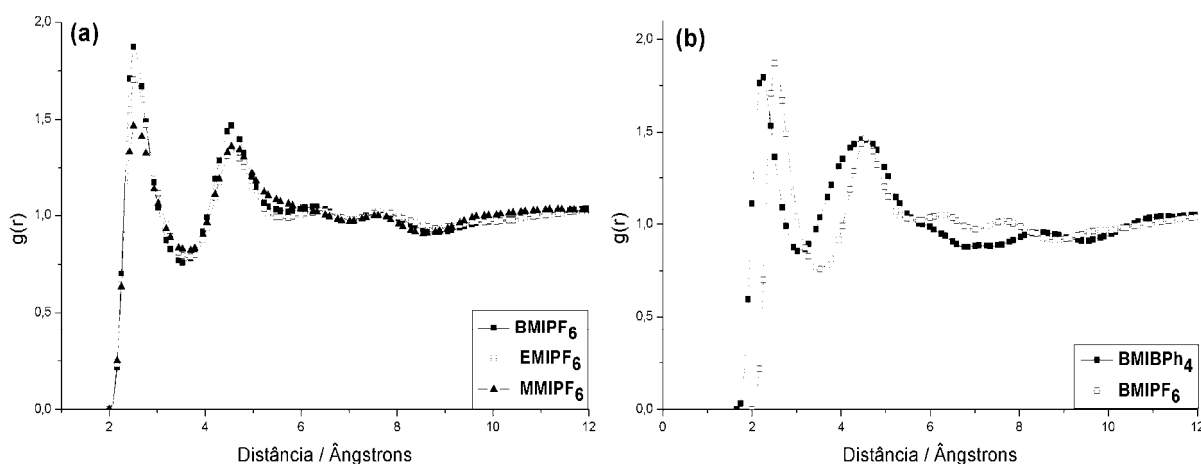
Átomo	BMIPF <sub>6</sub>	EMIPF <sub>6</sub>	MMIPF <sub>6</sub>
H4	1,65	1,79	1,86
H5	1,48	1,74	1,85

As integrais apresentadas acima mostram uma tendência que existe em ocorrer uma população maior de centros aniônicos em torno do H4 quando do aumento do grupo alquila do cátion, quando comparado ao H5. Isto se deve, claramente ao impedimento estérico causado pelo grupo alquila. Os valores indicam também, baseando-se na proximidade entre os dois hidrogênios, que existe um compartilhamento de ânions entre ambos, se levarmos em conta os ângulos em que estes centros se localizam em torno do anel imidazólio (seção 4.6). Basicamente a troca do  $\text{PF}_6^-$  pelo  $\text{BPh}_4^-$  causa uma perda na estrutura de longa distância destas funções, novamente devido ao tamanho do cátion.

Abaixo, são apresentadas as FDRs H-átomo periférico do ânion para os hidrogênios H4 e H5.



**Figura 28.** (a) FDRs H4-átomo periférico mostrando o efeito do substituinte do cátion. (b) FDRs H4-átomo periférico mostrando o efeito do ânion.



**Figura 30.** (a) FDRs H5-átomo periférico mostrando o efeito do substituinte do cátion. (b) FDRs H5-átomo periférico mostrando o efeito do ânion.

Em primeiro lugar, as figuras acima mostram para os LIs contendo  $\text{PF}_6^-$  uma diminuição no ordenamento a longa distância, quando comparadas às funções análogas mostradas para o H2. Depois, os máximos das FDRs H-F calculadas permaneceram inalteradas com exceção do  $\text{MMIPF}_6$  para o qual aumentou de 2,507 para 2,592 Å. Este aumento de 0,085 Å é, no entanto, muito pequeno para indicar qualquer efeito. As integrais sob os primeiros picos de cada função são apresentados na tabela abaixo.

**Tabela XXXII.** Integrais sob as RDFs H-átomo periférico para os LIs contendo  $\text{PF}_6^-$ , para os átomos do tipo H4 e H5.

