

Trabalho de Conclusão de Curso

# **Estrutura e dinâmica de líquidos iônicos através de dinâmica molecular**

---

**Orientando: Ricardo Artur Vian**

---

**Orientador: Eudes Eterno Fileti**

**Novembro de 2010**

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	4
<b>2. Objetivos</b> .....	6
<b>3. Metodologia Computacional</b> .....	6
3.1 <i>Dinâmica molecular</i> .....	6
3.2 <i>Campo de força</i> .....	8
3.3 <i>Parametrização dos potenciais intermoleculares</i> .....	9
3.4 <i>Detalhes computacionais</i> .....	10
<b>4. Resultados</b> .....	12
4.1 <i>Líquidos Puros</i> .....	12
4.2 <i>Solvatação do C<sub>60</sub></i> .....	14
<b>5. Conclusões e Perspectivas</b> .....	18
<b>6. Agradecimentos</b> .....	19
<b>7. Referências</b> .....	19
<b>8. Apêndice</b> .....	20
8.1 <i>Apêndice A</i> .....	20
8.2 <i>Apêndice B</i> .....	21

## Resumo

Este trabalho utiliza simulações de dinâmica molecular, para a realização de estudos sobre a estrutura e dinâmica de líquidos iônicos puros bem como para descrever a solvatação do fullereno  $C_{60}$  nestes líquidos. Três líquidos iônicos a temperatura ambiente foram considerados de acordo com sua polaridade na escala  $E_T^N$ , variando de 0.576 a 1.074. No presente estudo, utilizamos como potenciais ligados o campo de força OPLS e para representação das interações entre átomos não ligados utilizamos os potenciais de Lennard-Jones e Coulombiano. Propriedades estruturais e dinâmicas da solvatação foram examinadas utilizando-se as ferramentas apropriadas.

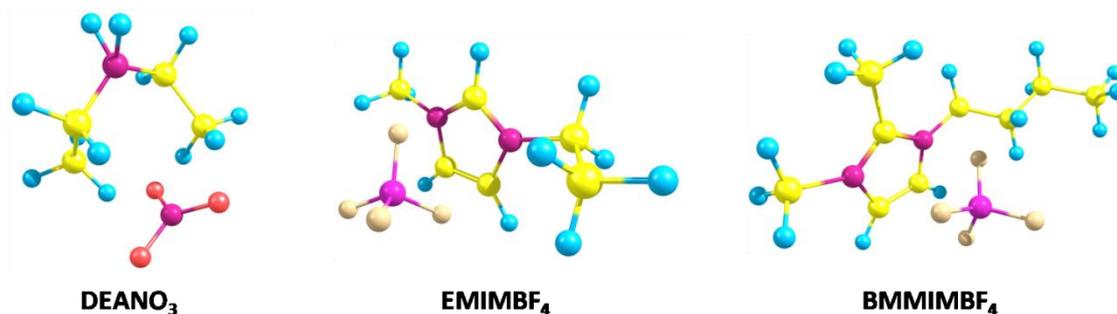
Os resultados obtidos, tanto para os líquidos puros como para a solvatação do fullereno  $C_{60}$ , mostram um padrão inverso do líquido nitrato de dietilamônio (DEANO<sub>3</sub>) em comparação com o tetrafluoroborato de 1-Etil-3-metilimidazólio (EMIMBF<sub>4</sub>) e o tetrafluoroborato de 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMIMBF<sub>4</sub>), mostrando como as polaridades dos líquidos interferem em suas propriedades estruturais e dinâmicas.

**Palavras-chave:** *simulação computacional, líquidos iônicos, dinâmica molecular, fullereno.*

## 1. Introdução

Líquidos iônicos (LI) são uma classe única de solvente, geralmente definida como um material contendo apenas espécies iônicas com ponto de fusão abaixo de 100 °C [1,2,3]. Estes solventes são compostos normalmente por um cátion orgânico de baixa simetria, como os cátions do tipo alquil-imidazólio, e um ânion inorgânico com uma carga negativa difusa como hexafluorofosfato [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> ou tetrafluoroborato [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [4]. Os componentes iônicos podem ser ajustados através de diferentes grupos funcionais ou combinações iônicas para melhorar o grau de estruturação na fase líquida, o que distingue os LI dos solventes convencionais e das soluções moleculares contendo íons dissociados [5,6].

Os LI são frequentemente constituídos por íons relativamente grandes e polarizáveis (veja Figura 1), o que lhes confere pontos de fusão baixos quando comparado a outras espécies iônicas [5,6,7]. Esses solventes não são inflamáveis, apresentam boa estabilidade térmica, são bons condutores elétricos e devido às fortes interações Coulombianas entre os íons, possuem pressão de vapor insignificante, alta viscosidade e são altamente organizados [7,8,9]. Dessa forma, eles consistem em uma alternativa “verde” para solventes orgânicos convencionais utilizados em síntese química [2], extrações [10] e biocatálise [11]. Devido à sua alta condutividade intrínseca e sua ampla janela eletroquímica os LI são também um excelente candidato a eletrólito em dispositivos eletroquímicos tais como baterias, células a combustível [12] e sensores em células solares [13]. Recentemente foi mostrado que LI podem dispersar nanoestruturas de carbono revelando grande potencial de aplicação na fabricação de novos materiais moles e dispositivos em eletroquímica [14,15,16].

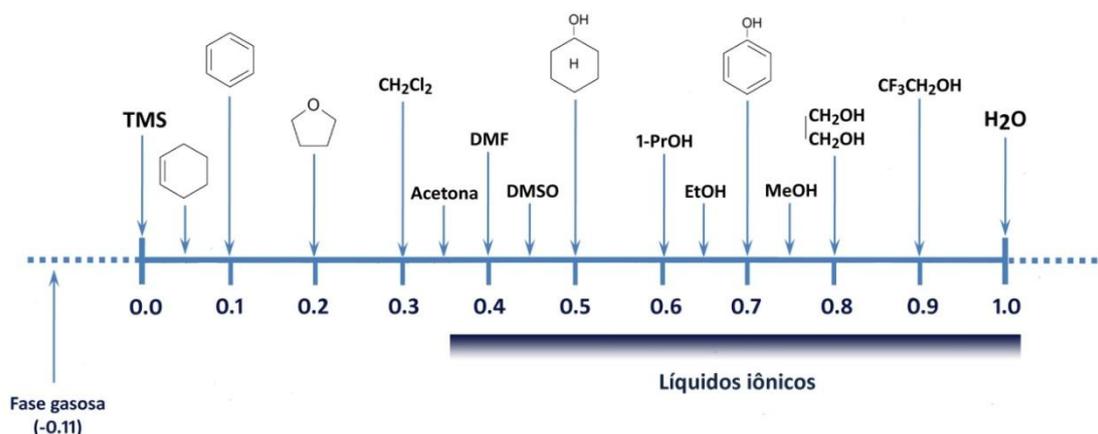


**Figura 1:** Pares iônicos que constituem os líquidos estudados nesse trabalho. Da esquerda para a direita temos o nitrato de dietilamônio (DEANO<sub>3</sub>), o tetrafluoroborato de 1-Etil-3-metilimidazólio (EMIMBF<sub>4</sub>) e o tetrafluoroborato de 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMIMBF<sub>4</sub>).

