BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
21.276
INSTITUTO DE QUÍMICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
LABORATÓRIO DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

Dinâmica Molecular de Eletrólitos Poliméricos

LEONARDO JOSÉ AMARAL DE SIQUEIRA

TESE DE DOUTORADO

Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro

Data de depósito do trabalho na SPG:

São Paulo, de Julho de 2005.

DEDALUS - Acervo - CQ

30100011062

Ficha Catalográfica

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

Siqueira, Leonardo José Amaral de
S618d Dinâmica molecular de eletrólitos poliméricos / Leonardo
José Amaral de Siqueira -- São Paulo, 2005.
112p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ribeiro, Mauro Carlos Costa

1. Eletrólito : Físico-química 2. Dinâmica molecular : Física
3. Polímeros : Difusão I. T. II Ribeiro, Mauro Carlos Costa,
orientador.

541.372 CDD

“Dinâmica molecular de eletrólitos poliméricos”

**LEONARDO JOSÉ AMARAL DE
SIQUEIRA**

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

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. MAURO CARLOS COSTA RIBEIRO
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. YOSHIO KAWANO
IQ – USP

Profa. Dra. DENISE FREITAS SIQUEIRA PETRI
IQ – USP

Prof. Dr. JOSÉ PEDRO DONOSO GONZALEZ
IFSC – USP

Prof. Dr. MUNIR SALOMÃO SKAF
IQ – UNICAMP

SÃO PAULO
16 DE SETEMBRO 2005

Agradecimentos.

A Taiza com quem estive junto durante boa parte da minha vida, dividindo bons e maus momentos.

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro pela oportunidade de trabalhar em seu grupo, pela orientação séria e pelas lições sobre a importância de um trabalho científico.

Ao Dr. Sérgio Urahata que me auxiliou muito durante o início desta Tese, principalmente, durante a fase de programação.

Agradeço aos demais professores do LEM, Prof. Osvaldo Sala, Prof. Márcia Temperini, Prof. Paulo Sérgio Santos, Prof. Yoshio Kawano e Prof. Dalva, pelo convívio e pelo ambiente agradável de se trabalhar neste laboratório.

Aos colegas do laboratório, José Guilherme, Luciano, Marcello, Ary, Gustavo Andrade, Celly, Antônio Carlos, Rômulo, Gustavo Morari, Ricardo Millen, Ricardo Henrique, Francisco Nascimento, Carlos, Marcelo, e aos demais alunos de iniciação científica pelo “clima” alegre, principalmente durante as festinhas do LEM.

Ao Dr. Luís Gustavo Dias pelas discussões pertinentes durante a redação deste trabalho.

Aos meus familiares, José Correia, Margarida e Fernanda, que sempre me apoiaram em tudo o que fiz.

Ao LCCA pelo uso de seus recursos computacionais.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Índice.

Resumo	5
Abstract	6
1. Introdução	7
1.1. Baterias de lítio recarregáveis	7
1.2. Eletrólitos Poliméricos	11
1.3. Simulação computacional de eletrólitos poliméricos	16
2. Aspectos Teóricos	21
2.1. Simulação Computacional	21
2.1.1. Fundamentos da Mecânica Estatística	22
2.1.2. O método de Dinâmica Molecular.	23
2.2. Potenciais de interação	27
2.3. Propriedades Estruturais e Dinâmicas	33
2.3.1. Propriedades Estruturais	33
2.3.2. Propriedades Dinâmicas	37
2.3.3. Funções de correlação no espaço e no tempo	40
3. Detalhes Computacionais	43
3.1. Modelos	43
3.2. Configurações iniciais	46
3.3. Detalhes das simulações	49
4. Resultados e Discussão	50
4.1. Propriedades Estruturais	50
4.1.1. DME e DME-LiClO ₄	50
4.1.2. PEO puro e PEO-LiClO ₄	55

4.2. Propriedades Dinâmicas	79
4.2.1. Autofunções de correlação de velocidades	79
4.2.2. Deslocamento quadrático médio e coeficiente de difusão	85
4.2.3. Movimento dos cátions no eletrólito polimérico	90
4.2.4. Função de espalhamento intermediário	96
4.2.5. Condutividade iônica	102
5. Conclusões e Perspectivas	104
6. Referências	105

Resumo.