Átomo	$\text{BMIPF}_6$	$\text{EMIPF}_6$	$\text{MMIPF}_6$
H4	0,55	0,60	0,60
H5	0,46	0,59	0,59

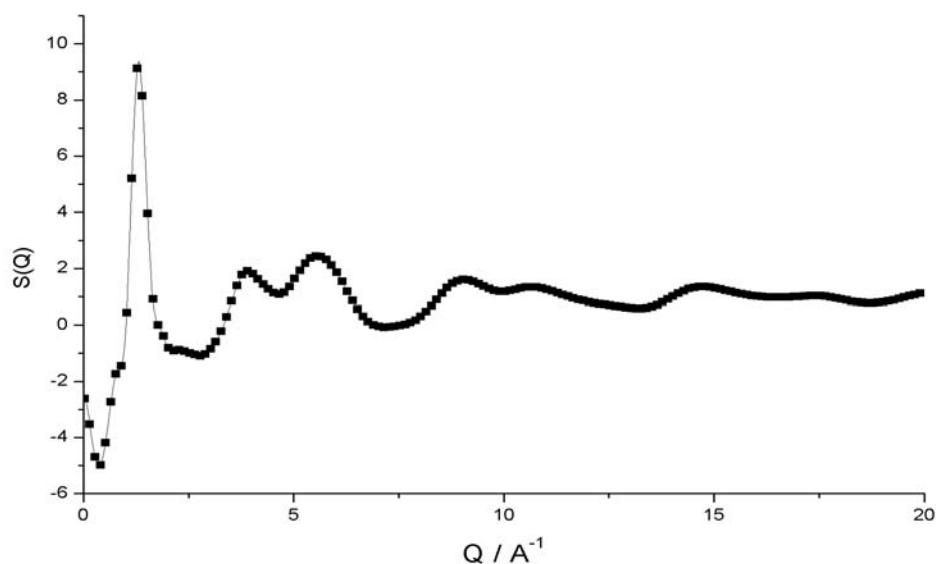
Apesar do não deslocamento dos máximos com relação àqueles obtido para as FDRs envolvendo o H2, as integrais apresentam valores consideravelmente menores, indicando que se naquele caso a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio é pequena, aqui ela se torna menor ainda.

#### 4.7 FATOR DE ESTRUTURA PARA O LÍQUIDO MMIPF<sub>6</sub>

O cálculo de todas as funções de distribuição radiais possíveis para os líquidos iônicos (intermoleculares e intramoleculares) possibilita a obtenção do fator de estrutura, conforme apresentado na seção 2.9. O fator de estrutura  $S(Q)$  é definido pela transformação de Fourier da função  $g_n(r)$  (equação 2.9-12), e é obtido experimentalmente por difração de nêutrons.

$$S(Q) = F\{g_n(r)\} \quad 4.7-01$$

Dentre os LIs estudados, apenas o MMIPF<sub>6</sub> foi estudado experimentalmente com o uso de técnica de difração de nêutrons<sup>87</sup> (numa temperatura de 400 K) e é portanto este LI que foi escolhido para ser estudado teoricamente neste sentido, para comparação entre os resultados teóricos e experimentais permitindo uma avaliação mais profunda da validade dos parâmetros de campo de força empregados e, de modo geral, da própria metodologia AMBER para a obtenção dos mesmos. Abaixo apresenta-se o fator de estrutura calculado para o líquido MMIPF<sub>6</sub> a 400 K. Não nos foi possível inserir juntamente o respectivo fator de estrutura experimental, mas o leitor mais interessado pode encontrá-lo na referência 87 deste trabalho.



**Figura 25.** Fator de estrutura calculado para o líquido MMIPF<sub>6</sub> a 400 K.

A comparação do espectro acima com sua contrapartida experimental evidencia a qualidade da parametrização proposta e a sua capacidade em reproduzir com grande fidelidade as características estruturais dos Líquidos Iônicos.

Também no estudo experimental citado acima foi estabelecido um conjunto de parâmetros de potencial empíricos com a finalidade de gerar configurações moleculares consistentes com os dados de difração. Tal conjunto de parâmetros mostra-se igualmente em boa concordância com aqueles propostos no nosso trabalho.