Simulações atômicas tem sido uma importante ferramenta para a investigação das propriedades de líquidos iônicos e como estas são regidas por suas características físico-químicas. Em particular o estudo computacional da solvatação de moléculas em LI tem recebido grande atenção nos últimos anos e propriedades estruturais e/ou dinâmicas da solvatação de moléculas tem sido determinadas recentemente. Por exemplo, Hardacre e colaboradores <sup>[17]</sup>, utilizaram sais de dimetilimidazólio para estudar propriedades estruturais da solvatação de moléculas de benzeno, glucose e complexos metálicos. Também podemos encontrar na literatura, diversos estudos da difusão de solutos em LI, como é o caso do trabalho de Hanke e colaboradores <sup>[18]</sup> que estudaram como a difusão da água em dimetilimidazólio se altera com a mudança da composição do soluto no solvente.

Neste trabalho de conclusão de curso, utilizamos simulações de dinâmica molecular para a realização de estudos sobre a estrutura e dinâmica de três líquidos, a saber: nitrato de dietilamônio (DEANO<sub>3</sub>), tetrafluoroborato de 1-Etil-3-metilimidazólio (EMIMBF<sub>4</sub>) e tetrafluoroborato de 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMIMBF<sub>4</sub>). Além disso investigaremos a solvatação do fullereno C<sub>60</sub> nestes três LI. A solvatação do C<sub>60</sub> em água e solventes orgânicos tem sido amplamente estudada recentemente e tem

revelado que as interações de Van der Waals com o solvente são bastante importantes. O aspecto associado ao alto potencial de aplicações para o fullereno  $C_{60}$  foram os fatores que nos motivou a estudar sua solvatação em LI. Para a escolha dos líquidos iônicos, além de restringi-los somente aqueles que são líquidos a temperatura ambiente, também nos baseamos em sua polaridade na escala  $E_T^N$  [7] (veja Figura 2). Dessa forma escolhemos os LI de forma que suas polaridades estivessem no intervalo de 0.576 a 1.074.



**Figura 2:** Escala normalizada de polaridade de solventes  $E_T^N$  (veja ref. 7), onde 0.0 corresponde a polaridade do tetrametilsilano (TMS) e 1.00 a da água.

## 2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho consistem em utilizar a Dinâmica Molecular para a elucidação de propriedades estruturais e dinâmicas de líquidos iônicos puros bem como investigar o processo de solvatação do fullereno  $C_{60}$  nestes líquidos.

## 3. Metodologia Computacional

### 3.1 Dinâmica molecular

Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica através da qual se estuda os movimentos das partículas em um sistema molecular <sup>[19,20]</sup>. Seus elementos essenciais são o conhecimento do potencial de interação entre as partículas e a solução das equações de movimento que governam a dinâmica dessas partículas <sup>[19,20]</sup>.

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \mathbf{v} \quad 3.1$$

$$\dot{\mathbf{p}} = m \ddot{\mathbf{r}} = - \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{F} \quad 3.2$$

A DM consiste portanto na resolução numérica das Equações 3.1 e 3.2 através de algoritmos adequados, de maneira eficiente e acurada. Como resultado, obtém-se uma sequência de posições e velocidades sucessivas para todas as moléculas, formando uma trajetória. A partir desta, várias propriedades podem ser obtidas <sup>[19,20]</sup>. O tempo é discretizado em intervalos de tempo que variam, tipicamente, de 1 fs a 10 fs <sup>[19,20]</sup>. As forças sobre cada átomo, que são obtidas a partir das derivadas da função energia potencial como é mostrado na Equação 3.2, podem desta maneira ser consideradas constantes no intervalo entre dois passos. A estabilidade da dinâmica é assim favorecida, as partículas seguem suas trajetórias clássicas mais acuradamente e a energia total do sistema se conserva <sup>[21]</sup>. A principal limitação da dinâmica molecular clássica reside no fato de que propriedades quânticas (dependentes da configuração eletrônica do sistema em estudo) não podem ser determinadas. Esta limitação é inerente a metodologia da DM clássica que usa campos de força para descrever o comportamento eletrônico, e estes campos de força são por si só aproximações nem sempre válidas <sup>[22]</sup>.

Neste trabalho foram empregadas, para o tratamento dos líquidos iônicos e do C<sub>60</sub>, simulações atomísticas de dinâmica molecular para obtenção de propriedades estruturais

e dinâmicas das moléculas estudadas. Esta técnica simulacional está implementada no programa GROMACS <sup>[23,24]</sup> e as várias simulações que foram realizadas neste trabalho foram analisadas por ferramentas do próprio programa.

### 3.2 *Campo de força*

Toda simulação de DM necessita de um conjunto de potenciais apropriados que expressem a interação entre os constituintes do sistema em estudo. Este conjunto de potenciais é chamado campo de força <sup>[19,25]</sup>. Existe uma grande variedade de campos de força <sup>[26]</sup>. A escolha de um ou outro campo de força é um ponto crucial na metodologia e deve ser feita de acordo com a natureza do sistema a ser estudado. Os campos de força mais comuns procuram representar as interações entre átomos como uma soma de diversos potenciais de natureza distinta. De uma forma geral, os potenciais dividem-se em dois tipos: os potenciais ligados que visam representar ligações covalentes e os potenciais não ligados que visam representar ligações fracas.

