

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MARCIA ILONE KLIPSTEIN WEISSHEIMER

**EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS
IÔNICOS CONTENDO O CÁTION 1-BUTIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO**

Porto Alegre, 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MARCIA ILONE KLIPSTEIN WEISSHEIMER

**EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS
IÔNICOS CONTENDO O CÁTION 1-BUTIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Hubert Karl Stassen
Orientador

Porto Alegre, 2011

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hubert K. Stassen, pela orientação de forma ativa e pacienciosa, pela disponibilidade no auxílio requerido para a realização do trabalho e por ter viabilizado este estudo.

Ao professor Paulo A. Netz, pela inspiração.

Ao Grupo de Química Teórica e Computacional, pela contribuição bibliográfica, pelo ambiente e espaço físico.

Ao Instituto de Química, pela flexibilidade que possibilitou a realização do curso de graduação e este trabalho de conclusão.

À minha família, pelo incentivo e também pela compreensão às situações em que estive ausente.

À Vanessa, pela amizade, ajuda e disponibilidade.

A cada cidadão que contribui para o ensino gratuito e de qualidade.

SUMÁRIO

RESUMO

1	INTRODUÇÃO	7
1.1	Líquidos Iônicos	8
1.2	Transferência de Carga	8
1.3	Ligações de Hidrogênio	9
2	OBJETIVOS	11
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
3.1	A Química Computacional	11
3.2	Simulação por Dinâmica Molecular	11
3.2.1	Campo de Força	12
3.2.2	Condições de Contorno	14
3.2.3	Raio de Corte	14
3.2.4	Cálculo das Interações Eletrostáticas	15
3.2.5	Propriedades de Interesse	15
3.2.5.1	Propriedades Termodinâmicas	15
3.2.5.2	Propriedades Estruturais	16
3.2.5.3	Propriedades Dinâmicas	16
4	METODOLOGIA	17
4.1	O Programa GROMACS	17
4.2	Campo de Força	17
4.3	Configurações Iniciais	18
4.4	Detalhes das Simulações por Dinâmica Molecular	19
4.5	Análises	19

4.5.1	Densidades e Energias de Interação	19
4.5.2	Propriedades Estruturais para Ligações de Hidrogênio	19
4.5.3	Propriedades Dinâmicas para Ligações de Hidrogênio	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1	Análises Termodinâmicas	22
5.2	Análises Estruturais	24
5.2.1	RDFs para BMIAC-BMIACRED	24
5.2.2	Distribuições Angulares para BMIAC-BMIACRED	25
5.2.3	RDFs para BMIPF6-BMIPF6RED	27
5.2.4	Distribuições Angulares para BMIPF6-BMIPF6RED	28
5.3	Análises Dinâmicas	30
5.3.1	Tempos Médios de Vida para Ligações de Hidrogênio	30
5.3.2	Funções de Correlação Temporal para Ligações de Hidrogênio	31
6	CONCLUSÕES	38
REFERÊNCIAS		
APÊNDICES		
ANEXOS		

RESUMO

Utilizando a simulação computacional por dinâmica molecular, foram estudadas propriedades termodinâmicas (densidades e energias de interação), estruturais (funções de distribuição radial e angular) e dinâmicas (tempos de vida e funções de correlação temporal para possíveis ligações de hidrogênio) para os LIs contendo o cátion 1-butil-3-metilimidazólio, formados pelos ânions hexafluorfosfato (PF_6^-) e acetato (H_3CCOO^-). Avaliou-se o efeito do ajuste das cargas totais dos íons sobre essas propriedades, considerando-se a possível transferência de cargas entre os íons (ânion \rightarrow cátion).

As simulações foram desenvolvidas no *ensemble* isotérmico-isobárico (298 K, 1 atm) utilizando o campo de força AMBER na adaptação do nosso grupo de pesquisa para o tratamento desses LIs. Tanto para as simulações computacionais por dinâmica molecular quanto para as análises detalhadas de dados, foi utilizado o pacote de programas GROMACS.

O método mostrou-se eficiente na reprodução de valores das densidades, apresentando desvios não significativos em relação a valores experimentais. De acordo com as análises e comparações realizadas neste trabalho, verificou-se que o efeito da transferência de carga é percebido nas propriedades citadas, pela diminuição nas densidades, alterações nas energias de interação, de acordo com seus potenciais, diminuição nas intensidades das Funções de Distribuição Radial (RDF) e aumento da distância entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio; foram percebidos, ainda, mudanças na distribuição de ângulos envolvendo ligações de hidrogênio para algumas espécies de LIs. O efeito da transferência de carga também foi percebido pelo maior decaimento das funções de correlação temporal relacionadas com a existência de ligações de hidrogênio, para as espécies em comparação, indicando redução no número de ligações restabelecidas após sua quebra. Tais verificações indicam a relação das propriedades macroscópicas citadas com interações eletrostáticas entre cátions e ânions.

Palavras chave: Dinâmica Molecular; Ligação de Hidrogênio; Transferência de Carga; Líquidos Iônicos; Sais Fundidos.

ABSTRACT

We describe thermodynamics (densities and interaction energies), structural (radial and angular distribution functions) and dynamic properties (hydrogen bonding time correlation functions) obtained by molecular dynamics (MD) computer simulation for ionic liquids (ILs) derived from the 1-butyl-3-methyl-imidazolium cation. The possibility of charge transfer from the anion to the cation has been considered by adjusting the total charges of the ions. Hexafluorophosphate and acetate anions were investigated.

The simulations were carried out in the isobaric-isothermal ensemble (298 K, 1 atm) using the AMBER force field, which was established and validated by our Theoretical Chemistry and Computational Group (GQT) for the simulation of these ILs. Both, the MD simulations and the analysis were performed using the GROMACS program package.

The method proved to be efficient in reproducing densities, with no significant deviations compared to experimental values. According to the analysis and comparisons in this work, we found that the effect of charge transfer is noticed in the mentioned properties. We verified that the density decreased and the interaction energies were modified by the charge transfer. Lower amplitudes in radial distribution functions and increased interatomic distances in hydrogen bonds were perceived. In addition, changes in the distribution of angles involved in hydrogen bonds have been observed as a consequence of the charge transfer. The effect of the reduced total charge of the ions was also perceived by a faster decay in time correlation functions related to the existence of hydrogen bonds, indicating a reduction in the number of bonds restored after breakage. These findings indicate the relationship of the macroscopic properties and the electrostatic interactions between cations and anions.

Keywords: Molecular Dynamic; Hydrogen Bond; Charge Transfer; Ionic Liquids; Molten Salts.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos (LIs) são uma classe de substâncias formadas por pares de íons, um cátion orgânico e um ânion, mais comumente, inorgânico. Uma das características mais marcantes dessas substâncias é o fato de apresentarem-se líquidas abaixo de 100° C, podendo, assim, ser utilizadas como solventes em uma considerável variedade de extrações e processos químicos^{1,2}. Líquidos, em sua maioria, são substâncias constituídas por moléculas neutras, pois a presença de espécies carregadas resulta em interações iônicas, que são fortes o suficiente para uma substância apresentar-se no estado de agregação sólido à temperatura ambiente³. Os líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio apresentam grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio³, portanto, líquidos com caráter iônico podem ser obtidos à temperatura ambiente devido à ampla variedade na natureza das interações envolvendo tais substâncias³.

A figura 1 representa o cátion 1-n-butil-3-metil-imidazólio (BMI⁺).

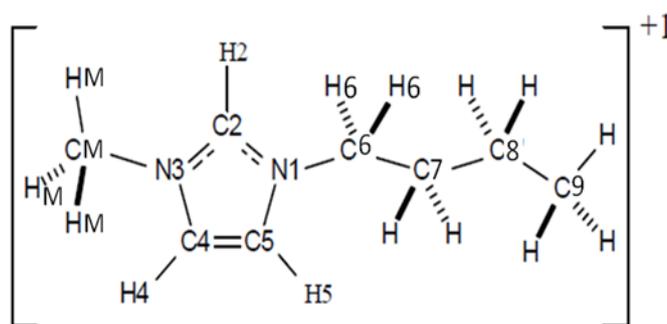


Figura1: BMI⁺

As aplicações dos LIs dependem das suas propriedades e, diante disso, avalia-se a possibilidade de se combinar adequadamente o ânion e os substituintes alquila, com o intuito de se modular uma propriedade físico-química nessa espécie de líquido. No entanto, devido a grande complexidade destes compostos, torna-se difícil estabelecer correlações entre a estrutura e as propriedades, fazendo-se necessário entender a natureza das forças envolvidas³. O avanço acelerado da tecnologia computacional permitiu um caminho para a compreensão das propriedades físico-químicas dos LIs através do estudo teórico. Cátions do tipo dialquilimidazólio começaram a ser usados por volta de 1982 em projetos de LIs, partindo-se

de estudos teóricos, entretanto, somente em 1990 é que foi obtido o primeiro LI à temperatura ambiente, que apresentava estabilidade frente à umidade, o tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio⁴, seguido das espécies tetrafluorborato e hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio⁵.

São encontradas boas revisões sobre o histórico, classificação e aplicações dos líquidos iônicos na referência 13, trabalho este realizado pelo Grupo de Química Teórica desta universidade, que consiste no desenvolvimento de um dos primeiros campos de força para os LIs contendo o cátion BMI⁺. Nesse campo de força, cargas pontuais localizadas nos átomos foram obtidas através de cálculos quânticos dos íons isolados. Estudos mais recentes mostraram que essas cargas potencializam as interações eletrostáticas para o tratamento da fase líquida, fazendo-se necessário incluir efeitos de polarização⁶ e de transferência de carga⁷ para se obter uma descrição adequada de propriedades dinâmicas na fase líquida². Por esse motivo avalia-se, nesse estudo, o efeito eletrostático através da redução das cargas brutas decorrente da transferência de carga do ânion para o cátion. Escolheu-se propriedades de equilíbrio (densidade e interações entre os íons), estruturais e dinâmicas das ligações de hidrogênio objetivando a avaliação da possibilidade da redução de carga em cátions e ânions. Escolheu-se como foco de estudo LIs baseados no cátion BMI⁺ com ânions PF₆⁻ e acetato.

1.2 Transferência de Carga

Transferência de carga é um fenômeno decorrente da interação por deslocalização eletrônica, entre orbitais de uma molécula doadora de carga e orbitais de uma molécula receptora⁸. Nos LIs desse estudo, pode-se esperar uma transferência de carga dos ânions, PF₆⁻ e acetato, para os cátions imidazólicos.

Estudos realizados mostram que propriedades de transporte são inibidas na presença de energia Coulômbica excessiva, esta apresentando relação direta com as cargas eletrostáticas⁹; o ajuste das cargas de cátions e ânions tem sido levado em consideração, com o intuito de reduzir a contribuição de fortes interações coulômbicas à energia potencial, baseado em valores comparados a dados experimentais². Foram realizados estudos utilizando esse modelo com valor reduzido de cargas, produzindo dados de propriedades de transporte que mais se assemelham a dados experimentais⁷.

No presente estudo, imita-se a transferência de carga ânion→cátion através da redução da carga bruta do cátion para 0,8 e do ânion para -0,8. Comparando-se estas cargas com as

cargas originais (1,0 para o cátion e -1.0 do ânion), é possível verificar o efeito dessa transferência.

1.3 Ligações de Hidrogênio

O conceito de ligação de hidrogênio já existia antes de 1920, no entanto, é difícil de se estabelecer quando foi sugerido pela primeira vez. Apesar de o fenômeno ser descrito e discutido por vários autores que utilizaram diferentes palavras para denominá-lo, acredita-se que o termo “ligação de hidrogênio” tenha sido mencionado na literatura, pela primeira vez, em 1920, por Latimer e Rodebush¹⁰.

A importância do fenômeno é demonstrado através do número de publicações contendo o termo “ligações de hidrogênio”, que foi estimado, em média, em um trabalho por hora, no período de 2006-2008¹⁰. Apesar desses números, a maioria dos autores considera que não existe uma definição universalmente aceita para ligação de hidrogênio. Pauling, no seu livro *The Nature of the Chemical Bond*, concluiu que ligação de hidrogênio é um fenômeno eletrostático. Hoje, é bem estabelecido o fato de que um par isolado de elétrons em um átomo fortemente eletronegativo representa apenas um dos muitos tipos de aceptores para uma ligação de hidrogênio¹⁰. As diferentes contribuições para uma ligação de hidrogênio dependem das forças individuais, que por sua vez dependem da natureza do doador, do acceptor e do ambiente químico¹⁰. Hoje, uma ligação de hidrogênio é definida como “uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou de um fragmento molecular X-H, em que X é mais eletronegativo que H, e um átomo ou um grupo de átomos Y na mesma molécula ou em uma molécula diferente, em que haja evidências de formação de vínculo”¹⁰. Essa definição requer evidências para a formação de ligação de hidrogênio, logo, alguns critérios e características, que podem ser usados como prova, foram estabelecidos. Considerando-se uma típica ligação de hidrogênio como X-H ... Y-Z, onde os três pontos denotam a ligação e X-H representa o doador de hidrogênio. O acceptor pode ser um átomo ou um ânion, um fragmento ou uma molécula na qual Y é ligado a Z. Em alguns casos, X e Y são iguais. Em qualquer que seja o caso, o acceptor trata-se de uma região rica em elétrons, não limitada a um par de elétrons em Y ou a um par formando uma ligação π entre Y e Z.