Simulação de Dinâmica Molecular (MD) foi utilizada para se explorar propriedades estruturais e dinâmicas de eletrólitos poliméricos, poli(oxietileno), PEO, PEO-LiClO₄ em três concentrações de sal e em duas temperaturas (373 e 500 K), visando contribuir para o entendimento do mecanismo pelo qual os íons são transportados na matriz polimérica. Nas simulações MD foi utilizado um modelo de átomos unidos para o PEO. O modelo do PEO (32 cadeias de PEO com peso molecular de 1175) foi validado pela comparação do fator de estrutura estático, $S(k)$, calculado com o obtido por espectroscopia de espalhamento de nêutrons para o PEO puro. Um pico em vetor de onda pequeno foi observado no $S(k)$ quando LiClO₄ foi adicionado na matriz do PEO, indicando a presença de ordem estendida no PEO-LiClO₄ fundido. Pares iônicos de contato foram observados, os quais são favorecidos quando a temperatura aumenta. As cadeias do PEO se tornam menos estendidas (menor raio de giração, R_g) com a adição de sal. O raio de giração aumenta com o aumento da temperatura em concentração baixa de sal e é fracamente afetado pela temperatura em concentração alta de sal. A dinâmica dos cátions é afetada pelo seu ambiente local, sendo mais favorecida na direção dos átomos de oxigênio do PEO. Os cátions apresentam movimentos difusivo e em saltos. A relaxação das cadeias do PEO, assim como a difusão dos íons, é maior nos sistemas de menor concentração de LiClO₄ e em temperatura elevada.

Abstract.

In this work, Molecular Dynamics (MD) simulation has been performed to evaluate structural and dynamics properties of the polymer electrolyte poly(oxietilene) PEO-LiClO₄ for three salt concentration and two temperatures (373 and 500 K), in order to understand the ionic transport mechanism in the polymeric matrix. A united atoms model has been used for PEO. The PEO model has been validated by comparing calculated static structure factor $S(k)$ of pure PEO at 363 K (32 PEO chains with a molecular weight of 1175) with previous experimental data obtained by neutron scattering spectroscopy. A low wave-vector peak indicates an extended-range order in PEO-LiClO₄ melts. Contact ionic pair are observed, which are favoured as temperature increases. PEO chains as a whole becomes less extended (smaller radius of gyration) upon addition of LiClO₄. Radius of gyration increases with temperature at low salt concentration, but it is only marginally affected by temperature at high concentration. Cations dynamics is affected by the local neighborhood, being faster in the direction of PEO oxygen atoms. Cations motion display diffusion and hopping events. Relaxation time of PEO chains, as well as ionic diffusion, increase with temperature and decrease with LiClO₄ concentration.

1. Introdução

1.1. Baterias de lítio recarregáveis

Baterias estão cada vez mais presentes em nossas vidas, sendo utilizadas como fonte de energia para aparelhos sonoros, aparelhos de telefonia móvel, câmeras filmadoras, computadores portáteis, dispositivos eletrônicos de uso em medicina, por exemplo, marca-passos. Tem-se levantado a hipótese de sua utilização, juntamente com as células a combustível (mais promissoras), como fonte de energia para veículos elétricos, assim, configurando-se como fontes de energia alternativas para substituição de motores convencionais movidos por combustíveis fósseis [1]. No entanto, a substituição completa dos motores convencionais movidos pela queima de combustíveis fósseis pelos motores elétricos, cujas fontes de energia são renováveis e não emitem carbono na atmosfera, parece estar longe, tendo em vista as recentes guerras pelo petróleo.

Sem dúvida, as baterias amplamente utilizadas são as baterias primárias, por exemplo, as pilhas alcalinas. Entende-se por bateria primária como aquelas que são usadas até a sua descarga sendo, então, descartadas, pois não é possível recarregá-las. Dentre as baterias secundárias (recarregáveis), as baterias de chumbo e de níquel-cádmio são as mais tradicionais. Uma característica comum às baterias secundárias citadas anteriormente é a utilização de elementos altamente poluentes, como o chumbo e o cádmio. Assim, o seu descarte indiscriminado gera danos ambientais. Outra desvantagem está relacionada à baixa carga específica (ampere hora por quilograma - $A \cdot h \cdot kg^{-1}$) apresentada por estas baterias, que as tornam muito pesadas. Para efeito de ilustração, para se gerar um ampere durante uma hora são necessários 3,85 e 2,13 g de chumbo e cádmio, respectivamente [2]. Por estas razões, a busca de baterias alternativas, ou seja, mais leves e menos poluentes, tem sido de