Os potenciais ligados, simulam o estiramento entre dois átomos covalentemente ligados, a dobra dos ângulos de ligação e a torção dos ângulos diedros. Em geral, os dois primeiros potenciais são descritos por funções harmônicas, enquanto que o último por uma soma de funções periódicas. No campo de força OPLS esses potenciais são dados por <sup>[27]</sup>:

$$V_{\text{est.lig.}} = K_e(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{eq}})^2 \quad 3.3$$

$$V_{\text{dob.ang.}} = K_\theta(\theta - \theta_{\text{eq}})^2 \quad 3.4$$

$$V_{\text{tor.died.}} = \sum_n \left(\frac{V_n}{2}\right) [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \quad 3.5$$

onde  $K_e$  e  $K_\theta$  são constantes harmônicas,  $r_{eq}$  e  $\theta_{eq}$  são a distância de ligação e o ângulo de ligação de equilíbrio,  $n$  é número de funções periódicas,  $V_n/2$  é a amplitude de cada uma delas e  $\gamma$  a sua fase.

Os potenciais não-ligados, por sua vez, devem ser compostos por termos que representem as interações fracas (van der waals) e por interações Coulombianas (quando houver cargas nos sítios atômicos) [25]. Para o primeiro caso, o potencial de Lennard-Jones pode ser empregado [19,20]. Esse potencial se caracteriza por uma forte barreira repulsiva em curtas distâncias e tende a zero em longas distâncias, apresentando um poço de potencial característico de profundidade  $-\varepsilon$  a uma distância  $\sigma$ .

No caso do potencial eletrostático é convencional empregar-se o potencial Coulombiano. Assim o potencial intermolecular assume a forma da expressão 3.6 [27].

$$V_{\alpha\beta} = \frac{q_\alpha q_\beta}{(4\pi\epsilon_0 r)} + 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[ \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^6 \right] \quad 3.6$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  designam dois átomos diferentes,  $q_\alpha$  e  $q_\beta$  são as cargas sobre os átomos, e  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  e  $\sigma_{\alpha\beta}$  são os parâmetros do potencial relacionados ao poço de potencial e a seção de choque respectivamente.

### ***3.3 Parametrização dos potenciais intermoleculares***

A parametrização de potenciais intermoleculares é uma etapa fundamental em estudos de simulação computacional de sistemas em fase condensada. O sucesso dos cálculos computacionais depende da escolha de potenciais adequados, que reproduzam adequadamente as interações entre as espécies estudadas. Em nosso projeto utilizamos os parâmetros desenvolvidos por Pádua e colaboradores [28] para modelarmos os íons EMIM, DEA e  $\text{NO}_3^-$ . Para o íon  $\text{BF}_4^-$  utilizamos o modelo desenvolvido por Liu e

colaboradores <sup>[8]</sup>. Para o íon BMMIM, utilizamos parâmetros não ligados baseados nos íons alquil-imidazólio <sup>[28]</sup> e um conjunto de cargas calculado por nós através do método CHelpG <sup>[29]</sup> em nível B3LYP/6-311++G(d,p) utilizando o programa Gaussian 03 <sup>[30]</sup>. Esses parâmetros foram capazes de reproduzir satisfatoriamente a densidade experimental do líquido do  $BMMIMBF_4$  e além disso fornecer resultados consistentes para a entalpia de vaporização.

Nos *apêndices A e B*, são dados em detalhes os valores das cargas e dos parâmetros de Lennard-Jones para os três líquidos estudados nesse projeto.

### 3.4 Detalhes computacionais

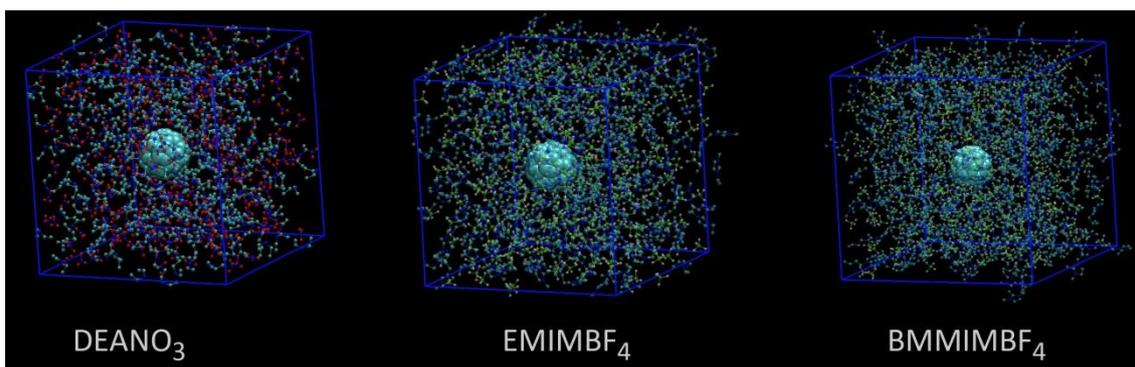
Os líquidos estudados nesse projeto foram escolhidos levando-se em consideração a polaridade do LI.

**Tabela 1:** Características dos líquidos iônico estudados nesse projeto.

Líquido iônico	DEANO <sub>3</sub>	EMIMBF <sub>4</sub>	BMMIMBF <sub>4</sub>
Polaridade na escala $E_T^N$	1.074	0.710	0.576
Polaridade comparável	Água	Fenol	Propanol

Na Figura 2, podemos ver a escala de polaridade  $E_T^N$  e a posição de diversos compostos químicos nesta escala. Na Tabela 1, é dado o valor da polaridade para cada líquido simulado. Observamos que o DEANO<sub>3</sub> é o mais polar, com polaridade superior a da água enquanto que o BMMIMBF<sub>4</sub> é o menos polar, com polaridade comparável a do fenol. Os três líquidos puros ( $DEANO_3$ ,  $EMIMBF_4$ ,  $BMMIMBF_4$ ) foram simulados por um sistema composto de 300 pares iônicos no ensemble NPT em condições ambientes (T = 300 K e p = 1 atm). Condições periódicas de contorno e o método da imagem mínima foram empregados nas simulações. As interações entre as moléculas do líquido foram descritas somente pelo potencial Lennard-Jones adicionado ao potencial eletrostático de Coulomb, como dado na equação 3.6. Para os parâmetros do potencial

Lennard-Jones a regra de combinação de Lorentz-Berthelot foi empregada <sup>[19,20]</sup>. Para a solução com o fullereno usamos as mesmas condições mas com o C<sub>60</sub> colocado no centro de cada uma das três caixas. A Figura 3 apresenta uma ilustração da estrutura das caixas usadas. As simulações foram realizadas utilizando o programa GROMACS 4.5 <sup>[23,24]</sup>.