De acordo com os critérios estabelecidos pela IUPAC¹¹, as forças envolvidas na formação de uma ligação de hidrogênio incluem as de origem eletrostática, de transferência de carga entre doador e acceptor, que leva à formação de uma ligação covalente parcial entre H e Y, e as provenientes da dispersão (van der Waals). Considera-se que os átomos X e H são

ligados covalentemente, apresentando uma ligação polarizada, sendo que a eletronegatividade do doador (X) determina, de forma direta, a força da ligação H ... Y.

Ainda são considerados, como evidência, critérios energéticos e espectroscópicos, como algumas mudanças nos modos vibracionais associados à formação da ligação X-H ... Y e características típicas de uma ligação de hidrogênio evidentes por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Neste trabalho serão analisadas características geométricas apresentadas pelas simulações; não serão discutidos os critérios espectroscópicos ou energéticos. Nas referências 10 e 11 é encontrada uma boa abordagem sobre critérios, características e evidências envolvendo as ligações de hidrogênio.

1.3.1 Doadores e Aceptores

A atual definição da IUPAC¹¹ sugere que ligações de hidrogênio não são restritas aos átomos F, O ou N, apesar de mencioná-los nas definições¹⁰. Já em 1960, no livro de Pimentel e McClellan¹² sobre ligações de hidrogênio, foi aceita a possibilidade de o fenômeno ocorrer com outros átomos além dos citados como restritos para esse tipo de ligação¹⁰.

Em sua obra, Pimentel e McClellan afirmam, baseados em critérios espectroscópicos, a capacidade do grupo C-H em formar ligação de hidrogênio, usando como exemplo, Clorofórmio em solventes básicos fortes, nitrogenados (piridina e trietilamina)¹². Os autores apontam fortes evidências para a existência de ligação de hidrogênio na estrutura cristalina do ácido cianídrico (HCN), sugerindo interações do tipo C-H ... N. Portanto, X pode ser qualquer elemento com eletronegatividade maior do que o hidrogênio (F, N, O, C, P, S, Cl, Se, Br, e I) e Y pode ser qualquer um destes, além de elétrons π ¹⁰.

Nos LIs sob consideração, os cátions possuem o anel imidazólico, que permite a deslocalização da carga positiva, influenciando especialmente os hidrogênios H2, H4 e H5. Assim, pode-se esperar interações fortes, possivelmente via ligação de hidrogênio, desses prótons com átomos periféricos dos ânions (F no PF_6^- e O no AC^-). Desta forma, os carbonos do anel imidazólico encaixam-se como doadores de ligações de hidrogênio, ampliando a definição de ligação de hidrogênio que restringe os átomos F, O e N como típicos para este tipo de interação.

Os hidrogênios H6 e HM (Figura 1) localizam-se geometricamente próximos aos ânions e possivelmente coordenam-se via ligação de hidrogênio com estes. Portanto, nesse trabalho, avaliam-se critérios mais amplos para a definição de ligação de hidrogênio, envolvendo os prótons H2, H4, H5, H6, e HM.

2 OBJETIVOS

Estudar o efeito da transferência de carga ânion \rightarrow cátion em diversas propriedades macroscópicas (termodinâmicas, estruturais e dinâmicas) de 2 espécies de líquidos iônicos derivados do cátion 1-n-butil-3-metil-imidazólio (BMI^+), através da simulação computacional por Dinâmica Molecular. Serão objetos da pesquisa as interações entre o cátion citado e os ânions hexafluorofosfato e o acetato; serão calculadas propriedades tais como densidades e energias de interação além de propriedades de ligações de hidrogênio, modelando-se a transferência de carga ânion \rightarrow cátion. Por convenção, o ânion hexafluorofosfato foi denominado PF6 e o acetato AC, formando os líquidos iônicos convencionalmente denominados BMIPF6 e BMIAC, respectivamente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A Química Computacional

O emprego de cátions do tipo dialquil-imidazólio surgiu de um estudo objetivando cátions que oferecessem uma maior estabilidade em relação aos cátions *N*alquil-piridíneos¹³. No entanto, somente após o ano de 2001 é que se observa um considerável interesse por esses sistemas dentro da Química Computacional¹⁴. Os métodos desenvolvidos e implementados pela Química Teórica e Computacional, podem ser aplicados em diversas áreas da química, como Físico-Química, Química Orgânica e Inorgânica, Analítica e Bioquímica¹⁵.

Tendo em vista que o estudo de LIs na fase líquida necessita o detalhamento de pelo menos centenas de cátions e ânions, metodologias baseadas em mecânica-quântica são computacionalmente inviáveis. Com o objetivo de manter uma descrição em nível molecular desses sistemas, escolheu-se a metodologia da simulação computacional por Dinâmica Molecular (DM), descrita a seguir, neste trabalho.

3.2 Simulação por Dinâmica Molecular

De acordo com MARTINEZ, L. *et al*¹⁶, a simulação por DM é uma das principais ferramentas para o estudo de sistemas constituídos por um grande conjunto de átomos ou moléculas. Na maioria das vezes, as simulações por DM são aplicadas a sistemas considerando-se interações clássicas, ou seja, em estados nos quais os efeitos quânticos possam ser desprezados. A DM é uma técnica computacional que permite a determinação dos

movimentos das partículas de qualquer sistema, podendo-se assim determinar suas propriedades macroscópicas através do estudo da evolução temporal das configurações dos seus constituintes.

Nesse método, partículas inicialmente dispostas em uma determinada configuração, movimentam-se sob a influência de potenciais intra e intermoleculares. Conhecendo-se posições e velocidades de todas as partículas em um dado instante de tempo t_0 , pode-se computar as forças resultantes em cada partícula, devido às interações com as demais, e então determinar posições e velocidades em um instante posterior $t_0 + \partial t$. Esse procedimento é realizado repetidamente gerando-se trajetórias moleculares para todo o sistema.

Uma característica importante do método de simulação por DM é a diversidade de sistemas a que pode ser aplicado, que inclui gases, fluidos supercríticos, líquidos, soluções e misturas, interfaces, biomembranas, polímeros, polissacarídeos, lipídeos, proteínas, ácidos nucleicos, zeólitos, argilas, sólidos cristalinos e vítreos, nanomateriais, dentre outros. Assim, a técnica de simulação por DM apresenta-se como uma boa alternativa para o estudo dos LIs frente às propriedades macroscópicas propostas à investigação neste trabalho.

3.2.1 Campo de Força

Como mencionado acima, a simulação por DM necessita a definição das interações intra e intermoleculares, geralmente referidas como campo de força, que pode ser definido como o conjunto de funções e parametrizações, usadas em cálculo de dinâmica, visando reproduzir algumas propriedades de interesse do sistema em estudo; o campo de força consiste, portanto, no conjunto de parâmetros necessários para descrever todas as interações que reproduzam essas propriedades¹⁶. A descrição do sistema em estudo é constituído da escolha dos potenciais das interação intra e intermoleculares, pois são esses potenciais que determinam as forças que atuam em cada partícula e assim determinam a evolução do sistema no tempo, gerando as trajetórias¹⁶. De um modo geral, o potencial total do sistema pode ser representado por:

$$U_{\text{total}} = U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} \quad (1)$$

Onde U_{inter} consiste no potencial intermolecular entre uma molécula i e uma molécula j , sendo a soma das interações entre pares moléculas¹⁶. Neste potencial incluem-se interações do tipo van der Waals e eletrostáticas¹⁷, também chamadas de interações não ligadas. Já o termo

U_{intra} corresponde ao potencial relacionado às interações intramoleculares, também conhecidas como interações ligadas. Essas interações descrevem as deformações moleculares como, por exemplo, os estiramentos das ligações químicas, deformações angulares, torções envolvendo interações 1-4 (entre sítios de interação da mesma molécula separados por, pelo menos 3 ligações), dentre outras.

O grande interesse no estudo de sistemas biológicos a nível teórico incentivou o desenvolvimento de diversos campos de força durante a década de 1980¹⁴; um desses, o AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) desenvolvido na Universidade da Califórnia, foi escolhido para este trabalho devido a sua ampla aplicabilidade e validação¹⁴. A decomposição das interações intramoleculares do AMBER é dada pela equação:

$$U_{\text{intra}} = U_{\text{ligação}} + U_{\text{ângulos}} + U_{\text{diédros}} + U_{\text{não ligados}} \quad (2)$$

Onde $U_{\text{ligação}}$ descreve os estiramentos das ligações, $U_{\text{ângulos}}$ as deformações angulares, $U_{\text{diédros}}$ as torções, e $U_{\text{não ligados}}$ as interações de van der Waals e eletrostáticas para um par de átomos separados por mais de três ligações químicas.

$$U_{\text{não ligados}} = U_{\text{inter}} = U_{VDW} + U_{el} \quad (3)$$

As interações intermoleculares U_{inter} também são representadas pela combinação de potenciais envolvendo interações de Van der Waals e eletrostáticas da equação (3). As interações de van der Waals, no campo de força AMBER são representadas pelo potencial (12/6) de Lennard-Jones entre um par de átomos i e j , da equação (4).

$$U_{VDW} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

enquanto potenciais de Coulomb descrevem a parte eletrostática entre os átomos i e j , conforme a equação (5):

$$U_{el} = \frac{q_i q_j}{4 \pi r_{ij} \varepsilon \varepsilon_0} \quad (5)$$

Nas equações (4) e (5), r_{ij} é a distância entre átomos i e j , σ_{ij} o diâmetro efetivo da interação desse par com mínimo ε_{ij} . ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, ε é a constante dielétrica, e q_i e q_j são as cargas do par de átomos i e j sob consideração. Nas referências 14 e 26 pode ser encontrada uma abordagem mais detalhada sobre o campo de força e os potenciais citados.

São definidos, ainda, os potenciais $U_{\text{ligação}}$, $U_{\text{ângulos}}$ e U_{diedros} conforme as equações (6), (7) e (8), respectivamente:

$$U_{\text{ligação}} = 1/2 K_r (r_{ij} - r_o)^2 \quad (6)$$

$$U_{\text{ângulos}} = 1/2 K_\theta (\theta - \theta_o)^2 \quad (7)$$

$$U_{\text{diedros}} = U/2 [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \quad (8)$$

Nas equações (6), (7) e (8), r_o e θ_o correspondem, respectivamente, ao comprimento e ao ângulo de equilíbrio da ligação; K_r e K_θ correspondem às constantes de força, ϕ é o valor do ângulo diedro, γ é a fase e n é a sua multiplicidade do ângulo.

3.2.2 Condições de Contorno

O procedimento da configuração inicial para a simulação de um sistema fluido envolve a criação de uma caixa de simulação, que contém o número de moléculas que se quer estudar, mantendo-se a densidade do sistema real, através da escolha correta das dimensões da caixa¹⁶. Uma simulação através de DM requer algumas técnicas para o contorno de limites computacionais, evitando efeitos que podem distorcer resultados¹⁴. Esses efeitos, conhecidos como efeitos de fronteira ou efeitos de superfície¹⁴, são decorrentes da movimentação limitada das partículas pelas paredes da caixa¹⁶, e podem ser eliminados através do estabelecimento das condições periódicas de contorno. Neste caso, réplicas idênticas da caixa de simulação são dispostas ao redor da célula principal, em todas as direções, formando um sistema com número de partículas (N) e volume (V) tendendo ao infinito¹⁶, eliminando-se assim, o efeito das paredes da caixa sobre os movimentos das moléculas.

3.2.3 Raio de Corte

Uma segunda técnica a ser considerada, aliada às condições de contorno, é a escolha correta da distância de alcance das interações entre uma molécula i e outra molécula j , de

modo a se evitar gastos computacionais com cálculos de interações entre pares muito distantes, que apresentam contribuições insignificantes em termos de precisão computacional¹⁴. Essa distância, chamada de raio de corte, limita o cálculo das interações de curto alcance (interações do tipo van der Waals e também eletrostáticas), permitindo ganhos no desempenho, principalmente para sistemas grandes¹⁴.

3.2.4 Cálculo das Interações Eletrostáticas

Quando as interações entre as partículas forem de longo alcance (que decaem fracamente com a distância), como é o caso das interações coulômbicas (eletrostáticas), faz-se o uso da soma das interações entre todas as imagens periódicas das partículas¹³ (formadas a partir das réplicas da caixa de simulação).

Para isso, é utilizada a técnica conhecida como soma de Ewald, que considera, por exemplo, a interação do íon 1 da caixa de simulação, com o íon 2 dessa mesma caixa e ainda com o íon 2 de todas as réplicas do sistema. A soma abrange todas as células, nas três dimensões, excluindo aquela em que a partícula $i = j$. Há, ainda, a técnica chamada SPME (“*Smooth Particle-Mesh Ewald*”), que deriva de aprimoramentos efetuados à metodologia do Somatório de Ewald¹⁴, porém com maior precisão de cálculo e velocidade de processamento.

3.2.5 Propriedades de Interesse

A técnica da simulação por MD, conforme já citado no item 3.2.1, apresenta-se como uma possibilidade de obtenção de dados referentes às propriedades macroscópicas de interesse para os LIs. Neste item serão abordadas essas propriedades, que podem ser divididas em: termodinâmicas, estruturais e dinâmicas, comumente chamadas de propriedades de transporte.

3.2.5.1 Propriedades Termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas, que são calculadas como médias ao longo da trajetória, são a densidade e energias de interação (energia potencial intermolecular). A densidade é uma consequência do empacotamento molecular¹⁶, e é obtida a partir do volume da amostra simulada em cada passo, sob regime de *ensemble* isobárico-isotérmico (NPT), no qual são mantidos fixos o número de partículas (N), a pressão (P) e a temperatura (T). A

energia de interação trata-se da própria energia interna do líquido, e está associada às forças atrativas (coesivas) entre as moléculas¹⁶.