## 5. CONCLUSÕES

Nosso objetivo neste trabalho era a parametrização dos ânions tetrafenilborato ( $\text{BPh}_4^-$ ) e hexafluorofosato ( $\text{PF}_6^-$ ) dentro da metodologia AMBER para que se pudessem realizar cálculos de mecânica molecular dos mesmos, obtendo-se assim seus modos normais de vibração, suas estruturas otimizadas e momentos eletrostáticos para comparação com resultados de cálculo *ab initio*. Com essa parametrização, realizamos cálculos de dinâmica molecular de Líquidos Iônicos do tipo dialquilimidazólio contendo estes ânions para a obtenção de grandezas termodinâmicas, propriedades de transporte e características estruturais destes líquidos.

A comparação entre os resultados dos cálculos de mecânica molecular com os cálculos *ab initio* foi bastante satisfatória, no sentido de que as estruturas minimizadas, os momentos multipolares e as frequências dos modos normais de vibração dos ânions obtidos por MM se mostraram em boa concordância com os dados calculados por métodos *ab initio*. Quanto aos resultados dos cálculos de dinâmica molecular, conseguimos resultados interessantes no que diz respeito à estrutura dos líquidos, como mostram os sub-capítulos sobre este tema no capítulo 4. Estes resultados permitiram-nos racionalizar de maneira clara o efeito do tamanho do substituinte alquila do cátion nas distribuições de ânions em torno do anel imidazólio. Permitiram também concluir que o tipo de interação que determina a estrutura geral dos LIs é a eletrostática, sendo que as ligações de hidrogênio podem nem sequer ocorrer (no caso do  $\text{PF}_6^-$ ). Determinações da energia de interação entre os hidrogênios do anel imidazólio e os átomos de flúor do hexafluorofosfato podem ser decisivas no esclarecimento dessa questão. Ainda se pode dizer que, em geral, os parâmetros obtidos segundo a metodologia AMBER reproduzem muito bem essas características estruturais, como atesta a comparação entre o espectro de difração de nêutrons obtido em nossa simulação e os resultados experimentais.

Grandezas termodinâmicas e de transporte obtidas não puderam ser exaustivamente comparadas a dados experimentais, devido aos poucos trabalhos publicados neste sentido (sobre os líquidos simulados). Porém, é interessante ressaltar que mesmo assim foi possível atribuir a – virtualmente – nula pressão de vapor dos líquidos iônicos a sua alta entalpia de vaporização, que tem origem na forte interação eletrostática energeticamente predominante nestes líquidos. Dados relativos a densidades aguardam comprovação experimental. Quanto às grandezas de transporte, foi conseguida estimativa para a condutividade elétrica de cada LI a partir da relação de Nernst-

Einstein, bem como os coeficientes de auto-difusão de cátions e ânions. As condutividades elétricas assim calculadas, apesar de não levarem em conta a correlação nas velocidades lineares de espécies químicas com carga elétrica de sinal contrário, parecem ser bastante razoáveis, tanto pela comparação com valores experimentais, como pela ordem de grandeza que se espera para este coeficiente nos LIs. É preciso mencionar, no entanto, que cálculos em princípio mais rigorosos das condutividades a partir das relações de Green-Kubo não se mostraram satisfatórios, certamente em virtude da natureza coletiva das FCTs necessárias para isso, apesar do tempo razoavelmente longo de simulação. Os deslocamentos quadráticos médios calculados permitiram mais uma vez uma racionalização do efeito do tamanho do ânion e do grupo alquila do cátion na mobilidade dos íons.