**Figura 3:** Representação das três caixas para a solução de C<sub>60</sub> em líquido iônico. Da esquerda para direita: uma caixa com um C<sub>60</sub> e 300 pares iônicos de DEANO<sub>3</sub>, EMIMBF<sub>4</sub> e BMMIMBF<sub>4</sub>, respectivamente.

Nas simulações todos os átomos foram considerados explicitamente. Para simular as interações do C<sub>60</sub> empregamos um modelo de 60 sítios sem cargas <sup>[31]</sup>.

A otimização das estruturas de cada íon foi obtida através do método CHelpG <sup>[29]</sup> em nível B3LYP/6-311++G(d,p) utilizando o programa Gaussian 03 <sup>[30]</sup>.

Para cada simulação, as propriedades foram calculadas considerando um *time-step* de 2 fs com dados coletados a cada 0.01 ps. As células cúbicas foram equilibradas por 2 ns e para o estágio de produção realizamos uma simulação de 5 ns. A temperatura e pressão foram controladas através do reescalonamento da velocidade <sup>[32]</sup> e do barostato de Parrinello-Rahman <sup>[33]</sup>, com uma constante de acoplamento de 0.1 e 1.0, respectivamente. Um raio de corte de 1.2 nm para as interações Lennard-Jones foi empregado, enquanto que as interações eletrostáticas foram tratadas pelo uso do algoritmo PME <sup>[34]</sup>.

## 4. Resultados

### 4.1 Líquidos Puros

A partir das nossas simulações, analisamos as propriedades estruturais e dinâmicas dos LI após simulações de 5 ns. A Tabela 2 apresenta a densidade desses líquidos iônicos puros, sua entalpia de vaporização e o volume da célula computacional. Embora não tenhamos encontrado valores experimentais para a densidade do DEANO<sub>3</sub>, nossos valores encontrados para os líquidos EMIMBF<sub>4</sub> e BMMIMBF<sub>4</sub> estão em bom acordo com os valores experimentais; 1280<sup>[9,35]</sup> e 1094 kg m<sup>-3</sup><sup>[36]</sup>, respectivamente.

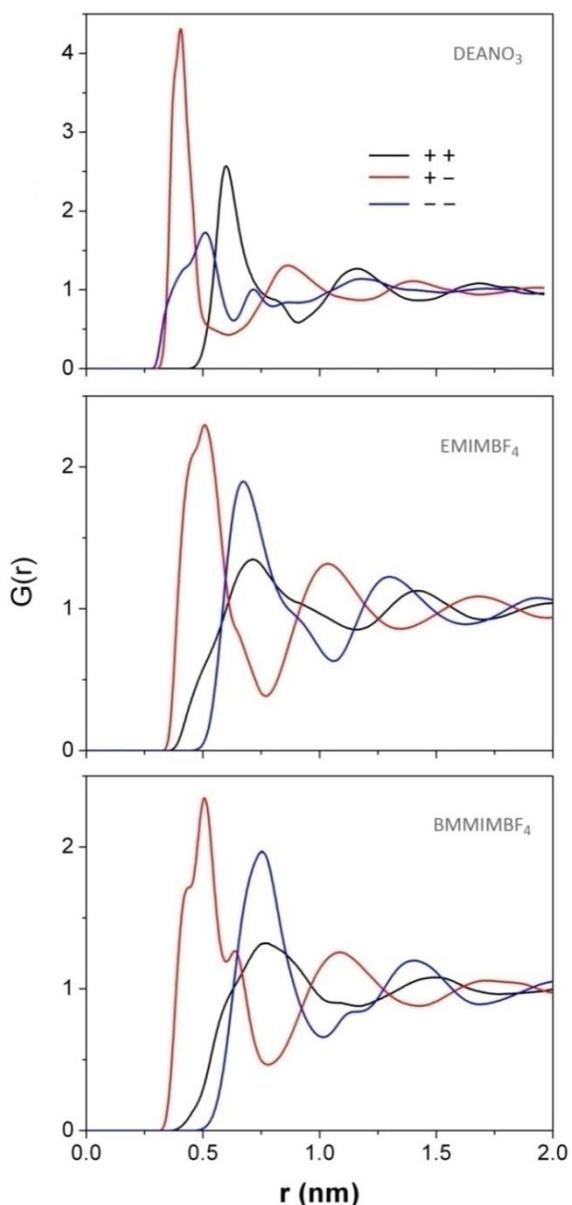
**Tabela 2:** Densidade  $d$ , em (kg m<sup>-3</sup>); entalpia de vaporização  $\Delta H^{vap}$ , em (kJ mol<sup>-1</sup>) e volume  $V$ , em (nm<sup>3</sup>).

	DEANO <sub>3</sub>	EMIMBF <sub>4</sub>	BMMIMBF <sub>4</sub>
<b>d</b>	1323 ± 1	1243 ± 1	1155 ± 1
<b><math>\Delta H^{vap}</math></b>	213.9 ± 12	184.6 ± 9	184.7 ± 22
<b>V</b>	62.42 ± 0.03	79.34 ± 0.03	103.54 ± 0.04

Para o cálculo da entalpia empregamos a seguinte relação:  $\Delta H^{vap} = \Delta U^{vap} + RT$  onde,  $\Delta H^{vap}$  é a entalpia de vaporização,  $\Delta U^{vap}$  é a energia potencial,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura. Para encontrarmos  $\Delta U^{vap}$  utilizamos a seguinte equação:  $\Delta U^{vap} = U_{(vap)}^{int} - U_{(liq)}^{int}$  onde,  $U_{(vap)}^{int}$  e  $U_{(liq)}^{int}$  é a energia potencial de um par iônico nas fases gasosa e líquidas, respectivamente.

Devido ao seu caráter muito pouco volátil, dados experimentais para a entalpia de vaporização de líquidos iônicos são escassos e diferenças significativas são encontradas quando comparados resultados de diferentes métodos experimentais<sup>[9,38]</sup>. Assim os altos valores para energia de vaporização consistem hoje em desafios adicionais para técnicas experimentais que visam uma medição precisa e, portanto, a uma validação acurada prevista a partir de simulações de DM é dificultada<sup>[9,38]</sup>. Os valores determinados aqui para entalpia de vaporização ( $\Delta H^{vap}$ ) são apresentado na

Tabela 2. Como esperado, seus valores são muito mais altos quando comparados a líquidos convencionais. Os únicos dados para comparação se referem a valores para o líquido EMIMBF<sub>4</sub>, para o qual encontramos três valores simulados; 158.9<sup>[8]</sup>, 135.3<sup>[9]</sup> e 182.2 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[37]</sup>. Como pode ser observado, nosso valor se compara com o último resultado apresentado.