3.2.5.2 Propriedades Estruturais

Esse grupo de propriedades inclui dados estruturais estáticos do sistema, fornecendo importantes informações sobre um líquido, como dados de coordenação das moléculas, ligações de hidrogênio, empilhamento de planos moleculares, dentre outras¹⁴. São incluídas nesta classe de propriedades as Funções de Distribuição Radial (RDFs), que foram empregadas para a determinação de distâncias preferenciais entre átomos. Uma RDF descreve a probabilidade de achar um átomo vizinho ao redor de um ponto, permitindo o cálculo da população em cada região de volume analisada, através da integração da função. Desta forma, uma RDF possibilita a obtenção de distâncias mais prováveis e características entre os átomos, auxiliando o estudo da estruturação do LI e a formação de ligações de hidrogênio entre cátions e ânions¹⁴.

Além das RDFs, analisam-se funções de distribuição angular de possíveis ligações de hidrogênio, com o objetivo de definir o critério angular para esse tipo de interação.

3.2.5.3 Propriedades Dinâmicas

Propriedades dinâmicas para ligações de hidrogênio são analisadas considerando-se funções de correlação temporal, que indicam o comportamento relacionado à probabilidade de pares de moléculas permanecerem ligadas, por ligação de hidrogênio, para um tempo t ¹⁸.

Neste trabalho, foi analisado o comportamento dinâmico através de dois métodos: o primeiro refere-se à função de correlação intermitente ou histórico-independente $C(t)$, que expressa a correlação de um par de moléculas apresentar ligação no tempo t , independentemente de ter havido quebra com subsequente formação de nova ligação no tempo anterior a t ¹⁹.

$$C(t) = \langle h(0) h(t) \rangle / \langle h \rangle \quad (9)$$

Onde,

$h(t) = 1$ quando existe a ligação de hidrogênio no tempo t ;

$h(t) = 0$ quando não existe a ligação de hidrogênio no tempo t .

O segundo método utiliza a função de correlação contínua ou histórico-dependente $S(t)$; esta função expressa a correlação de um par de moléculas apresentar ligação de hidrogênio no tempo t , restringindo os cálculos para as ligações que permanecem intactas até esse tempo t ¹⁹.

$$S(t) = \langle h(0) H(t) \rangle / \langle h \rangle \quad (10)$$

Onde,

$H(t) = 1$ quando existe a ligação de hidrogênio desde o tempo zero até o tempo t ;

$H(t) = 0$ quando houver pelo menos uma ruptura nas ligações, desde o tempo zero até o tempo t . A variável não contabiliza ligações reformadas, assumindo valor zero a partir do primeiro $h(t) = 0$ permanecendo com esse valor até o final da trajetória.

4 METODOLOGIA

4.1 O Programa GROMACS

O GROMACS²⁰ (*Groningen Machine for Chemical Simulations*) foi inicialmente desenvolvido para sistemas biológicos, no entanto, o seu desempenho computacional nos cálculos para interações não ligadas, levou à sua aplicação, por grupos de pesquisa, envolvendo sistemas não biológicos. É um *software* de distribuição livre, que consiste em um pacote de programas para a realização de Dinâmica Molecular, composto por uma série de utilitários usados nas diversas etapas do processo de uma simulação. Dentre esses utilitários citam-se os programas *g_hbond* (propriedades de ligações de hidrogênio), *g_rdf* (obtenção de RDFs), *g_energy* (análise de dados termodinâmicos), *make_ndx* (criador de arquivos contendo índices moleculares), *grompp* (pré-processamento de inputs de simulação), *mdrun* (ferramenta para desenvolver a simulação por DM), dentre muitos outros; informações adicionais sobre utilitários serão abordadas nos tópicos que seguem, sobre as análises realizadas, nas quais foram utilizados alguns destes programas. Também podem ser encontrados maiores detalhes sobre o programa GROMACS assim como sobre os utilitários na referência 20.

4.2 Campo de Força

Para a simulação dos LIs, escolheu-se a parametrização do campo de força AMBER para o cátion BMI⁺⁽¹⁴⁾ e os ânions PF₆⁻⁽²¹⁾ e AC¹⁴, desenvolvido por nosso grupo de

pesquisa²², utilizando constante dielétrica (ver equação (5)) $\epsilon = 1$. Tendo em vista que essa parametrização envolve cargas pontuais obtidas de cálculos quânticos dos íons isolados, efeitos de polarização mútua e de transferência de densidade eletrônica dos ânions para os cátions são ausentes nesse campo de força. Porém, a observação de que a transferência de carga aproxima propriedades dinâmicas teóricas aos dados experimentais, mostra a importância desses efeitos. Nesse intuito, aplicou-se o mesmo campo de força para os LIs, reduzindo-se as cargas de cátions e ânions para imitar o processo de transferência de carga. Na literatura, foram sugeridas cargas de +0,8 e de -0,8 para cátions e ânions, respectivamente, para descrever classicamente o efeito médio dessa transferência de densidade eletrônica². Essa redução foi desenvolvida distribuindo-se a carga em cátions e ânions através da definição da constante dielétrica ϵ da equação (5). Para uma redistribuição equitativa de cargas para cátions e ânions com a transferência, foi utilizado $\epsilon = 1,5625$.

Neste estudo, portanto, foram analisadas duas condições de simulação, nas quais a primeira considera cargas dos íons iguais a 1, e a segunda considera a possível transferência de carga ânion \rightarrow cátion, resultando em uma redução na carga para 0,8⁽²⁾. Para uma primeira condição, a simulação seguiu-se conforme os parâmetros pré-estabelecidos no campo de força¹⁴, ou seja, q_i e q_j iguais a 1, com $\epsilon = 1$; já para uma segunda condição, ajustou-se o campo de força de modo a reduzir os valores das cargas de 1 para 0,8, utilizando-se o valor ajustado para ϵ , conforme descrito acima.

4.3 Configurações Iniciais

Como ponto inicial desse estudo, utilizaram-se geometrias via cálculos quânticos otimizadas do cátion e dos ânions^{14,21} e as topologias moleculares correspondentes. Criou-se uma caixa cúbica grande (comprimento lateral de 10 nm) e inseriu-se, em posições randômicas, 600 cátions e 600 ânions (PF_6^- ou AC) com a ferramenta *genbox* do GROMACS. O número de cátions e ânions utilizados almejou uma relação coerente entre tempo de processamento e exatidão estatística dos dados calculados.

Após uma minimização de energia (*steepest descent* padrão do GROMACS), aqueceu-se o sistema para 600 K e desenvolveu-se simulações curtas (1 ns) por DM nessa temperatura elevada, mantendo o volume da caixa constante com o objetivo de estabelecer uma mistura razoavelmente homogênea dos cátions e ânions. Posteriormente, trocou-se o *ensemble* para o isotérmico-isobárico (NPT), simulando-se por DM, definindo temperatura e pressão de 298 K e 1 atm, respectivamente. Essas simulações de equilíbrio foram estendidas até atingir

convergência em propriedades como volume e energias de interação intra e intermoleculares. Este procedimento foi aplicado aos quatro sistemas estudados. O tempo de equilibração ficou entre 5 e 20 ns nesses sistemas. Utilizaram-se os detalhes computacionais idênticos das simulações de produção, descritos na próxima seção.

4.4 Detalhes das Simulações por DM

As equações de movimento foram integradas com o algoritmo “*Velocity Verlet*”²⁰ utilizando um passo de integração de 0,002 ps. Utilizou-se listas de vizinhanças atualizadas a cada 10 passos de integração. Foi aplicado um raio de corte de 1,3 nm em interações não ligadas corrigindo interações eletrostáticas via método SPME. A temperatura desejada foi mantida utilizando o termostato de Nosé-Hoover²³ enquanto a pressão foi controlada pelo barostato de Rahman-Parrinello²⁴. As simulações foram estendidas até atingir 50 ns salvando configurações (coordenadas dos átomos) cada 100 passos de integração. Quando necessário, foram desenvolvidas simulações adicionais com maior frequência de salvamento de configurações, com o objetivo de calcular as funções de correlação temporal $S(t)$ e $C(t)$ apresentadas no capítulo anterior.

4.5 Análises

4.5.1 Densidade e Energia de Interação

As densidades dos LI's estudados foram calculadas através de uma simulação sob o *ensemble* NPT, uma vez que esse sistema permite a variação do volume e conseqüentemente permite a obtenção das flutuações da densidade; utilizando-se o programa *g_energy*, do pacote de programas GROMACS²⁰, foram obtidos os valores médios, que são apresentados na Tabela 1.

Foi utilizada a ferramenta *g_energy* para a obtenção de valores médios das interações de van der Waals (Lennard Jones) e eletrostática de cátions com cátion, cátions com ânions, e de ânions com ânions.

4.5.2 Propriedades Estruturais para Ligações de Hidrogênio

Para as análises das ligações de hidrogênio, foram utilizados os programas *g_hbond* e *g_rdf*, do pacote de programas GROMACS²⁰. O programa *g_rdf* analisa distâncias (r) entre pares de átomos identificados e selecionados pelo usuário, permitindo a obtenção das RDFs.

Com o programa *g_hbond* é possível analisar ligações de hidrogênio entre todos os possíveis doadores (D) e aceptores de prótons (A), permitindo o cálculo de distribuição angular entre grupos de átomos selecionados pelo usuário. Para a avaliação de uma ligação de hidrogênio, o padrão é representado pelos seguintes critérios (ver Figuras 2 e 3 representando o exemplo de água):

$$r \leq 0,35 \text{ nm}$$

$$\alpha \leq 30^\circ$$

sendo que o valor 0,35nm corresponde à distância do primeiro mínimo da RDF de uma típica ligação de hidrogênio entre moléculas de água, conforme figura 3, e o ângulo α corresponde ao ângulo formado pelo conjunto de átomos hidrogênio-doador-aceptor, para uma típica ligação de hidrogênio entre moléculas de água. Esses critérios serão revistos para os LIs no capítulo 5.

As Figuras 2 e 3 representam os critérios geométricos para uma ligação de hidrogênio, utilizando o modelo SPC da água.

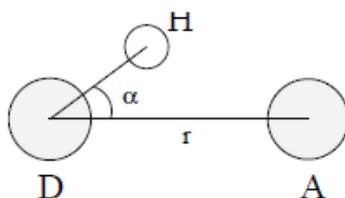


Figura 2: Representação dos critérios geométricos para ligação de hidrogênio. Fonte: GROMACS²⁰.

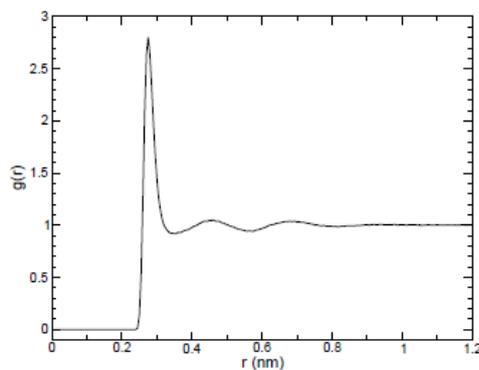


Figura 3: RDF entre átomos de oxigênio do modelo SPC da água, indicando a distância entre os átomos. Fonte: GROMACS²⁰.

O programa *g_hbond* calcula distribuições angulares, através dos valores das distâncias entre D e A (ver Figura 2) obtido da RDF, para cada grupo de átomos envolvendo

os hidrogênios. No entanto, o programa também permite o cálculo a partir dos comprimentos das ligações de hidrogênio H---A (ver Figura 2), de acordo com ajustes, efetuados no programa, pelo usuário; para as distribuições angulares calculadas neste estudo, foram escolhidas as distâncias entre H e A, uma vez que estas distâncias (obtidas das RDFs) forneceram curvas de distribuição angular melhor resolvidas.

4.5.3 Propriedades Dinâmicas para Ligações de Hidrogênio

Tanto para a função de correlação contínua quanto para a intermitente, utilizou-se o programa *g_hbond*, que fornece também valores dos tempos médios de vida para as ligações de hidrogênio.

Para calcular a função $S(t)$ e o comportamento inicial da $C(t)$, foram simuladas trajetórias de 30 ps, salvando-se configurações com intervalo de 0,002 ps (1 passo). Foi realizada, ainda, uma simulação mais longa para a função $C(t)$, desta vez com 200 ps salvando-se configurações a cada 0,02 ps (10 passos), com a intenção de avaliar o seu decaimento. A diferenciação entre a quantidade de passos simulados para $S(t)$ em relação a $C(t)$ é justificada pelo fato de $S(t)$ decair mais rapidamente, por considerar apenas as ligações que permanecem intactas em um tempo t . Esta função contabiliza tempos muito curtos de movimentação dos átomos²⁵, logo, a $S(t)$ exige um maior grau de detalhamento para o estudo do seu comportamento, exigindo menores intervalos de tempos salvos. O mesmo vale para a fase inicial da $C(t)$, onde o comportamento de quebra e subsequente formação de novas ligações pode apresentar variações; portanto, nesta fase, é importante que a função seja monitorada por meio de curtos intervalos de tempo. A Figura 1 do Apêndice compara funções $C(t)$ para as quais foram utilizadas configurações com diferentes intervalos de tempo.