O estudo teórico dos Líquidos Iônicos apresentado mostra, em linhas gerais, a capacidade da modelagem molecular desenvolvida em reproduzir as características estruturais e – de maneira qualitativa, ao menos – dinâmica de sistemas desse tipo, bem como a possibilidade de se modelar novos líquidos a partir das racionalizações feitas sobre a influência do tamanho do ânion e do grupo alquila do cátion nas suas propriedades.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- <sup>2</sup> Waldem, P. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800
- <sup>3</sup> Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
- <sup>4</sup> Karmakar, R.; Samanta, A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 4447.
- <sup>5</sup> Hussey, C. L. In *Advances in Molten Salt Chemistry* Mamantov, G. (Edt.); Amsterdam: Elsevier, 1983.
- <sup>6</sup> Sutto, T. E.; De Long, H. C.; Trulove, P. C. *Z. Naturforsch.* **2002**, 57 a, 839.
- <sup>7</sup> Kaupp, G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1452.
- <sup>8</sup> Crampton, M. R.; Cropper, E. L.; Gibbson, L. M.; Millar, R. W. *Green Chem.* **2002**, 4, 275.
- <sup>9</sup> Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263.
- <sup>10</sup> Dymek Jr., C. J.; Stewart, J. J. P. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1472
- <sup>11</sup> Takahashi, S.; Curtis, L. A.; Gosztola, D.; Koura, N.; Saboungi, M. L. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2990.
- <sup>12</sup> Hagiwara, R.; Matsumoto, K.; Tsuda, T.; Ito, Y.; Kohara, S.; Suzuia, K.; Matsumoto, H.; Miyazaki, Y. *J. Non-Crystall. Sol.* **2002**, 312-314, 414.
- <sup>13</sup> Margulis, C. J.; Stern, H. A.; Berne, B. J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12017.
- <sup>14</sup> de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3546.
- <sup>15</sup> de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 13344.
- <sup>16</sup> Znamenskiy, V.; Kobrak, M. N.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1072.
- <sup>17</sup> Enders, S.; Kahl, H.; Mecke, M.; Winkelmann, J. *J. Mol. Liq.* **2004**, (em impressão).
- <sup>18</sup> Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 1855.
- <sup>19</sup> Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2038.
- <sup>20</sup> Del Pópolo, M. G.; Voth, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1744.
- <sup>21</sup> Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, West Sussex, 1999.
- <sup>22</sup> Lowe, J. P. *Quantum Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Press, New York, 1993.
- <sup>23</sup> Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc., New York, 1996.
- <sup>24</sup> Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, 1<sup>st</sup> Ed., Oxford University Press Inc., Oxford, 1997.
- <sup>25</sup> McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*, 1<sup>st</sup> Ed., Harper Collins Publishers, New York, 1976.
- <sup>26</sup> Blomberg, G. E.; Jones, S. D. In *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division*; Hussey, C. L.; Wilkes, J. S.; Flengas, S. N.; Ito, Y. Eds.; 1990, v 90, p 379.
- <sup>27</sup> Hurley, F. H.; Wier Jr., T. P. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 207.
- <sup>28</sup> R. J., Gale; R. A., Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 2167.
- <sup>29</sup> Parshall, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8716.
- <sup>30</sup> Knifton, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3959.
- <sup>31</sup> Wilkes, J. S.; Zaworotko., M. J. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1990**, 965.
- <sup>32</sup> Chauvin, Y.; Mussmann, L.; Olivier, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2698.
- <sup>33</sup> Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, 15, 1217.
- <sup>34</sup> Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 337.
- <sup>35</sup> Hagiwara, R.; Ito, Y. *J. Fluor. Chem.* **2000**, 105, 221.
- <sup>36</sup> Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Química Nova* **2001**, 24, 830.