**Figura 4:** Funções de distribuição radial (RDF) entre os centros de massa dos pares de íons nos líquidos puros. DEANO<sub>3</sub>, EMIMBF<sub>4</sub> e BMMIMBF<sub>4</sub> são apresentadas no topo, no meio e em baixo, respectivamente. Em preto temos as distribuições cátion-cátion (+-), em vermelho cátion-ânion (+-) e em azul ânion-ânion (- -).

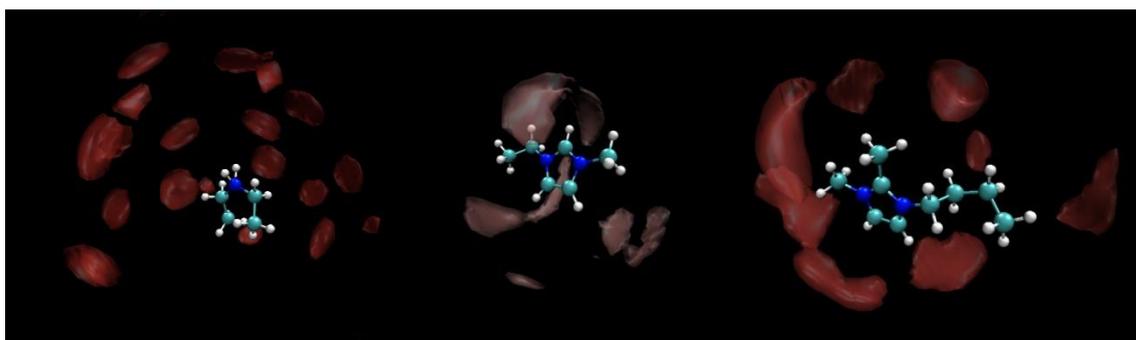
A análise estrutural foi realizada em termos das funções de distribuição radial (RDF) entre centros de massa dos íons. A Figura 4 apresenta as funções de distribuição radial para os três líquidos. Em cada quadro são apresentadas três funções: cátion-cátion, ânion-cátion e ânion-ânion. Observamos que para todos os líquidos as RDFs para os pares cátion-ânion apresentam pico mais pronunciados que as demais, o que é uma característica estrutural típica dos líquidos iônicos. Para os líquidos EMIMBF<sub>4</sub> e BMMIMBF<sub>4</sub> observamos que a RDF cátion-cátion (curva preta) é menos pronunciada que a correspondente ânion-ânion (curva azul).

Isso se deve a flexibilidade do cátion, que dependendo da conformação adotada pode ter seu centro de massa mais espalhado. No caso do DEANO<sub>3</sub> a

tendência é oposta e a RDF ânion-ânion tem pico mais elevado. Isso ocorre porque além do cátion DEA ser menos flexíveis que os outros cátions considerados aqui, o ânion  $\text{NO}_3^-$  ocupa menor volume que  $\text{BF}_4^-$ .

Outra tendência geral observada é que os picos cátion-cátion e ânion-ânion apresentam aproximadamente a mesma fase (máximos e mínimos coincidentes). Em relação aos picos das RDFs cátion-ânion a tendência é invertida, ou seja, um máximo das funções ++ ou -- coincide com o mínimo das funções +-. Esse comportamento é mais evidente para os líquidos  $\text{EMIMBF}_4$  e  $\text{BMMIMBF}_4$ .

Uma melhor compreensão da estrutura de solvatação tridimensional local pode ser obtida a partir da função distribuição de probabilidade espacial dos ânions em torno dos cátions. Na distribuição de probabilidade apresentada na Figura 5 podemos observar que os íons  $\text{NO}_3^-$  ocupam um espaço muito mais localizado em torno do DEA do que o espaço ocupado pelo  $\text{BF}_4^-$  em torno do EMIM e do BMMIM. Nestes dois últimos casos é possível visualizar a interação não somente entre os ânions e os anéis imidazólios mas também com os hidrogênios dos anéis e dos grupos alquílicos.



**Figura 5:** Distribuição de probabilidade dos ânions em torno dos cátions. Da esquerda para a direita temos os líquidos  $\text{DEANO}_3$ ,  $\text{EMIMBF}_4$  e  $\text{BMMIMBF}_4$ . A distribuição foi calculada na estrutura local do cátion.

#### *4.2 Solvatação do $\text{C}_{60}$*

A solvatação do fullereno  $\text{C}_{60}$  nos líquidos iônicos também foi investigada. Na Tabela 3 apresentamos as principais propriedades extraídas das simulações. Podemos observar

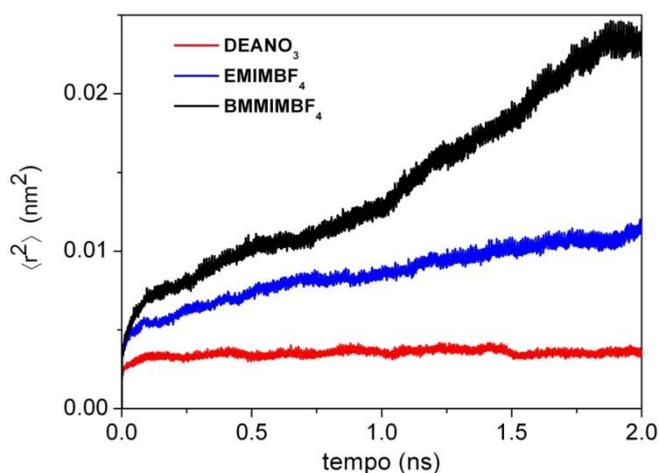
que a densidade no geral é ligeiramente maior que a dos correspondentes líquidos puros, o que pode estar associado a densificação provocada pela presença do C<sub>60</sub>. A Tabela 3 também apresentam dados energéticos: a entalpia de solvatação e a interação de Van der Waals entre os íons e o C<sub>60</sub>. Observamos que o líquido DEANO<sub>3</sub> apresenta a maior entalpia de solvatação (-443 kJ mol<sup>-1</sup>) enquanto EMIMBF<sub>4</sub> apresenta a menor (-327 kJ mol<sup>-1</sup>). Esse resultado como veremos se deve a estruturação local dos ânions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em torno do C<sub>60</sub> permitindo uma maior proximidade com o soluto e consequentemente uma maior interação. Esse efeito ainda é observado quando comparamos as energia de interação, que no caso do fullereno C<sub>60</sub>, é apenas Van der Waals (ou seja, não existe contribuição eletrostática, pois todos seus sítios possuem carga nula). Aqui observamos que nos líquidos EMIMBF<sub>4</sub> e BMMIMBF<sub>4</sub> a energia U<sub>LJ</sub> do C<sub>60</sub> é maior para a interação com os cátions (-243 e -261 kJ mol<sup>-1</sup>) do que com os ânions (-77 e -59 kJ mol<sup>-1</sup>). Para o líquido de DEANO<sub>3</sub> essa tendência é invertida.