Os tempos médios de vida para as ligações de hidrogênio foram determinados com o programa *g_hbond*, utilizando-se as trajetórias de 30 ps. Foram escolhidas tais trajetórias para a obtenção desses valores dada a importância de uma análise das ligações de hidrogênio utilizando-se intervalos mínimos de tempo ($dt = 0,002$ ps).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises Termodinâmicas

5.1.1 Densidades

As Tabelas 1 e 2 apresentam as densidades das espécies com carga reduzida e não reduzida, permitindo uma comparação entre as diferentes condições de simulação dos LIs propostos neste estudo.

Tabela 1: Densidades (ρ) para as 2 espécies de LI BMIPF6, a 298 K e 1 atm.

Espécie	BMIPF6	BMIPF6RED	BMIPF6 _{experimental}
ρ (kg.m ⁻³)	1359 (erro -0,80%)	1321 (erro -3,58%)	1370 ^{3,5}

Tabela 2: Densidades (ρ) para as 2 espécies de LI BMIAC, a 298 K e 1 atm.

Espécie	BMIAC	BMIACRED	BMIAC _{experimental}
ρ (kg.m ⁻³)	1074 (erro 1,53%)	1047 (erro 1,03%)	1058 ²¹

Uma comparação entre os valores das densidades obtidas da simulação (ρ_{DM}) com os valores experimentais ($\rho_{exp.}$) permite a verificação de que, para todas as espécies dos LIs, os valores aproximam-se dos valores de $\rho_{exp.}$, com pequenas diferenças que resultam erros não significativos. As espécies que contêm o ânion PF₆⁻ apresentam valores sensivelmente inferiores aos valores de $\rho_{exp.}$, sendo que a espécie BMIPF6RED apresenta a maior diferença dentre as quatro espécies; por outro lado, a espécie BMIPF6 apresenta valor de ρ_{DM} mais próximo a $\rho_{exp.}$

5.1.2 Energias de Interação

As Tabelas 3 e 4 comparam valores absolutos das energias de interações de curto alcance entre os íons, especificadas como segue, para as espécies com carga reduzida e não reduzida.

Tabela 3: Energias de interação entre íons das espécies BMIAC-BMIACRED.

Interação	Energia (kJ/mol) BMIAC	Energia (kJ/mol) BMIACRED
Coulômbica - cátion - cátion	88.900	55.050
Lennard Jones – cátion - cátion	-28.250	-27.470
Coulômbica - cátion - ânion	-208.540	-124.590
Lennard Jones - cátion - ânion	-20.970	-24.030
Coulômbica - ânion - ânion	34.780	20.930
Lennard Jones - ânion - ânion	-2.220	-2.120

Os valores das energias que apresentam maiores diferenças entre as espécies em comparação referem-se às interações coulômbicas (entre cátions, cátions e ânions e entre ânions) em relação às interações Lennard Jones. Esses valores refletem o efeito do ajuste realizado nas cargas dos íons.

Tabela 4: Energias de interação entre íons das espécies BMIPF6-BMIPF6RED.

Interação	Energia (kJ/mol) BMIPF6	Energia (kJ/mol) BMIPF6RED
Coulômbica - cátion - cátion	73.860	46.370
Lennard Jones – cátion - cátion	-23.300	-22.570
Coulômbica - cátion - ânion	-161.430	-97.960
Lennard Jones - cátion - ânion	-21.800	-23.420
Coulômbica - ânion - ânion	30.860	19.000
Lennard Jones - ânion - ânion	-2.440	-2.340

Da mesma forma que o observado na Tabela 3, os valores das energias apresentam diferenças entre as espécies BMIPF6 e BMIPF6RED, sendo que as interações do tipo eletrostáticas apresentaram maior efeito frente ao ajuste das cargas. Considerando-se a representação gráfica dos potenciais (ver Figuras A1 e A2 do Anexo) referentes às energias

avaliadas nas tabelas acima, percebe-se uma relação coerente entre os resultados observados para as energias e o ajuste sobre as cargas.

5.2 Análises Estruturais

5.2.1 RDFs para BMIAC-BMIACRED

A Figura 4 apresenta as RDFs para os hidrogênios nomeados, de acordo com a Figura 1, para as espécies com carga reduzida (0,8) e não reduzida (1) para o LI formado pelo ânion AC.

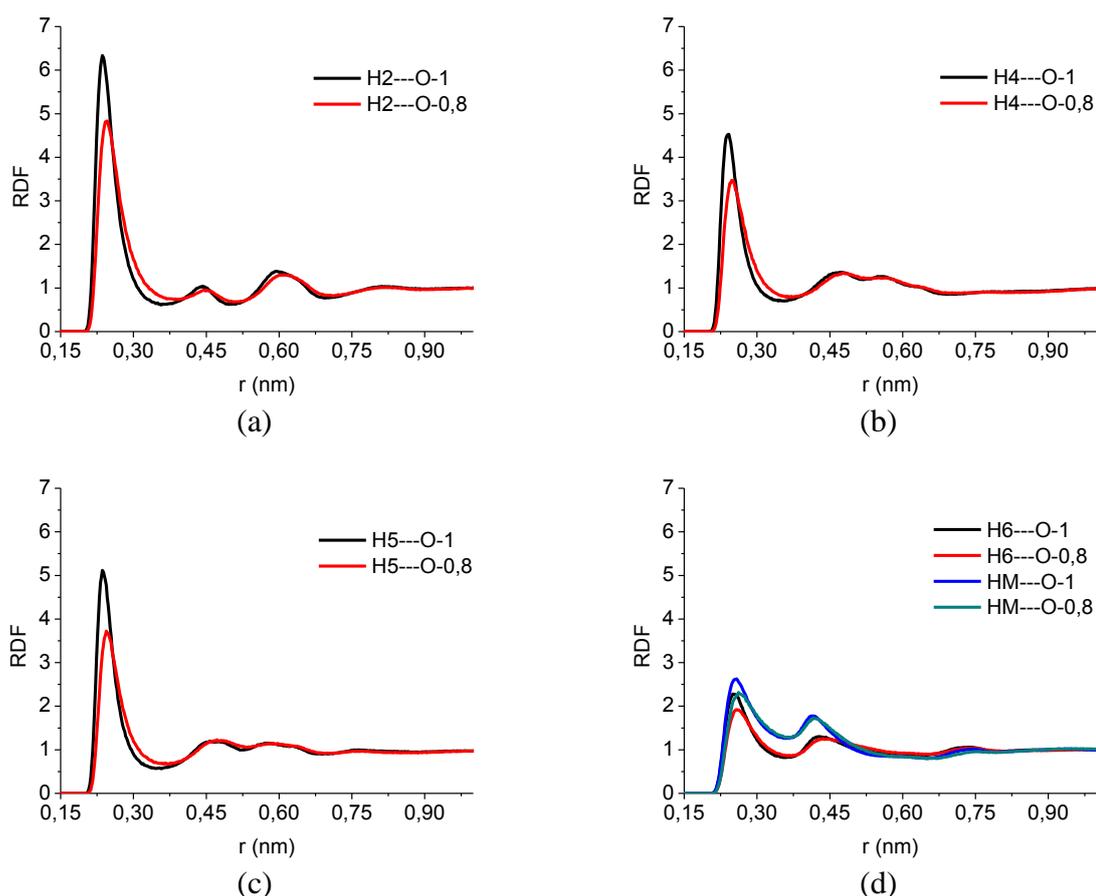


Figura 4: RDF para as espécies BMIAC (1) e BMIACRED (0,8).

A figura acima mostra máximos em torno de $r = 0,25$ nm e um primeiro mínimo em torno de $0,35$ nm, com picos bem definidos para H2, H4 e H5; a figura 4 (d) evidencia um comportamento diferente para H6 e HM, com picos pouco intensos. Há um efeito de redução na intensidade dos picos nas funções dos hidrogênios pertencentes às espécies com cargas reduzidas, no entanto, para H6 e HM esse efeito é menos evidente.

5.2.2 Distribuições Angulares para BMIAC-BMIACRED

A Figura 5 apresenta as distribuições angulares para os hidrogênios, nomeados de acordo com a Figura 1, para as espécies com carga reduzida (0,8) e não reduzida (1) para o LI formado pelo ânion acetato.

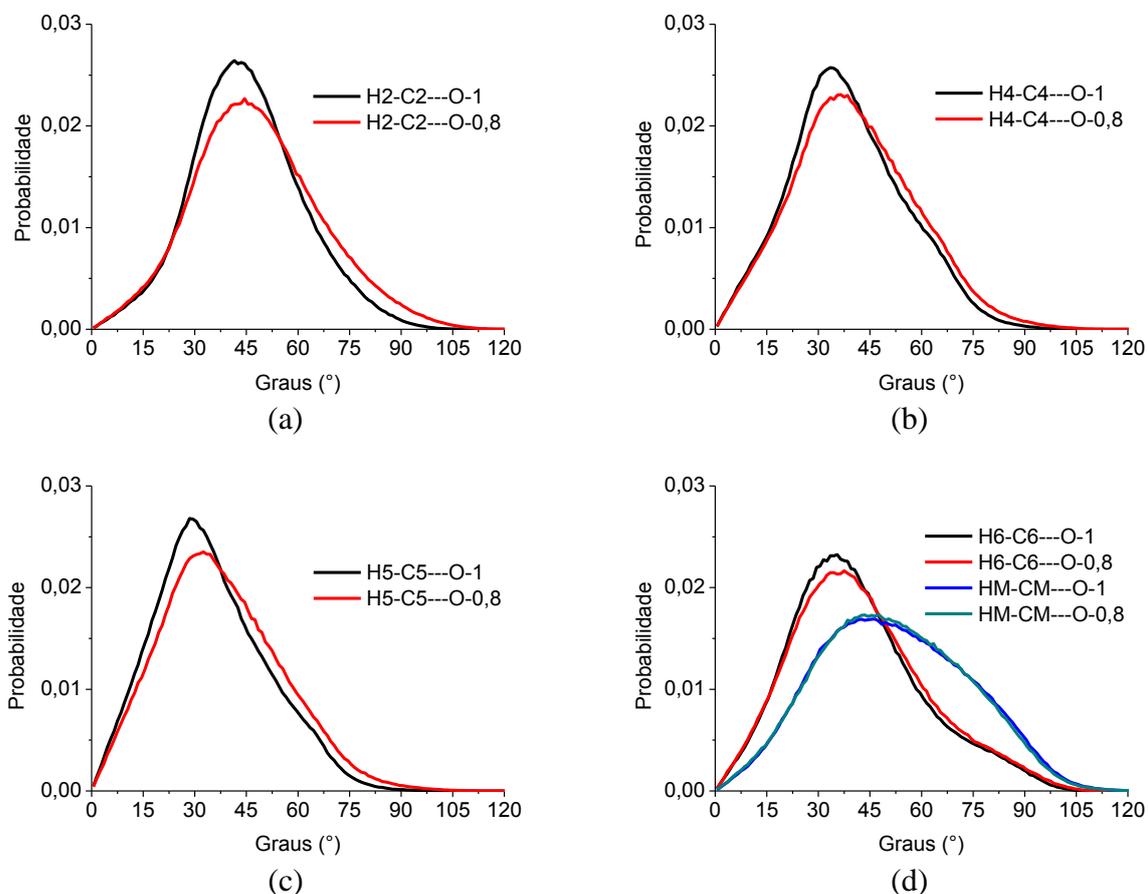


Figura 5: Distribuição angular para as espécies BMIAC (1) e BMIACRED (0,8).

As funções acima mostram uma distribuição com valores máximos de acordo com os listados na Tabela 5, a seguir. Assim como as RDFs, as funções são menos intensas para as espécies com cargas reduzidas. Além disso, exceto para HM, há uma tendência de deslocamento da função de distribuição para ângulos de maior valor para os grupos do BMIACRED.

Dados BMIAC-BMIACRED

As Tabelas 5 e 6 listam os valores para as distâncias referentes aos primeiros mínimos das RDFs, dos ângulos de maior ocorrência (obtidos dos máximos das distribuições

angulares) e das integrais (obtidas pela integração da área do primeiro pico da RDF), para as duas espécies do LI formado com o ânion acetato (BMIAC e BMIACRED, respectivamente).

Tabela 5: Distâncias (r) C-O e H-O, integrais (H-O) para os hidrogênios e ângulos de maior ocorrência formados pelos átomos hidrogênio-carbono-oxigênio (H-C-O).

BMIAC				
Grupo	C-O (nm)	H-O (nm)	Integral H-O	H-C-O (°)
C2-H2---O	0,41	0,36	1,99	41,5
C4-H4---O	0,39	0,36	1,57	33,9
C5-H5---O	0,39	0,35	1,51	29,1
C6-H6---O	0,42	0,36	1,23	35,4
CM-HM---O	0,44	0,36	1,66	46,0

Tabela 6: Distâncias (r) C-O e H-O, integrais (H-O) para os hidrogênios e ângulos de maior ocorrência formados pelos átomos hidrogênio-carbono-oxigênio (H-C-O).