- 
- <sup>37</sup> Poole, C. F. *J. Chromatogr. A* **2004**, 1037, 49.
- <sup>38</sup> de Andrade, J. *Desenvolvimento de Campo de Força e Estudo de Propriedades Físico-Químicas de Líquidos Iônicos do Tipo Dialquilimidazólio* – dissertação de mestrado, PPGQ-UFRGS **2002**.
- <sup>39</sup> Dymek, Jr., C. J.; Grossie, D. A.; Frantini, A. V.; Adams, W. W. *J. of Mol. Struct.* **1989**, 213, 25.
- <sup>40</sup> Campbell, J. L. E.; Johnson, K. E.; Torkelson, J. R. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3340.
- <sup>41</sup> Hanke, C. G.; Price, S. L.; Lynden-Bell, R. M. *Mol. Phys.* **2001**, 99, 801.
- <sup>42</sup> Fuller, J.; Carlin, R. T.; De Long, H. C., Haworth, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 299.
- <sup>43</sup> Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. *J. Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275.
- <sup>44</sup> Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J. P. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2377.
- <sup>45</sup> Perlman, D. A.; Case, D. A.; Caldwell, J. W.; Ross, W. S.; Cheatham III, T. E.; DeBolt, S.; Ferguson, D.; Seibel, G.; Kollman, P. *Comp. Phys. Commun.* **1995**, 91, 1.
- <sup>46</sup> Fox, T.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8070.
- <sup>47</sup> Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9620.
- <sup>48</sup> Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W. D.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10269.
- <sup>49</sup> Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1657.
- <sup>50</sup> Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11225.
- <sup>51</sup> McDonald, N. A.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys. B* **1998**, 102, 8049.
- <sup>52</sup> MacKerrel Jr., A. D.; Wiólkiewicz-Kuczera, J.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11946.
- <sup>53</sup> Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly; Gould, I. R.; Merz Jr., K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5170.
- <sup>54</sup> Momany, F. A. *J. Phys. Chem.* **1978**, 5, 592.
- <sup>55</sup> Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502.
- <sup>56</sup> Gwinn, W. D., *J. Chem. Phys.* **1971**, 2, 477.
- <sup>57</sup> Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*, 1<sup>st</sup> Ed., Academic Press, San Diego, 1996.
- <sup>58</sup> Andrews F. C. *Equilibrium Statistical Mechanics*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York 1975.
- <sup>59</sup> Martynov, G. A. *J. Mol. Liq.* **2003**, 106, 123.
- <sup>60</sup> Tuckerman, M.; Berne, B. J.; Martyna, G. H. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 1992.
- <sup>61</sup> van Gusteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 992.
- <sup>62</sup> Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 511.
- <sup>63</sup> Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, 31, 1695.
- <sup>64</sup> Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1986**, 34, 2499.
- <sup>65</sup> Martyna, G. J.; Tobias, D. J.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 4177.
- <sup>66</sup> Kuwajima, S.; Warshel, A. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 3751.
- <sup>67</sup> Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York 1999.
- <sup>68</sup> van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; van Buuren, A. R.; Apol, E.; Meulenhoff, P. J.; Tieleman, D. P. Sijbers, A. L. T. M.; Feenstra, K. A.; van Drunen, R. and Berendsen, H. J. C., *Gromacs User Manual version 3.2*, [www.gromacs.org](http://www.gromacs.org) (2004).



- 
- <sup>69</sup> Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. *Physical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Oxford University Press Inc., Oxford, 2000.
- <sup>70</sup> Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Phys. Rev.A* **1975**, 11, 2111.
- <sup>71</sup> Trullàs, J.; Padró, J. A. *Chem. Phys.* **1993**, 99, 3983.
- <sup>72</sup> (a) Koishi, T.; Kawase, S. Tamaki, S. *J. Comp.Phys.* **2002**, 116, 3018.  
(b) Koishi, T.; Arai, Y.; Shirakawa, Y., Tamaki, S. *J. Phys. Soc. Jap.* **1997**, 66, 3188.
- <sup>73</sup> Egelstaff, P. A. *An Introduction to the Liquid State*, 2<sup>nd</sup> Ed., Clarendon Press, Oxford, 1994.
- <sup>74</sup> Schmidt, M. W.; Baldrige., K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. J.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.
- <sup>75</sup> Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- <sup>76</sup> Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.,
- <sup>77</sup> (a) Pappu, R. V.; Hart, R. K.; Ponder, J. W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9725. (b) Dudek, M. J.; Ramnarayan, K.; Ponder, J. W. *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 548. (c) Kong, Y.; Ponder, J. W. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 481. (d) Hodsdon, M. E.; Ponder, J. W.; Cistola, D. P. *J. Mol. Biol.* **1996**, 264, 585. (e) Dudek, M. J.; Ponder, J. W. *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 791. (f) Kundrot, C. E.; Ponder, J. W.; Richards, F. M. *J. Comput. Chem.* **1991**, 12, 402. (g) Ponder, J. W.; Richards, F. M. *J. Comput. Chem.* **1987**, 8, 1016.
- <sup>78</sup> Baaden, M. *Etudes de Molecules Extractantes em Solution et Aux Interfces Liquide-Liquide: Aspects Structuraux et Mecanistiques des Effets de Synergie* – tese de doutorado, Univerité Strasbourg I – Louis Pasteur **2000**.
- <sup>79</sup> Lyubartsev, A. P.; Laaksonen, A. *Comp. Phys.Commun.* **2000**, 128, 565.
- <sup>80</sup> de Andrade, J. (trabalho não publicado).
- <sup>81</sup> Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8897.
- <sup>82</sup> C.G. Gray e K.E. Gubbins *Theory of Molecular Fluids, Vol 1: Fundamentals*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- <sup>83</sup> Lide, D. R. *CRC – Handbook of Chemistry and Physics*, 8<sup>th</sup> Ed., CRC Press LLC, 1999-2000.
- <sup>84</sup> Triolo, A.; Arrighi, V.; Juranyl, F.; Janssen, S.; Gordon, C. M. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 8549.
- <sup>85</sup> Nussensveig, H. M. *Física Básica Vol. 3*, 1<sup>a</sup> Ed., Editora Edgar Blücher LTDA., São Paulo, 1997 (Segunda reimpressão – 2001).
- <sup>86</sup> Fannin, Jr. A. A.; Floreani, D. A., Lowell, A. K., Landers; J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2614.
- <sup>87</sup> Hardacre, C.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M.; Bowron, D. T.; Soper, A. K. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, S159.
- <sup>88</sup> Gordon, C. M; Holbrey, J. D.; Kennedy, A. R.; Seddon, K. R. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2627.
- <sup>89</sup> Seddon, K. R.; Bowlas, C. J.; Bruce, D. W. *Chem. Commun.* **1996**, 1625.