grande interesse [2, 3]. Neste caso, as baterias de lítio aparecem como uma boa alternativa, pois estas apresentam alta carga específica, ou seja, é necessário apenas 0,26 g de lítio para gerar um ampere durante 1 hora, o que possibilita a construção de baterias muito leves [2, 3]. Além disso, o lítio é menos agressivo ao meio ambiente que chumbo e cádmio. Por serem leves, as baterias de lítio recarregáveis têm despertado interesse em várias áreas, tais como: militar, utilizadas em radiotransmissores transportados por soldados quando em combates e em aeronaves não-tripuladas; na área espacial, utilizadas em satélites [4]. Além disso, elas já são utilizadas em telefones e computadores portáteis e em outros dispositivos eletrônicos [2, 3].

As baterias são compostas por dois eletrodos (cátodo e ânodo) e o eletrólito. Dependendo do tipo de ânodo, as baterias de lítio recarregáveis podem ser de dois tipos: baterias de lítio metálico e baterias de íons lítio. Nas baterias de lítio metálico, Figura 1.1.a, o ânodo é o próprio lítio metálico, que no processo de descarga, sofre oxidação, dissolvendo cátions Li^+ . Nas baterias de íons lítio, Figura 1.1.b, o lítio funciona apenas como carregador de carga, portanto não sofre nenhum processo de oxi-redução [2, 3]. O funcionamento destes dois tipos baterias é ilustrado esquematicamente na Figura 1.1.

Na Figura 1.1, durante o processo de descarga há a dissolução (diagrama a) ou liberação (diagrama b) de íons lítio no ânodo, sua migração pelo eletrólito e sua inserção na estrutura cristalina do cátodo hospedeiro, enquanto elétrons para compensar a carga no cátodo são transportados pelo circuito externo até o hospedeiro [2, 3, 5].

Figura 1.1. Diagrama esquemático que mostra: a) a descarga de uma célula de intercalação Lítio-MO e b) a descarga de uma célula em que ambos os eletrodos são de intercalação $Li_xC_nD_m$ -MO [2].

No esquema b da Figura 1.1, é importante reafirmar que o lítio funciona simplesmente como portador de carga. Neste caso, o ânodo é a grafita, que confere maior estabilidade e durabilidade à bateria que ânodo de lítio metálico (esquema a) [2, 3, 6, 7]. Tipicamente, os cátodos utilizados nas baterias de lítio são óxidos de metal de transição, por exemplo, MnO_2 , V_2O_5 e CoO_2 [2, 3, 6].

As reações nos eletrodos das baterias de lítio metálico, equações 1.1 e 1.2, e de íons lítio, equações 1.3 e 1.4, podem ser descritas por [5]:

Bateria de lítio metálico

Bateria de íons lítio

onde M é um metal de transição com estado de oxidação variável. Novamente, na equação 1.2 os íons lítio não sofrem processo redox, neutralizando o eletrodo negativo.

Neste trabalho, estamos interessados nos eletrólitos das baterias de lítio recarregáveis. Portanto, pouca ênfase será dada às características e/ou propriedades dos materiais que são utilizados como eletrodos, reservando uma discussão maior para os eletrólitos. No entanto, excelentes trabalhos de revisão sobre eletrodos com aplicação em baterias de lítio recarregáveis podem ser citados [2, 3, 6, 7].

1.2. Eletrólitos Poliméricos

Há dois tipos de eletrólitos em uso ou em desenvolvimento em baterias de lítio recarregáveis. O primeiro, são as soluções de sais de lítio em solventes apróticos, por exemplo, carbonato de etileno (EC), carbonatos alquílicos, éteres cíclicos como o 2-metil-tetra-hidrofurano e éteres lineares como 1,2-dimetoxi-etano ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) (DME). O segundo, são os eletrólitos poliméricos, os quais são formados pela dissolução de sais de lítio em polímeros como poli(oxietileno), PEO, $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_n$. Além dos haletos de lítio, sais cujos ânions são poliatômicos (ClO_4^- , BF_4^- e PF_6^-) ou são ânions orgânicos complexos, $\text{[(CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, bis(trifluormetanosulfonil)amida, Figura 1.2, têm sido utilizados como sais para formar eletrólitos poliméricos.

Figura 1.2. Estrutura do ânion bis(trifluormetanosulfonil)amida.