BMIACRED				
Grupo	C-O (nm)	H-O (nm)	Integral H-O	H-C-O (°)
C2-H2---O	0,40	0,39	2,23	44,4
C4-H4---O	0,39	0,37	1,60	36,4
C5-H5---O	0,40	0,37	1,52	32,6
C6-H6---O	0,43	0,37	1,25	37,6
CM-HM---O	0,46	0,36	1,57	45,6

De acordo com os dados das RDFs e das Tabelas 5 e 6, a espécie BMIACRED apresenta sensível aumento nas distâncias entre os átomos H-O em relação ao BMIAC, ou seja, houve um pequeno deslocamento do primeiro mínimo da RDF para a espécie com carga reduzida, assim como uma redução nas intensidades dos máximos; esse aumento do raio do mínimo é mais evidente para o grupo C2-H2---O, que pode ser visualizado na Figura 4 (a). O grupo CM-HM---O permaneceu com o valor inalterado da distância entre H e O; com relação às funções de distribuição angular, percebe-se aumento nos valores dos ângulos de maior ocorrência para os grupos relacionados aos hidrogênios H2, H4 e H5, havendo também um discreto alargamento nas curvas de distribuição angular e diminuição nas intensidades para a espécie com carga reduzida, efeito que pode ser visualizado na Figura 5 (a), (b) e (c). Para H6 e HM não são percebidas alterações significativas no comportamento da curva de distribuição angular, com excessão da pequena diminuição da intensidade para H6, como pode ser observado na Figura 5 (d). Os valores das integrais, que indicam a quantidade de átomos de oxigênios vizinhos a cada hidrogênio que se encontram à distância mencionada nas Tabelas 5 e 6, apresentam algumas alterações para as espécies em comparação, mais notável para o H2

e HM; a espécie com menor carga apresenta um aumento no valor da integral para o H2 acompanhado da diminuição da integral para o HM.

5.2.3 RDFs para BMIPF6-BMIPF6RED

A Figura 6 mostra as RDFs para os hidrogênios (ver Figura 1) das espécies com carga reduzida (0,8) e não reduzida (1) para o LI formado pelo ânion PF_6^- .

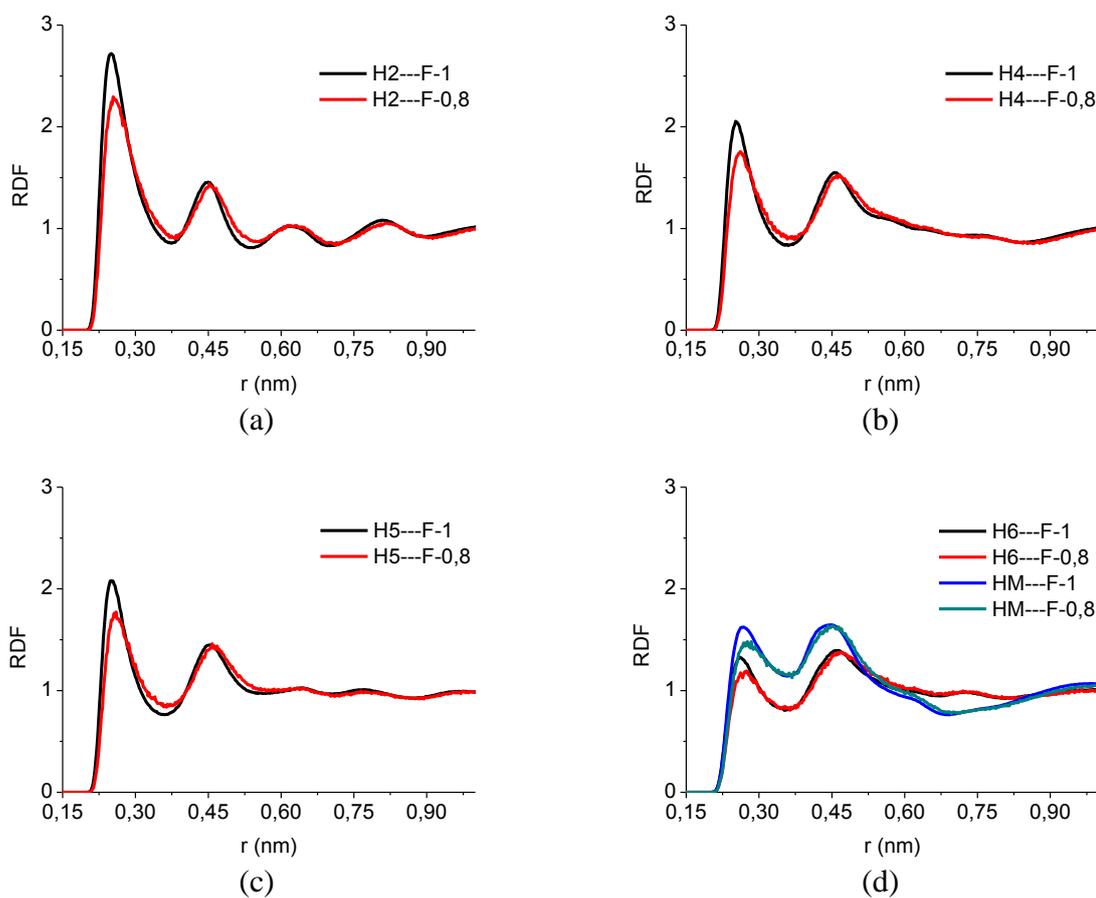


Figura 6: RDF para as espécies BMIPF6 (1) e BMIPF6RED (0,8).

As funções de distribuição radial mostram picos máximos em 0,25 nm e mínimos em 0,36 nm aproximadamente. Nota-se uma tendência à formação de um segundo pico em ~0,46 nm, o que não é percebido nas RDFs do LI formado pelo acetato. Da mesma forma que para o BMIACRED, o BMIPF6RED apresenta menores intensidades em relação ao BMIPF6 nas RDFs; de acordo com as Tabelas 7 e 8, os valores das distâncias apresentaram pouca variação.

5.2.4 Distribuições Angulares para BMIPF6-BMIPF6RED

A Figura 7 abaixo apresenta as distribuições angulares para os grupos envolvendo os hidrogênios (ver Figura 1), das espécies com carga reduzida (0,8) e não reduzida (1) para o LI formado pelo ânion PF_6^- .

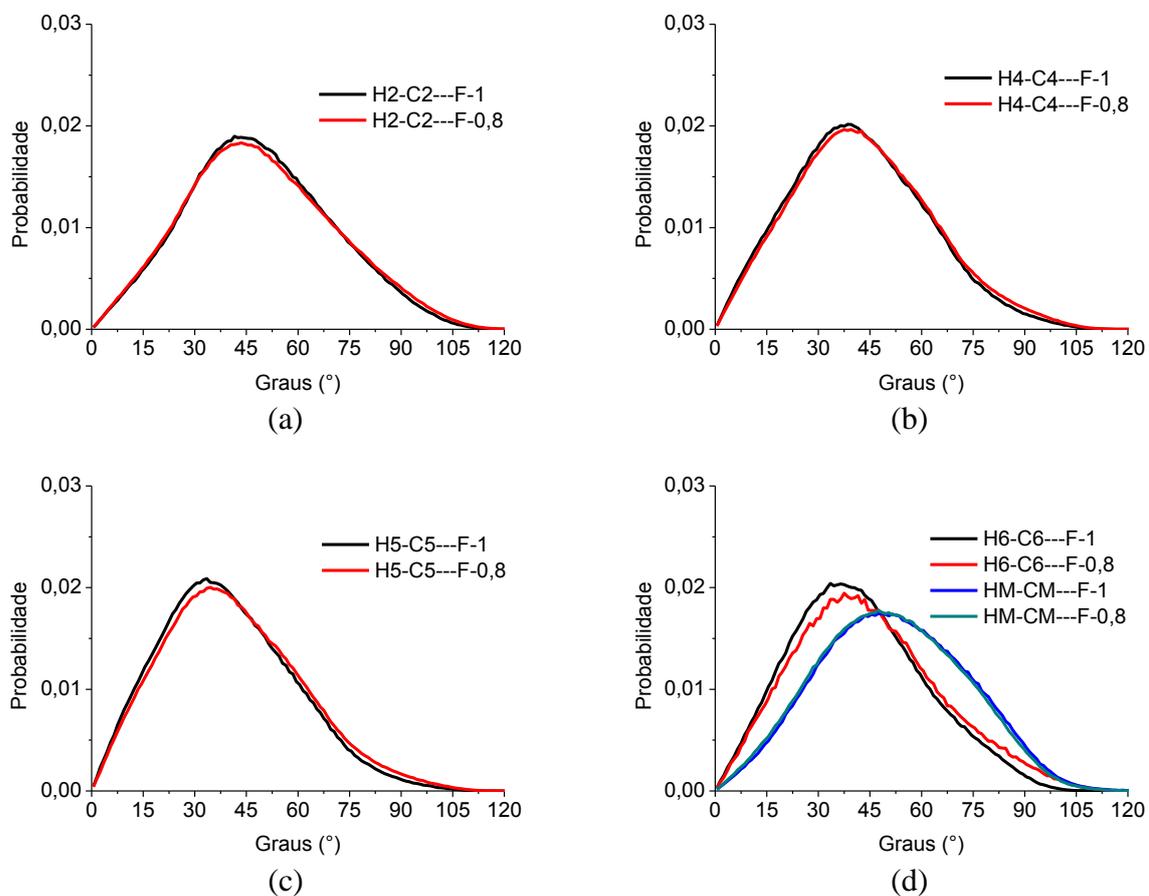


Figura 7: Distribuição angular para as espécies BMIPF6 (1) e BMIPF6RED (0,8).

Os ângulos máximos apresentados pelos grupos do LI formado pelo ânion PF_6^- não apresentaram variações significativas entre as espécies, exceto para H6, para o qual percebe-se leve diminuição e deslocamento na função.

Dados BMIPF6-BMIPF6RED

Nas Tabelas 7 e 8 são listados os dados extraídos das RDFs, das distribuições angulares e integrais, para o LI formado pelo ânion PF_6^- ; as especificações desses dados já foram descritos e mencionados na Tabela 5.

Tabela 7: Distâncias (r) C-F e H-F, integrais (H-F) para os hidrogênios e ângulos de maior ocorrência formados pelos átomos hidrogênio-carbono-flúor (H-C-F).

BMIPF6				
Grupo	C-F (nm)	H-F(nm)	Integral H-F	H-C-F (°)
C2-H2---F	0,42	0,37	4,45	43,7
C4-H4---F	0,40	0,36	3,21	39,3
C5-H5---F	0,40	0,36	3,11	33,5
C6H6---F	0,41	0,36	2,37	36,3
CM-HM---F	0,44	0,36	3,25	47,5

Tabela 8: Dados das RDFs para BMIPF6RED, valendo as mesmas especificações da Tabela 5.

BMIPF6RED				
Grupo	C-F (nm)	H-F (nm)	Integral H-F	H-C-F (°)
C2-H2---F	0,42	0,38	4,26	43,7
C4-H4---F	0,40	0,36	3,10	39,5
C5-H5---F	0,40	0,36	2,99	34,5
C6H6---F	0,40	0,36	2,40	36,8
CM-HM---F	0,45	0,36	3,18	47,9

Como já citado acima, ao se comparar os dados das tabelas acima das espécies BMIPF6 e BMIPF6RED, notam-se variações mínimas nas distâncias H-F e C-F nas funções; as Tabelas 7 e 8 mostram que apenas o H2 apresentou pequena variação. Os dados das distribuições angulares para as duas espécies em comparação também indicam variações pouco significativas para H2, H4 e HM, percebendo apenas leve diminuição na intensidade e discreto deslocamento na função para o H5 e H6. As integrais mostram diminuição para H2, H4, H5 e HM; no entanto, há um sensível aumento para a integral referente ao H6.

RDFs e Distribuições Angulares para BMIAC-BMIPF6

A Figura 8 abaixo permite uma comparação entre os LIs formados pelos diferentes ânions, PF_6^- e acetato em termos de RDFs e distribuição angular.

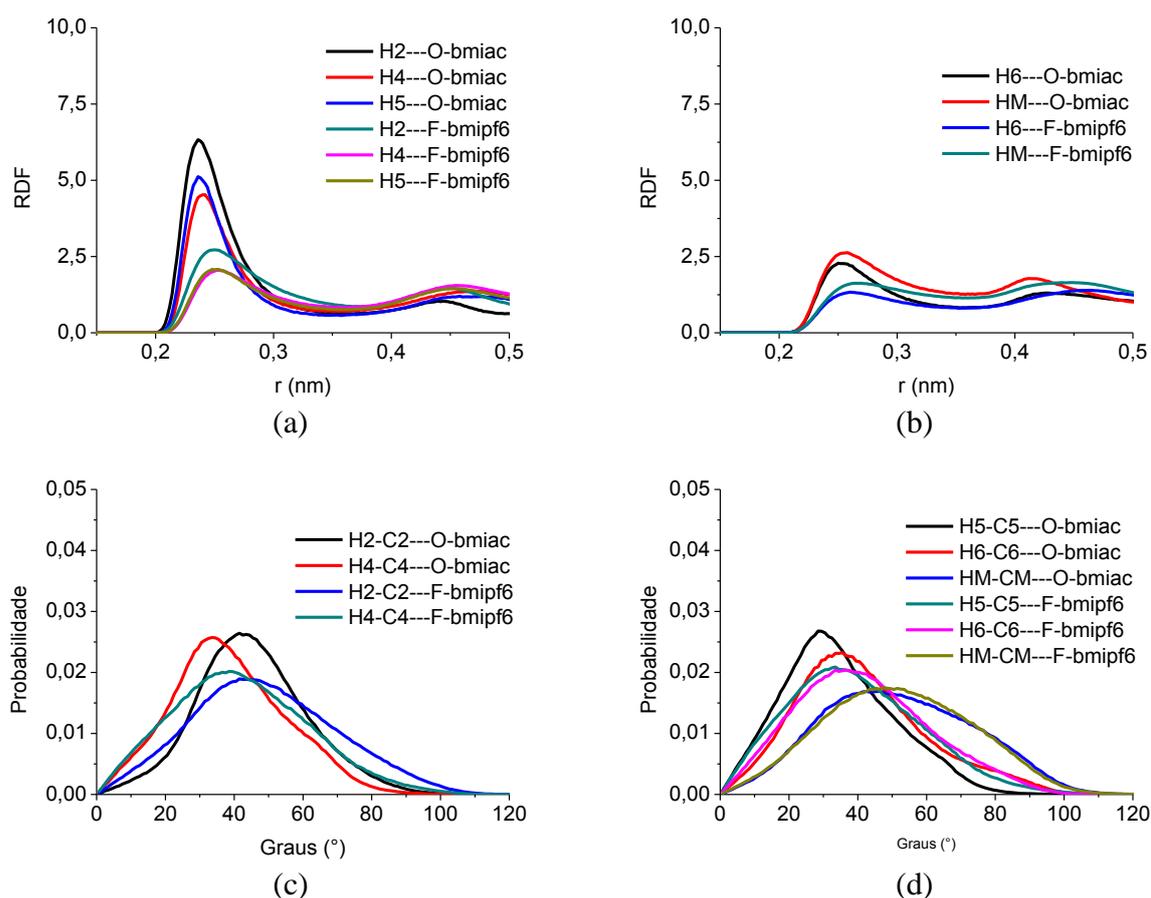


Figura 8: RDF (a) e (b) e distribuições angulares (c) e (d) para as espécies BMIPF6 e BMIAC.