**Tabela 3:** Densidade  $d$ , em (kg m<sup>-3</sup>); entalpia de solvatação  $\Delta H^{\text{solv}}$  e energias de Van der Waals  $U_{LJ}$ , em (kJ mol<sup>-1</sup>); coeficiente de difusão  $D$ , em (nm<sup>2</sup>ns<sup>-1</sup>) e volume  $V$ , em (nm<sup>3</sup>). A entalpia de solvatação foi determinada subtraindo-se as energias potencial do LI puro e do C<sub>60</sub> isolados da energia potencial da solução.

	C60 em DEANO <sub>3</sub>	C60 em EMIMBF <sub>4</sub>	C60 em BMMIMBF <sub>4</sub>
<b>d</b>	1352 ± 1	1250 ± 0	1164 ± 2
<b><math>\Delta H^{\text{solv}}</math></b>	-443 ± 9	-327 ± 5	-334 ± 19
<b>U<sub>LJ</sub> (C<sub>60</sub>···anion)</b>	-222 ± 1	-77 ± 1	-59 ± 1
<b>U<sub>LJ</sub> (C<sub>60</sub>···cation)</b>	-111 ± 3	-243 ± 2	-261 ± 3
<b>D</b>	< 10 <sup>-4</sup>	0.0003	0.0018
<b>V</b>	62.09 ± 0.04	79.85 ± 0.02	104.64 ± 0.51

Devido a fortes interações eletrostáticas entre os íons, os líquidos iônicos em geral são muito viscosos. A mobilidade da molécula de C<sub>60</sub> foi averiguada através do cálculo de seu coeficiente de difusão via MSD (Deslocamento quadrático médio) [19]. A Figura abaixo mostra o MSD para o C<sub>60</sub> nos três líquidos. Observamos que, qualitativamente, sua difusão é favorecida a medida que se diminui a polaridade do

líquido. Contudo, do ponto de vista quantitativo verificamos que em qualquer líquido sua difusão é extremamente baixa, com o coeficiente de difusão inferior a  $10^{-3} \text{ nm}^2 \text{ ns}^{-1}$ . Esses valores são condizentes com a energética dos sistema que indica uma forte interação soluto-solvente, como vimos acima.



**Figura 6:** MSD para a molécula de  $C_{60}$  solvatada em DEANO<sub>3</sub>, EMIMBF<sub>4</sub> e BMMIMBF<sub>4</sub>. Os valores para o coeficiente de difusão apresentados na Tabela 3 foram calculados através de um ajuste linear do MSD entre 0 e 2 ns.

A estrutura de solvatação do  $C_{60}$  foi investigada com base nas RDFs entre os centros de massa dos íons e do  $C_{60}$ . A Figura 7 apresenta, em vermelho, a RDF  $C_{60}\cdots$ ânion e em preto a RDF  $C_{60}\cdots$ cátion. Uma característica geral a ser observada é a alta estruturação do líquido iônico em torno do  $C_{60}$ . Podemos notar que mesmo a longas distâncias ( $> 2\text{nm}$ ) ainda existem flutuações na densidade. É possível analisar também que, a grosso modo, os picos das RDFs não estão em fase, os máximos de uma coincide com o mínimo de outra, principalmente a longas distâncias. No caso do DEANO<sub>3</sub> constatamos que existe uma camada de ânions  $\text{NO}_3^-$  próxima à superfície do fullereno (curva vermelha do topo da Figura 7), e logo em seguida, uma camada de cátions DEA (curva preta da mesma figura). Esse padrão é invertido para o caso dos outros dois líquidos, onde a primeira camada de solvatação é composta principalmente por cátions.

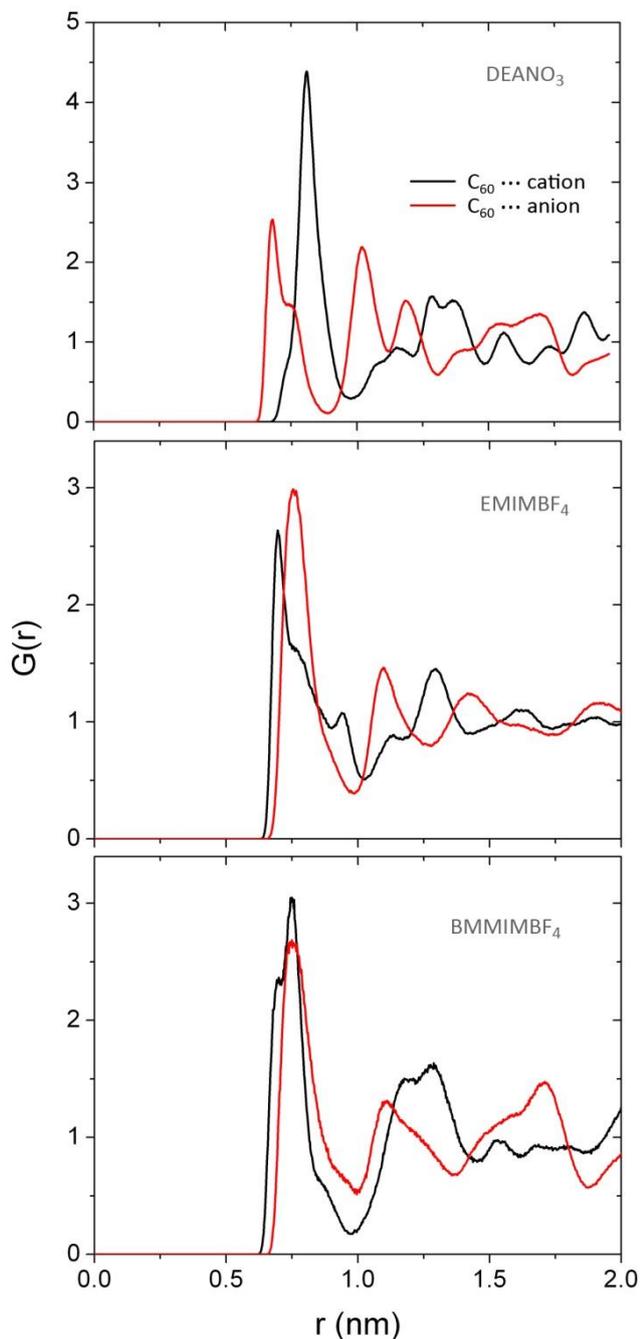
Essa inversão pode ser entendida quando consideramos as interações de van der

Waals entre o fullereno e os cátions.