Em verdade, o termo eletrólito polimérico pode se referir a diversos tipos de materiais, sendo utilizado indistintamente em 5 classes diferentes de eletrólitos. Para melhor esclarecimento, é interessante caracterizar as diferentes classes de eletrólitos poliméricos.

Pela definição original, eletrólito polimérico é formado pela mistura mecânica de sal em um polímero polar de alta massa molar, ou seja, sem a presença de um solvente líquido [3], sendo considerados da classe 1. Polímeros como poliéteres, poliésteres, poliiminas e politióis são capazes de solubilizar sais e, portanto, podem formar eletrólitos poliméricos.

Sem dúvida, os poliéteres são os mais estudados, por exemplo, o PEO [2, 3, 7, 9-13]. Experimentalmente, os eletrólitos poliméricos são obtidos pela dissolução tanto do polímero como do sal em solvente líquido apropriado, tipicamente acetonitrila, seguido pela evaporação do solvente. Outra forma seria pela dissolução do sal diretamente no polímero fundido, seguido de resfriamento do material, porém menos utilizada.

A segunda classe é representada pelos eletrólitos géis, sendo formados pela dissolução de sal em um líquido polar incorporado em uma matriz polimérica inerte que confere estabilidade mecânica ao material [3]. Os polímeros mais utilizados nesta classe são o PAN (sigla em inglês para poli(acrilonitrila)) e PVDF (sigla em inglês para poli(fluoreto de vinilideno)) [3, 7].

Os eletrólitos plastificados e as borrachas iônicas representam respectivamente as terceira e quarta classes. Essencialmente, estas duas classes são eletrólitos géis. Os eletrólitos plastificados são obtidos pela adição de pequenas quantidades de um solvente de alta constante dielétrica a um eletrólito polimérico (classe 1), aumentando a sua condutividade e diminuindo a viscosidade do eletrólito polimérico [3]. As borrachas iônicas são formadas por uma mistura de sais fundidos em baixa temperatura e um polímero.

A última classe de eletrólitos poliméricos é representada pelas membranas ionoméricas, por exemplo, NAFION, membrana utilizada em células a combustível [3,14].

Os eletrólitos géis, assim como as membranas ionoméricas já são empregadas em baterias comerciais, por exemplo, baterias recarregáveis de lítio [3, 15] e células combustíveis, respectivamente [14].

Para evitar confusões, daqui por diante, o termo eletrólito polimérico fará referência somente aos eletrólitos da classe 1.

A descoberta de polímeros capazes de solvatar íons à temperatura ambiente e que conseqüentemente apresentam condutividade iônica, despertou o interesse para o uso como

eletrólitos para baterias [3, 6, 7, 16]. No caso do PEO, os cátions seriam solvatados pelos átomos de oxigênio que apresentam densidade de carga negativa. À temperatura ambiente, estes eletrólitos são sólidos. Assim, estes materiais apresentam boa processabilidade e flexibilidade, o que possibilitaria a fabricação de baterias finas e de vários formatos geométricos, ou seja, propriedade mecânica adequada para dispositivos eletrônicos em miniaturas. Portanto, estes materiais são considerados como promissores eletrólitos para baterias de lítio recarregáveis [3, 6, 17]. Outra justificativa está relacionada à segurança, uma vez que não seria mais necessário o uso de eletrólitos cujos solventes fossem inflamáveis, por exemplo, DME e EC [3, 6].

Embora os eletrólitos poliméricos apresentem condutividade à temperatura ambiente (10^{-8} a 10^{-5} S cm⁻¹ [3]), esta é relativamente baixa quando comparada com a condutividade dos eletrólitos géis (10^{-2} a 10^{-3} S cm⁻¹ [3]) e com a dos eletrólitos de solventes líquidos apróticos (10^{-2} S cm⁻¹ à temperatura ambiente [6]). A baixa condutividade apresentada pelos eletrólitos poliméricos está relacionada com a formação de par iônico e/ou agregados favorecido pela baixa constante dielétrica da matriz polimérica. Este fato torna os eletrólitos poliméricos efetivamente pouco atrativos para fins industriais. Xu [6] foi bastante incisivo ao afirmar que os eletrólitos poliméricos são materiais meramente de interesse acadêmico e com chances remotas de serem aplicados em baterias de lítio recarregáveis. De fato, para comunidade científica, estes materiais são bastante interessantes, pois a compreensão de aspectos fundamentais como o mecanismo de transporte dos íons Li⁺ ainda não são totalmente esclarecidos. Além disso, tanto a natureza da interação polímero-sal como a estrutura precisa de eletrólitos altamente concentrada ainda necessitam ser mais bem investigadas [7]. Neste sentido, este é um campo aberto para muitas pesquisas cujos resultados podem contribuir para o desenvolvimento de novos materiais candidatos a

eletrólitos de baterias de lítio ou mesmo para esclarecer tais aspectos de caráter fundamental.