A Figura 8 (a), (b), (c) e (d) mostra maior intensidade no primeiro máximo e leve diminuição nas distâncias dos mínimos para o LI contendo o ânion acetato; com excessão do HM, ocorre maior intensidade nas funções de distribuição angular para o BMIAC, as quais também se mostram mais estreitas para este LI em relação ao BMIPF6, principalmente para H2, H4 e H5.

5.3 Análises Dinâmicas

5.3.1 Tempos Médios de Vida para as Ligações de Hidrogênio.

Os tempos médios para as ligações de hidrogênio são apresentados nas Tabela 9 e 10, nas quais comparam-se as espécies com cargas ajustadas (reduzidas) das espécies sem o ajuste.

Tabela 9: Tempo de vida médio (ps) de cada ligação de hidrogênio para as espécies BMIAC e BMIACRED. Os valores apresentam desvios de $\pm 0,02$ ps referentes a amostragem e ao intervalo de tempo salvos (dt).

Grupo	BMIAC	BMIACRED
C2-H2---O	0,04	0,05
C4-H4---O	0,04	0,05
C5-H5---O	0,04	0,05
C6-H6---O	0,05	0,05
CM-HM---O	0,06	0,05

Tabela 10: Tempo de vida médio (ps) de cada ligação de hidrogênio para as espécies BMIPF6 e BMIPF6RED. São observados os mesmos desvios nos valores, conforme especificado na Tabela 9.

Grupo	BMIPF6	BMIPF6RED
C2-H2---F	0,05	0,06
C4-H4---F	0,06	0,05
C5-H5---F	0,05	0,05
C6-H6---F	0,05	0,05
CM-HM---F	0,06	0,06

A espécie BMIACRED apresentou maior homogeneidade nos valores listados nas Tabela 9, enquanto foi percebida diferença somente para H2 e H4 da espécie de LI referente à Tabela 10, pois estes hidrogênios apresentaram seus valores, aparentemente, invertidos.

5.3.2 Funções de Correlação Temporal para Ligações de Hidrogênio

Funções de Correlação Temporal - Comportamento Inicial

Abaixo são mostradas as Figuras 9 a 13, que representam as funções de correlação temporal para ligações de hidrogênio entre H-Oxigênio e H-Flúor das espécies BMIAC-BMIACRED e BMIPF6-BMIPF6RED, respectivamente, objetivando a observação do comportamento inicial das funções. As figuras a seguir apresentam as funções de correlação contínuas ($S(t)$, inferior) e intermitente ($C(t)$, superior no gráfico). À esquerda do leitor são apresentadas as funções para BMIAC e BMIACRED; à direita são apresentadas funções para BMIPF6 e BMIPF6RED.

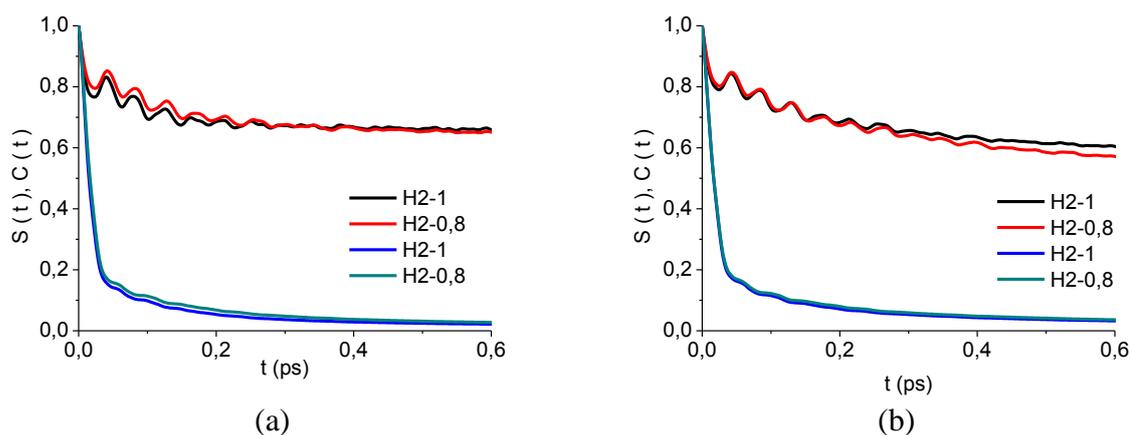


Figura 9: $C(t)$ (topo) e $S(t)$ (abaixo); (a) BMIAC (1) e BMIACRED (0,8) e (b) BMIPF6 (1) e BMIPF6RED (0,8). As mesmas especificações valem para as Figuras 10, 11, 12 e 13.

A escala, associada ao curto intervalo de tempo salvo na trajetória, permite uma observação mais detalhada do comportamento inicial da função intermitente, principalmente para o H2, cujas funções mostram as oscilações referentes ao comportamento de reformação das ligações de hidrogênio rompidas, fato atribuído ao movimento de vibração dos átomos de hidrogênio²³. É possível ver claramente a diferença no decaimento entre as funções contínua e intermitente, decorrente da maneira como essas funções distintas contabilizam o comportamento das ligações de hidrogênio, como descrito no item 3.2.5.3.

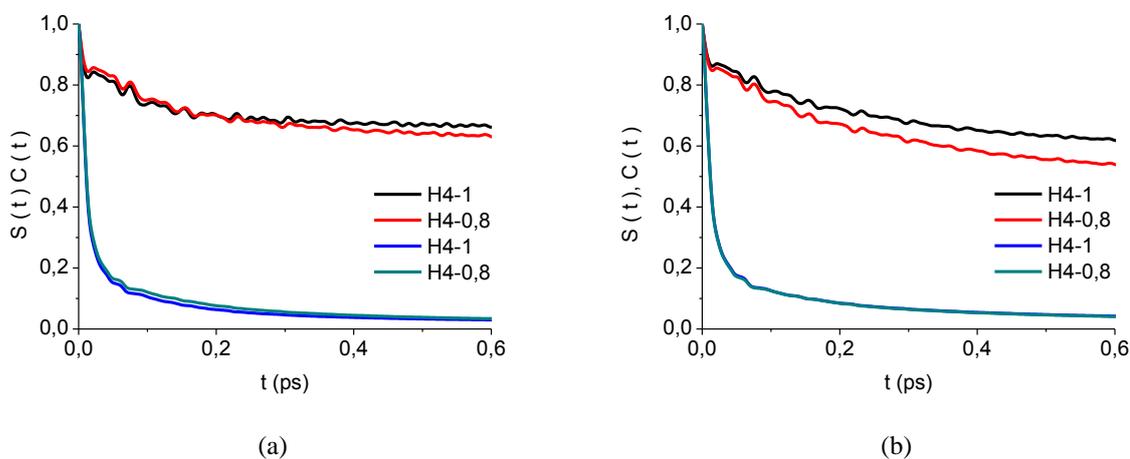


Figura 10: $C(t)$ e $S(t)$; (a) BMIAC-BMIACRED e (b) BMIPF6-BMIPF6RED.

A espécie de LI formada pelo ânions PF_6^- apresenta, inicialmente, maior sensibilidade à redução de carga para o H4 em relação ao acetato. O mesmo ocorre para o H5 desta mesma espécie, como mostram as Figuras 10 e 11.

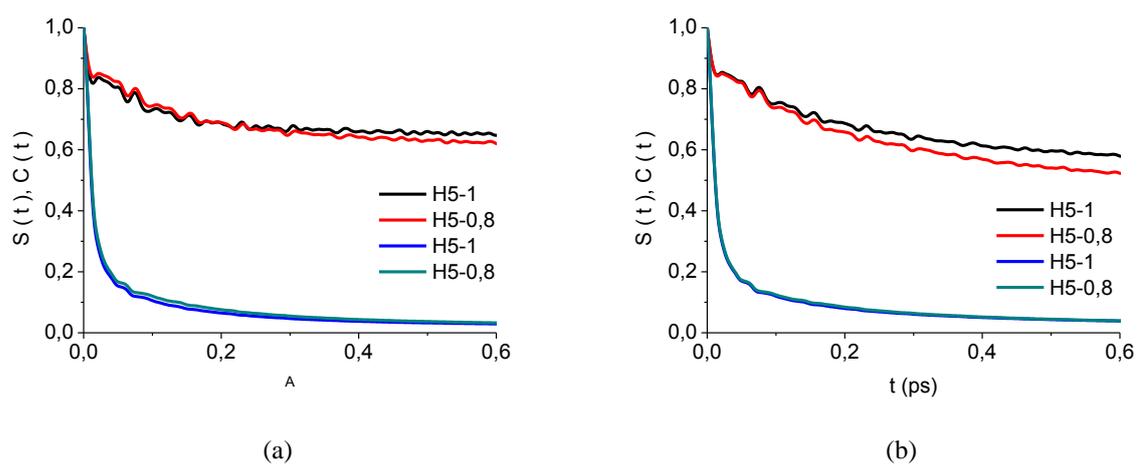


Figura 11: $C(t)$ e $S(t)$; (a) BMIAC-BMIACRED e (b) BMIPF6-BMIPF6RED.

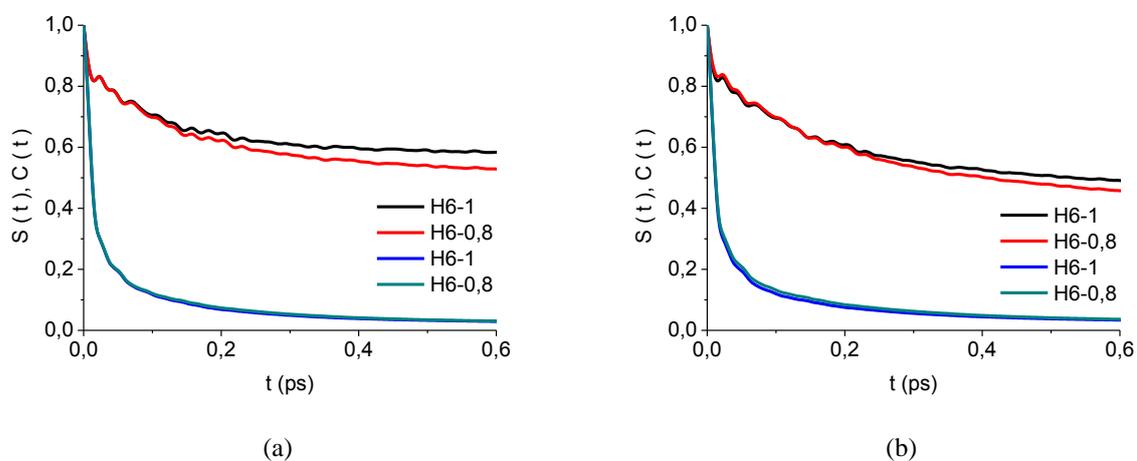


Figura 12: $C(t)$ e $S(t)$; (a) BMIAC-BMIACRED e (b) BMIPF6-BMIPF6RED.

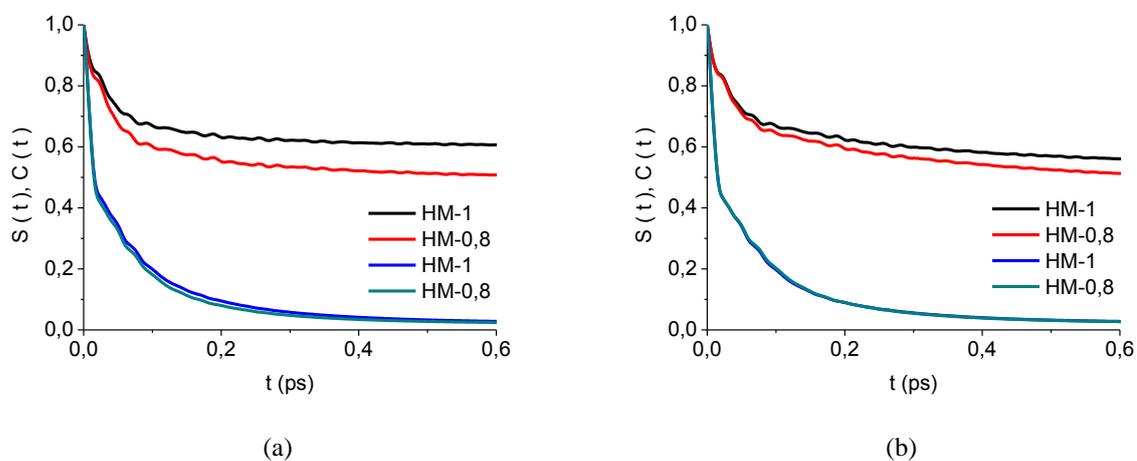


Figura 13: $C(t)$ e $S(t)$; (a) BMIAC-BMIACRED e (b) BMIPF6-BMIPF6RED.