Como EMIM e BMMIM são cátions maiores que o DEA, sua interação com o  $C_{60}$  é significativamente maior do que a correspondente interação com DEA, conforme mostrado na Tabela 3, favorecendo a maior aproximação desses cátions com o  $C_{60}$ .

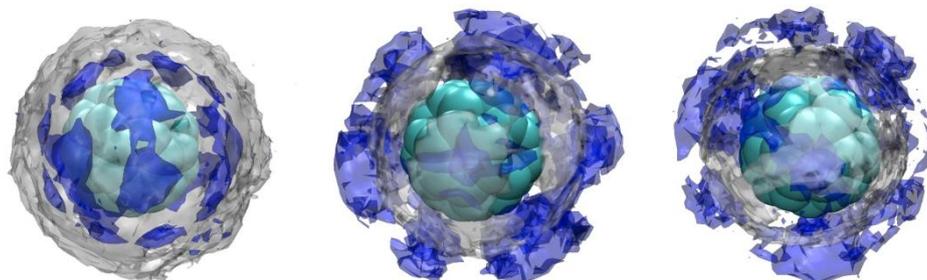
Podemos visualizar melhor a estrutura de solvatação tridimensional através da função distribuição de probabilidade espacial dos íons em torno do  $C_{60}$ . A Figura 8 apresenta a distribuição de probabilidade dos ânions em azul e dos cátions em cinza. Podemos observar que os íons  $NO_3^-$  ocupam um espaço muito mais próximo do  $C_{60}$ , refletido pelas regiões em azul no interior da distribuição enquanto que íons DEA ocupam uma

região cinza mais externa, indicando exatamente o que foi descrito pela RDF da Figura 7. Para as outras soluções



**Figura 7:** Funções de distribuição radial (RDF) entre os centros de massa dos íons e do  $C_{60}$  em  $DEANO_3$ ,  $EMIMBF_4$  e  $BMMIMBF_4$ , topo, meio e embaixo, respectivamente. Em preto temos as distribuições cátion-  $C_{60}$ ·cátion e em vermelho  $C_{60}$ ·ânion.

observamos o contrário, o espaço ocupado pelo  $\text{BF}_4^-$  em torno do  $\text{C}_{60}$  é mais externo enquanto que um maior contato dos cátions EMIM e do BMMIM com a superfície do fullereno é observado.



**Figura 8:** Distribuição de probabilidade dos ânions (em azul) e dos cátions (em cinza) em torno do  $\text{C}_{60}$ . Da esquerda para a direita temos os líquidos  $\text{DEANO}_3$ ,  $\text{EMIMBF}_4$  E  $\text{BMMIMBF}_4$ . A distribuição foi calculada na estrutura local do fullereno.

## 5. Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho realizamos simulações de dinâmica molecular para descrever a estrutura de líquidos iônicos puros e também a solvatação do fullereno  $\text{C}_{60}$  nesse tipo de ambiente. Nossos resultados para os líquidos puros são bastante consistentes com os valores simulados encontrados na literatura, principalmente em relação à densidade e estrutura dos líquidos. Os valores para entalpias de vaporização dos líquidos puros são condizentes com os altos valores estimados para os líquidos iônicos.

A solvatação do  $\text{C}_{60}$  revelou aspectos importantes da estrutura local dos líquidos iônicos, indicando uma forte interação entre os íons e a superfície do fullereno. Essa forte atração justifica a baixíssima mobilidade do  $\text{C}_{60}$  em meio iônico. Associado a esse efeito observamos que a estrutura da solvatação apresenta um padrão diferente para o líquido  $\text{DEANO}_3$  em relação aos outros dois. Essa diferença pode ser atribuída em parte às interações entre os íons do líquido e conseqüentemente a sua polaridade.

Uma análise mais aprofundada da energética da solvatação do fullereno ainda está em andamento. Pretendemos avaliar as componentes entálpicas e entrópicas da energia livre de solvatação do C<sub>60</sub> nesses líquidos. Com essa análise a descrição termodinâmica desses sistemas será completa. Dessa forma pretendemos preparar um manuscrito e submetê-lo para publicação em periódico especializado.

## 6. Agradecimentos

Este trabalho foi realizado durante meus dois anos de iniciação científica sob o suporte da Pró-Reitoria de Pesquisa da UFABC e sob a orientação do Professor Eudes Fileti, aos quais apresento meus agradecimentos.

## 7. Referências

- [1] Weingaertner, H.A.; *Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 654–670.
- [2] Welton, T.; *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071–2083.
- [3] Seddon, K.R.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1997**, 68, 351–356.
- [4] Bonhote, P.; Dias, A.P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M.; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168–1178.
- [5] Iwata, K.; Okajima, H.; Saha, S.; Hamaguchi, H.; *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 1174–1181.
- [6] Castner, E.W.; Wishart, J.F.; Shirota, H.; *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 1217–1227.
- [7] Reichardt C.; *J. Green Chem.*, **2005**, 7, 339-351.
- [8] Liu, Z.; Huang, S.; Wang, W.A.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 12978-89.
- [9] Borodin, O.; *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 11463-78.
- [10] Kulkarni, P.S.; Branco, L.C.; Crespo, J.G.; Afonso, C.A.M.; *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 2570–2574.
- [11] Van Rantwijk, F.; Sheldon, R.A.; *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2757–2785.
- [12] Belieres, J.P.; Gervasio, D.; Angell, C.A.; *Chem. Commun.*, **2006**, 4799–4801.
- [13] Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Moser, J.E.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7164–7165.
- [14] Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T.; *Science*, **2003**, 300, 2072–2074.
- [15] Fukushima, T.; Aida, T.; *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5048–5058.
- [16] Youngseon, S.; Hyung, J.K.; *ACS Nano*, **2009**, 3, 7, 1693-1702.