---

**Apêndice.** Relação de Green-Kubo para o Coeficiente de Difusão

Deseja-se demonstrar a validade do último sinal de igualdade na equação (2.509). Partimos de

$$I = \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \mathbf{v}(t'' - t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle. \quad \text{A.1}$$

Por simplicidade, define-se

$$\langle \mathbf{v}(t'' - t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \equiv f(t'' - t'). \quad \text{A.2}$$

Com isso A.1 torna-se

$$I = \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' f(t'' - t'). \quad \text{A.3}$$

Façamos agora uma mudança de variável, definindo  $\tau = t'' - t'$ . Assim, os limites de integração inferior e superior da integral interna tornam-se respectivamente iguais a  $-t'$  e  $t - t'$ . Então ficamos com

$$I = \int_0^t dt' \int_{-t'}^{t-t'} f(\tau) d\tau. \quad \text{A.4}$$

Podemos, neste ponto realizar uma integração por partes, ficando com

$$\begin{aligned} I &= \int_0^t dt' \int_{-t'}^{t-t'} f(\tau) d\tau = \left[ t' \int_{-t'}^{t-t'} f(\tau) d\tau \right]_{t'=0}^{t'=t} + \int_0^t t' [f(t-t') - f(-t')] dt' \\ &= t \int_{-t}^0 f(\tau) d\tau + \int_0^t t' f(t-t') dt' - \int_0^t t' f(-t') dt'. \end{aligned} \quad \text{A.5}$$

Neste ponto, a primeira integral já está quase na sua forma final. A terceira pode ser simplificada para

$$- \int_0^t t' f(t') dt' \quad \text{A.6}$$

Devido à paridade de  $f(t)$ . Para a resolução da segunda integral  $I_2$ , faz-se uso de uma nova substituição de variável. Define-se  $s = t - t'$ .  $I_2$  fica, então,

---


$$\int_{-t}^0 (t+s)f(s)ds = t \int_0^t f(s)ds - \int_0^t sf(s)ds . \quad \text{A.7}$$

Colocando-se A.6 e A.7 na A.5 obtém-se

$$I = t \int_0^t f(\tau)d\tau + t \int_0^t f(s)ds - \int_0^t sf(s)ds - \int_0^t t' f(t')dt' . \quad \text{A.8}$$

Levando-se em consideração que as variáveis  $\tau$ ,  $s$  e  $t'$  são mudas, ou seja, podem ser livremente representadas por outra letra qualquer, podemos simplificar A.8 como

$$I = 2t \int_0^t f(\tau)d\tau - 2 \int_0^t \tau f(\tau)d\tau . \quad \text{A.9}$$

Uma simplificação adicional é obtida na A.9 multiplicando-se e dividindo-se o segundo termo à direita por  $t$  :

$$I = 2t \int_0^t \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) f(\tau)d\tau , \quad \text{A.10}$$

como queríamos demonstrar.