As Figuras 12 e 13 mostram o comportamento do H6 e HM frente à redução nas cargas para as duas espécies de LIs, dos quais percebe-se maior efeito no HM do BMIAC-BMIACRED.

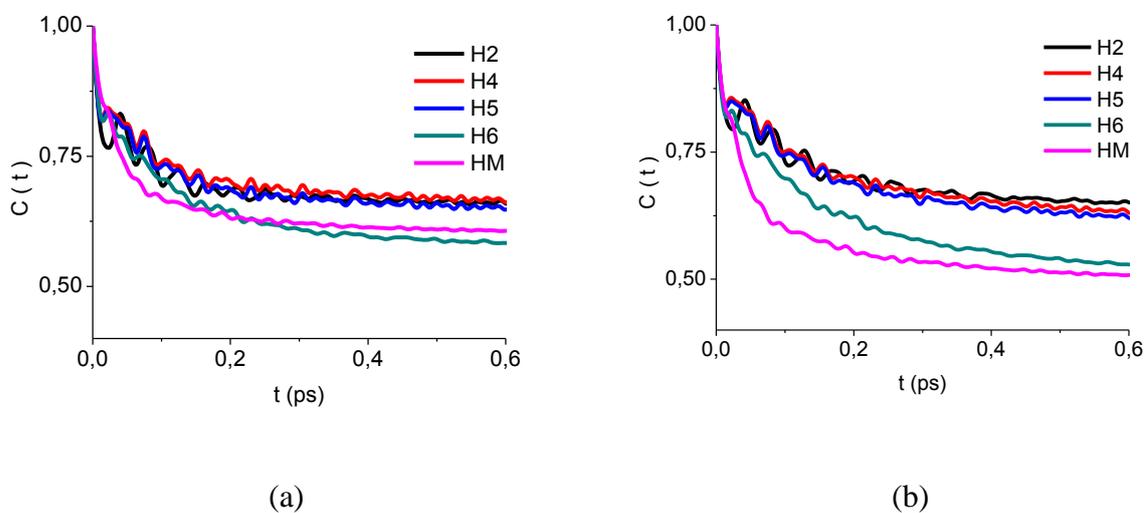


Figura 14: $C(t)$ para todos os hidrogênios; (a) BMIAC e (b) BMIACRED.

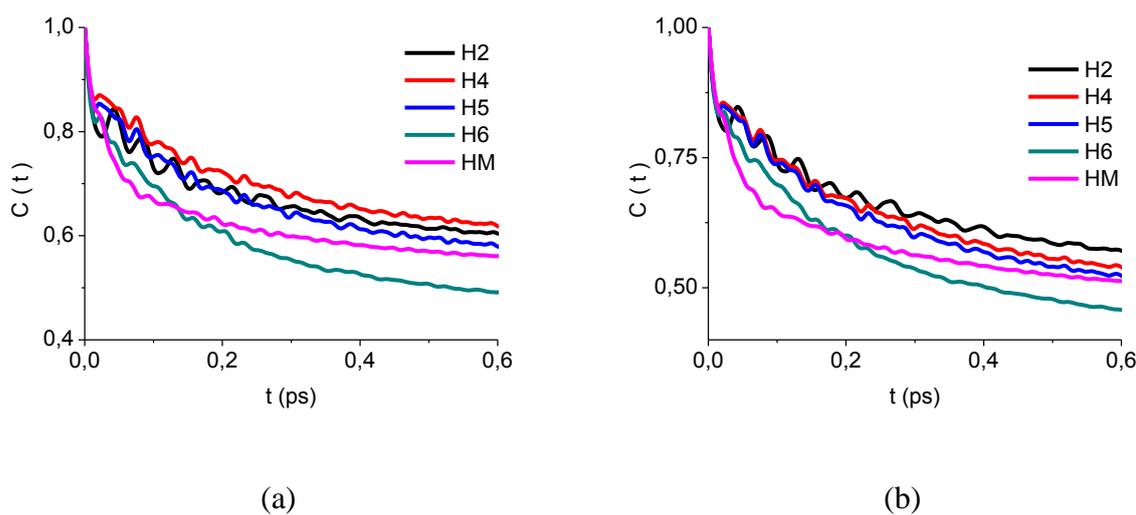


Figura 15: $C(t)$ para todos os hidrogênios; (a) BMIPF6 e (b) BMIPF6RED.

As Figuras 14 e 15 permitem comparações entre as funções referentes a cada hidrogênio do mesmo LI; tanto a espécie BMIAC quanto a BMIPF6 têm no H4 a função com menor decaimento, enquanto que as suas espécies com cargas reduzidas apresentam o H2 como a função de menor decaimento.

As funções de correlação contínuas não se mostraram sensíveis, no período de tempo simulado, ao efeito da transferência de carga, o que indica que o tempo de vida das ligações, até o primeiro rompimento, não depende fundamentalmente da magnitude das cargas testadas.

Funções de Correlação Temporal - Decaimento

As figuras a seguir objetivam a verificação do decaimento nas funções $C(t)$, por isso foram realizadas simulações com um período estendido.

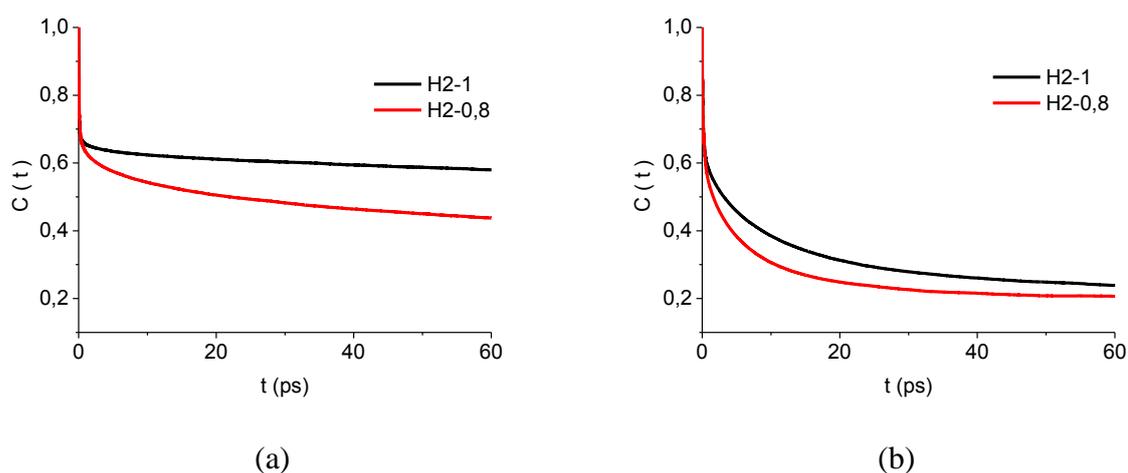
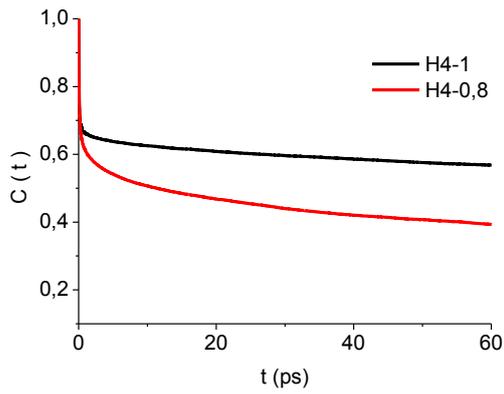


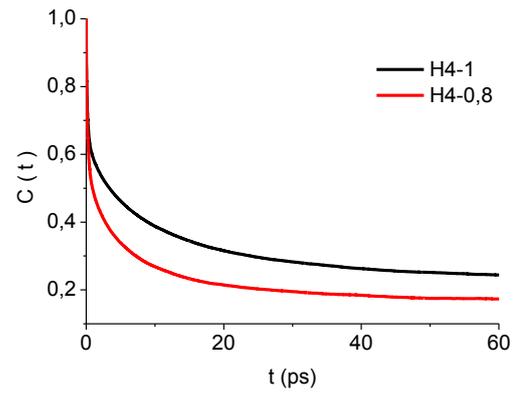
Figura 16: $C(t)$ para (a) BMIAC (1) e BMIAC6RED (0,8) e (b) BMIPF6 (1) e BMIPF6RED (0,8).

A função para o H2 da espécie BMIACRED decai mais rapidamente em relação à função do BMIAC, o que sugere ligações de hidrogênios mais efetivas ou mais facilmente reformadas para este último. Observa-se maior decaimento para BMIPF6 e BMIPF6RED em relação às espécies do acetato, no entanto a diferença entre espécies reduzidas e não reduzidas é menor para o LI BMIPF6 e BMIPF6RED.

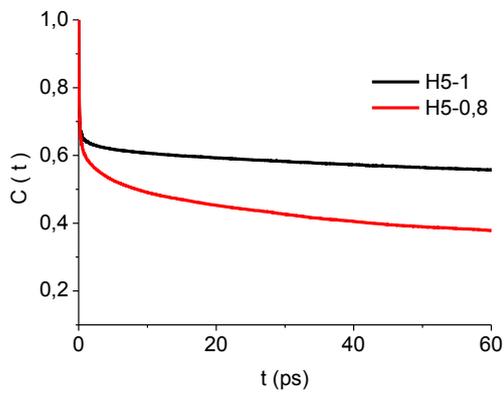
Abaixo seguem as figuras que representam as funções de correlação temporal para H4, H5, H6 e HM.



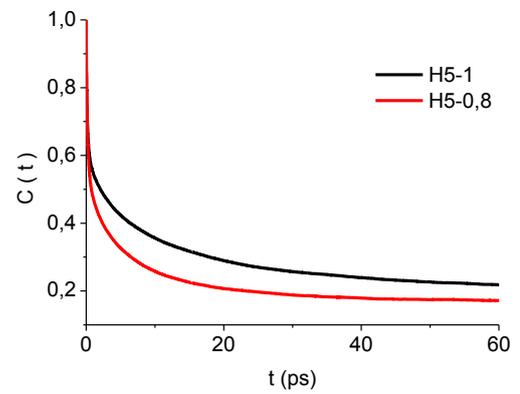
(a)



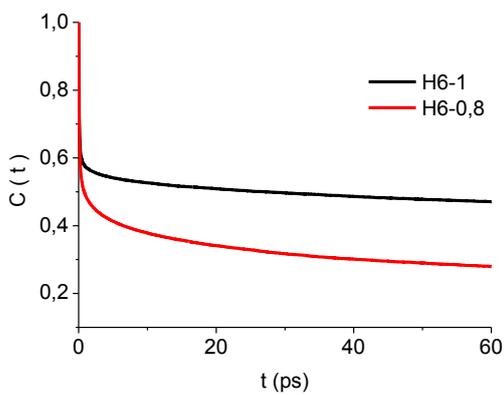
(b)

Figura 17: $C(t)$ para (a) BMIAC-BMIAC6RED e (b) BMIPF6-BMIPF6RED.

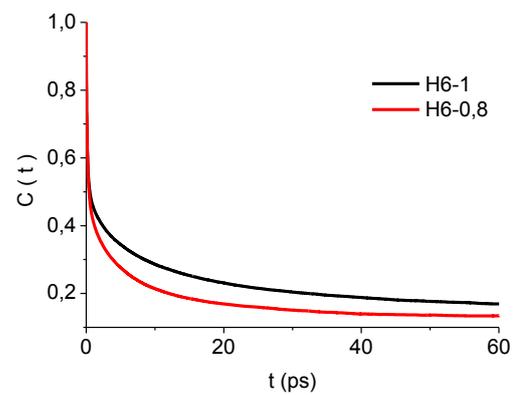
(a)



(b)

Figura 18: $C(t)$ para (a) BMIAC-BMIAC6RED e (b) BMIPF6-BMIPF6RED.

(a)



(b)

Figura 19: $C(t)$ para (a) BMIAC-BMIAC6RED e (b) BMIPF6-BMIPF6RED.