- [17] Hardacre, C.; Holbrey, J.D.; Yougs, T.G.A.; *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1146–1155.
- [18] Hanke, C.G.; Lynden-Bell, R.M.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 10873-10878.
- [19] Leach, A., *Molecular Modelling: Principles and applications*. **2001**, New York: Prentice Hall.
- [20] Rapaport, D.C. *The art of molecular dynamics simulation.*, **1995**, New York: Cambridge University Press.
- [21] Rino, J.P.; Studart, N.; *Química Nova*, **2001**, 24, 6, 838-845.
- [22] Ercolessi, F.; <http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi/md/>
- [23] Berendsen, H.J.C.; Spoel, V.D.; Drunen, V.R.; *Comp. Phys. Comm.*, **1995**, 91, 43.
- [24] Lindahl, E.; Hess, B.; Spoel V.D.; *J. Mol. Mod.*, **2001**, 7, 8, 306-317.
- [25] Namba, A.M.; Da Silva, V.B.; Da Silva, C.H.T.P.; *Eclat. Quím.* **2008**, 33, 4, 13-24.
- [26] Becker, O.M.; MCKerell, A.D.; Jr., Roux, B., Watanabe, M.; *Computational Biochemistry and Biophysics*, **2001**, New York: Marcel Dekker.
- [27] Jorgensen, W.L.; Maxwell, D.S.; Tirado, J.R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11225–11236.
- [28] Pádua, A.A.H.; Lopes, J.N.C.; *J. Phy. Chem. B*, **2004**, 108, 2038-2047.
- [29] Breneman C.M.; Wiberg K.B.; *J. Comp. Chem.*, **1990**, 11, 361-373.
- [30] Frisch MJ, al. e.; *Gaussian 03. Wallingford CT: Gaussian, Inc.; 2003*.
- [31] Rivelino, R.; Maniero, A.M.; Prudente, F.V.; Costa, L.S.; *Carbon*, **2006**, 44, 2925-2930.
- [32] Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M.; *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 014101.
- [33] Parrinello, M.; Rahman, A.; *J. Appl. Phys.*, **1981**, 52, 7182-7190.
- [34] Darden, T.; York, D.; Pedersen, L.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 10089-10092.
- [35] Matsumoto, K.; Hagiwara, R.; Yoshida, R.; Ito, Y.; *Dalton Trans.*, **2004**, 1, 144-149.
- [36] Fredlake, C.P.; Crosthwaite, J.M.; Hert, D.J.; Brennecke, J.F.; *J. Chem. Eng. Data*, **2004**, 49, 954-964.
- [37] Raabe, G.; Kohler, J.; *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 154509.

## 8. Apêndices

### 8.1 Apêndice A

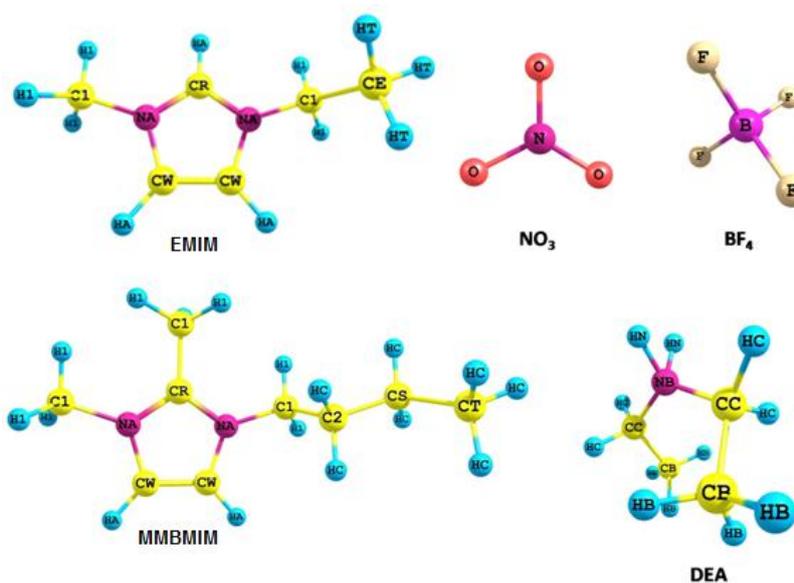
Na Tabela 4 podemos encontrar os valores dos parâmetros de Lennard-Jones para os cátions DEA, EMIM e BMMIM, como para os ânions  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{NO}_3^-$ . Tais parâmetros foram retirados do trabalho de Pádua e colaboradores<sup>[28]</sup>, exceto pelos valores do  $\text{BF}_4^-$ , retirado do estudo de Liu e colaboradores<sup>[8]</sup>. Nessa Tabela também podemos encontrar os valores das cargas dos líquidos estudados, os quais também foram retirados dos estudos de Pádua e Liu, exceto pelo BMMIM (na seção 3.3 maiores detalhes são dados de como foi calculada as cargas do BMMIM).

**Tabela 4:** Valores dos parâmetros de Lennard-Jones e cargas dos líquidos DEA, EMIM, BMMIM (exceto as cargas),  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{NO}_3^-$ . Detalhes sobre as legendas dos átomos são encontrados no apêndice B.

Átomo	$\sigma(\text{nm})$	$\epsilon(\text{KJ/mol})$	$q$
<b>CÁTIONS</b>			
HB	0.250	0.12550	0.060
HC	0.250	0.12550	0.130
HN	0.250	0.12550	0.350
CB	0.350	0.27610	-0.180
CC	0.350	0.27610	-0.170
NB	0.325	0.71130	0.120
C1	0.350	0.27614	-0.170
C2	0.350	0.27614	0.010
CE	0.350	0.27614	-0.050
CR	0.355	0.29288	-0.110
CS	0.350	0.27614	-0.120
CT	0.350	0.27614	-0.180
CW	0.355	0.29288	-0.130
HA	0.242	0.12552	0.210
HT	0.250	0.12552	0.060
H1	0.250	0.12552	0.130
NA	0.325	0.71128	0.150
<b>ÂNIIONS</b>			
B	0.358	0.3977	1.150
F	0.312	0.2512	-0.538
N	0.315	0.7113	0.950
O	0.286	0.8786	-0.650

## 8.2 Apêndice B

Na Figura 9 podemos ver as estruturas dos líquidos estudados com as legendas estipuladas na Tabela 4.



**Figura 9:** Legendas dos átomos dos pares iônicos estudados.