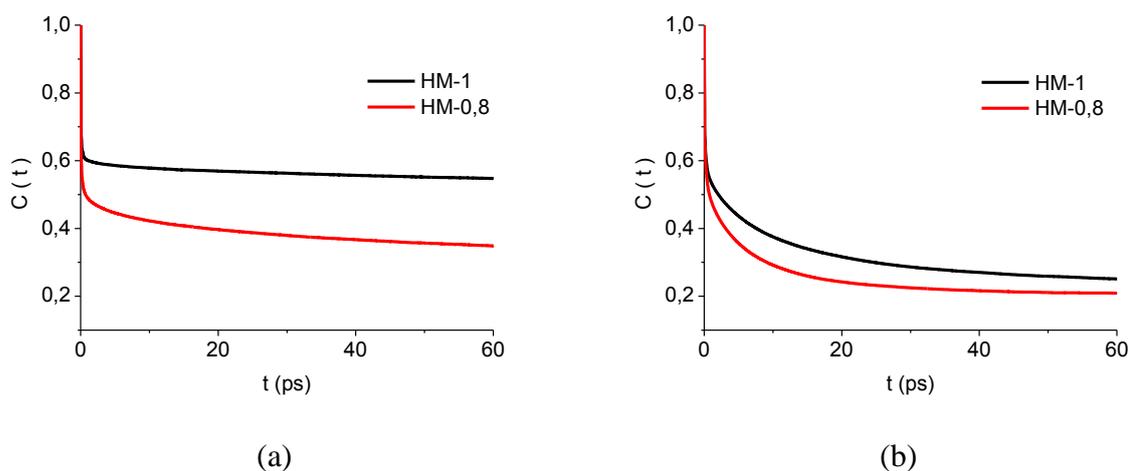


Figura 20: $C(t)$ para (a) BMIAC-BMIAC6RED e (b) BMIPF6-BMIPF6RED.

De um modo geral, nas figuras 16 a 20 observa-se maior decaimento das funções referentes às espécies com cargas reduzidas, indicando que a transferência de carga produz um efeito de menor estabilidade às ligações de hidrogênio, considerando-se que o decaimento das funções de correlação temporal é diretamente relacionado com a ocorrência das ligações existentes em um determinado tempo. O LI contendo o ânion acetato é claramente mais sensível ao efeito de transferência de carga, como é visto através da maior diferença no decaimento entre as funções $C(t)$ e $S(t)$ apresentadas pelas figuras à esquerda do leitor. Isso pode ser atribuído ao fato de o ânion PF_6^- apresentar maior simetria, o que permite o restabelecimento mais rápido das ligações em comparação com o ânion acetato. Verifica-se, ainda, maior ocorrência das ligações no LI BMIAC-BMIACRED em comparação com o LI contendo o ânion PF_6^- .

6 CONCLUSÕES

A proposta deste estudo teve como objetivo avaliar o efeito da transferência de carga ânion → cátion sobre propriedades macroscópicas em líquidos iônicos contendo o cátion 1-butil-3-metil-imidazólio. O estudo das propriedades macroscópicas envolveu análises das densidades, energias de interação, RDFs, funções de distribuição angular e funções de correlação temporal para ligações de hidrogênio, considerando-se a ampliação da definição do termo “ligação de hidrogênio”, conforme comentado no item 1.3. Foram comparadas espécies com cargas reduzidas e espécies com cargas não reduzidas dos LIs utilizando-se dois diferentes ânions, totalizando 4 espécies em avaliação.

De acordo com as análises e comparações realizadas, verifica-se que o efeito da transferência de carga é percebido nas seguintes propriedades:

- Termodinâmicas: pela diminuição nas densidades e efeitos nas energias de interação condizentes com as respectivas curvas de potenciais;
- Estruturais: pela diminuição nas intensidades das RDFs, aumento nas distâncias entre H-Aceptor, além da ampliação, deslocamento e diminuição nas intensidades das distribuições angulares, principalmente para o LI contendo o ânion acetato;
- Dinâmicas: aumento da inclinação, ou seja, maior decaimento nas funções de correlação temporal intermitente.

Estudos envolvendo a investigação da magnitude da possível transferência de carga podem ser úteis, considerando-se as pequenas variações apresentadas por algumas propriedades analisadas frente às cargas testadas. Para complementar os resultados aqui obtidos, ainda podem ser analisados dados como coeficientes de difusão, condutividade elétrica e viscosidades, utilizando-se as mesmas condições de simulação testadas neste trabalho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ VARZANEH-KARIMI, H. A.; MÜLLER-PLATHE, F.; BALASUBRAMANIAN S.; CARBONE, P.; *Phys. Chem. Phys.*, 2010, 12, 4714–4724.
- ² BHARGAVA, B. L.; BALASUBRAMANIAN, S.; *J. Chem. Phys.*, 2007, 127, 114510.
- ³ CONSORTI, C. S. C.; DE SOUZA, R. F.; DUPONT, J.; *Quim. Nova*, 2001, 24, 6, 830-837.
- ⁴ WILKES, S. J.; ZAWOROTKO, M. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 965.
- ⁵ SUAREZ, P. A. Z.; DULIUS, J. E. L.; EINLOFT, S.; DE SOUZA, R. F.; DUPONT, J.; *Polyhedron* 1996, 15, 1217.
- ⁶ CHABAN, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 16055–16062.
- ⁷ CHABAN, V. V.; PREZHDO, O. V.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 19345–19354.
- ⁸ UMEYAMA, H.; MOROKUMA, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 5, 1316–1332.
- ⁹ CHABAN, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 16055–16062.
- ¹⁰ ARUNAN, E.; DESIRAJU, G.R.; KLEIN, R. A.; SADLEJ, J.; SCHEINER, S.; ALKORTA, I.; CLARY, D. C.; CRABTREE, R. H.; DANNENBERG, J. J.; HOBZA, P.; KJAERGAARD, H. G.; LEGON, A. C.; MENNUCCI, B.; NESBITT, D. J.; *Pure Appl. Chem.*, 2011. IUPAC Technical Report.
- ¹¹ ARUNAN, E.; DESIRAJU, G.R.; KLEIN, R. A.; SADLEJ, J.; SCHEINER, S.; ALKORTA, I.; CLARY, D. C.; CRABTREE, R. H.; DANNENBERG, J. J.; HOBZA, P.; KJAERGAARD, H. G.; LEGON, A. C.; MENNUCCI, B.; NESBITT, D. J.; *Pure Appl. Chem.*, 2011. IUPAC Recommendations.
- ¹² PIMENTEL, G. C.; McCLELLAN, A. L.; *The Hydrogen Bond*. W. H. Freeman, San Francisco, 1960, 197-201.
- ¹³ WILKES, S. J.; LEWISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1263.
- ¹⁴ DE ANDRADE, J. *Líquidos Iônicos: Desenvolvimento de Campo de Força e Estudo das Propriedades Físicas e Estruturais*; Tese de Doutorado, UFRGS: Porto Alegre, 2008.
- ¹⁵ MORGON, N. H.; *Quim. Nova*, 2001, V. 24, 5, 676-682.
- ¹⁶ MARTINEZ, L.; BORIN, I. A.; SKAF, M. S. *Fundamentos de Simulação por Dinâmica Molecular*. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007. p 413-452.
- ¹⁷ NAMBA, A. M., DA SILVA, V. B., DA SILVA, C. H. T. P. *Ecl. Quím.*, 2008, 33, 4, 13-24.

-
- ¹⁸ CAMPO, M. G.; FERRI, G. L.; B. ROSTON, G. B.; *Mecânica Computacional*, 2008, XXVII, 461-469.
- ¹⁹ STARR, F.; NIELSON, J. K.; STANLEY, H. E.; *Physical Rev.*, 62, 579-587.
- ²⁰ GROMACS. Disponível em: <www.gromacs.org>. Acesso em: 14 nov. 2011.
- ²¹ BOURSCHEIDT, L. *Estudo Computacional de Líquidos Iônicos do Tipo Dialquilimidazólio*; Tese de Mestrado, UFRGS: Porto Alegre, 2005.
- ²² DE ANDRADE, J.; BÖES, E. S.; STASSEN, H.; *J. Phys. Chem.*; 2002, 106, 13344-13351.
- ²³ NOSÉ, S. *Molecular Physics*, 1984, 52, 2, 255-268.
- ²⁴ RAHMAN, P. M.; *J. Appl. Phys.* 1981, 52, 7182–7190.
- ²⁵ ZHAO, W.; LEROY, F.; HEGGEN, B.; ZAHN, S.; KIRCHNER, B.; BALASUBRAMANIAN, S.; MÜLLER-PLATHE, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 43, 15825-15833.
- ²⁶ SEGALIN, J.; *Parâmetros de Carga para o Campo de Força e Análise Estrutural do Aminoesteróide Esqualamina*; Tese de Mestrado, UFRGS: Porto Alegre, 2008.

8 APÊNDICES

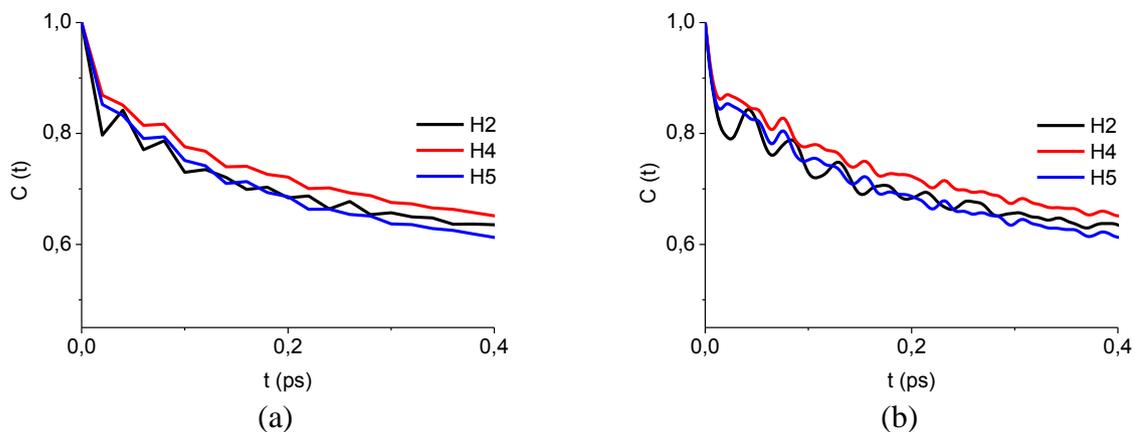


Figura 1: fase inicial da função $C(t)$ do LI BMIPF6 sob diferentes intervalos de tempos salvos; (a) 10 dt (0,02 ps) e (b) 1 dt (0,002 ps).

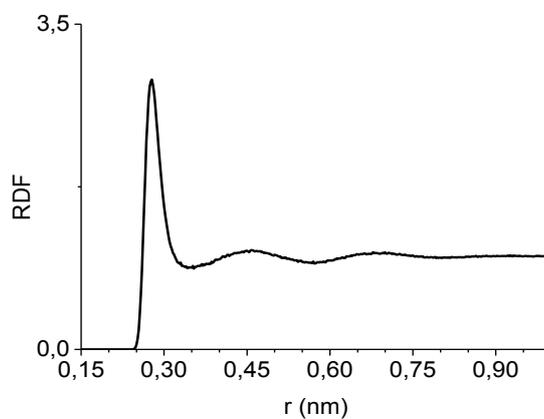


Figura 2: RDF obtida neste estudo, por Simulação Dinâmica Molecular, entre átomos de oxigênio do modelo SPC da água.

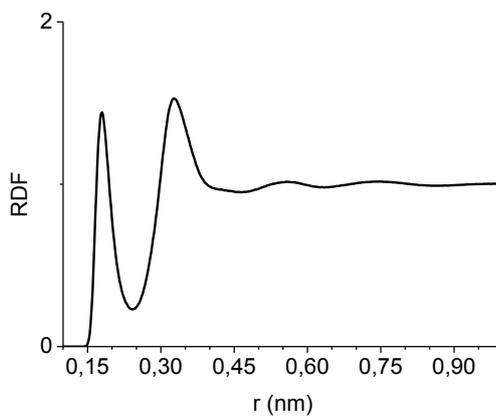


Figura3: RDF obtida neste estudo, por Simulação Dinâmica Molecular, entre átomos de hidrogênio e oxigênio do modelo SPC da água.

9 ANEXOS

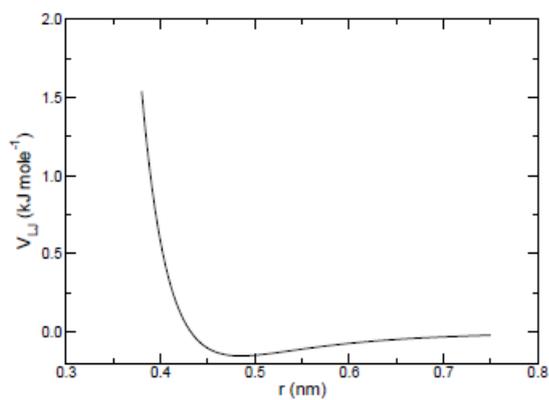


Figura A1: Potencial Lennard-Jones para interações do tipo van der Waals. Fonte:GROMACS¹⁷.

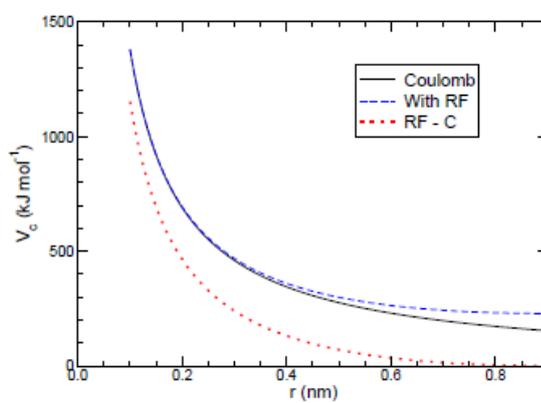


Figura A2: Potencial para interações coulômbicas (partículas com cargas iguais). Fonte:GROMACS¹⁷.