Vários estudos com o objetivo de aumentar a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos estão sendo feitos. Por exemplo, foi verificado que a inclusão de materiais cerâmicos nos eletrólitos poliméricos aumenta a condutividade destes materiais. Esta observação, seguindo a corrente de pensamento de Xu [6], talvez possa despertar novamente o interesse da indústria pelos eletrólitos poliméricos sólidos. Para a comunidade científica, este é mais um atrativo tanto do ponto de vista experimental [18, 19] quanto de simulação computacional [20, 21]. A utilização de sais com ânions orgânicos mais complexos, por exemplo, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, tem mostrado que a condutividade do eletrólito polimérico aumenta [3]. Este ânion apresenta alta deslocalização eletrônica, o que lhe confere uma fraca interação com o cátion que fica disponível para se complexar com os oxigênios do polímero. Além disso, este ânion afeta a estrutura do polímero, diminuindo a sua temperatura de fusão e oferecendo maior mobilidade ao polímero.

Com relação ao mecanismo de transporte dos cátions lítio nos eletrólitos poliméricos, o modelo geralmente aceito descreve o movimento dos cátions como acoplado ao movimento local dos segmentos da cadeia do polímero, ou seja, acoplado com a relaxação torcional das cadeias [6]. Portanto, o transporte de íons nestes eletrólitos é fortemente influenciado pela sua estrutura local. Sendo assim, investigações sobre a estrutura e a dinâmica destes sistemas tanto do ponto de vista experimental quanto de simulação são de alta relevância para uma melhor compreensão do mecanismo de transporte dos íons.

A Figura 1.3 ilustra esquematicamente a estrutura local bem como o mecanismo de transporte dos cátions lítios. Segundo este modelo, após várias torções da cadeia, espaços

vazios são criados para os quais os cátions migram em saltos, movimento conhecido por *hopping*.

Figura 1.3. Ilustração esquemática da estrutura local e mecanismo de transporte dos cátions em eletrólitos poliméricos [6].

A estrutura local de eletrólitos poliméricos mostrada na Figura 1.3, em que os cátions são solvatados pelos átomos de oxigênio, neste caso um poliéter, tem sido verificada pelas técnicas de espalhamento de raios X [22, 23] e de espalhamento de nêutrons [24-28]. A espectroscopia vibracional Raman e de absorção no infravermelho têm sido utilizadas para estudar o efeito de formação de par iônico nos eletrólitos poliméricos [29-31]. Paralelamente, simulações computacionais também têm contribuído, conforme discutido em detalhes na próxima seção [32-42].

Dinâmica dos eletrólitos poliméricos, por exemplo, a relaxação torcional das cadeias dos polímeros, tem sido estudada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear [11, 18, 19]. Utilizando-se informações de forma de linhas e taxa de relaxação, por exemplo, nos sistemas $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$ e $\text{P(EO)}_8\text{-LiBF}_4$, foi possível mostrar que a difusão dos cátions lítio está fortemente correlacionada com a relaxação dos segmentos das cadeias do polímero. Ao contrário dos cátions, os ânions BF_4^- no sistema $\text{P(EO)}_8\text{-LiBF}_4$ mostraram-se com movimentos independentes, sugerindo que estejam livres [11]. O autotermo da função de espalhamento intermediária obtido por espectroscopia de espalhamento de nêutrons do sistema PPO-LiClO_4 , mostra a presença de duas escalas de relaxação da estrutura [27].

Uma relaxação rápida associada a uma escala espacial localizada em segmentos da cadeia polimérica, seguida por uma relaxação estrutural lenta. Estas informações também podem ser obtidas em simulação computacional de dinâmica molecular.

1.3. Simulação computacional de eletrólitos poliméricos

As simulações dos eletrólitos poliméricos já reportadas na literatura [32-42] utilizam modelo de polímero uniforme, ou seja, todas as cadeias com o mesmo tamanho. Evidentemente, esta é uma aproximação se comparado com o caso real, onde os polímeros podem apresentar uma distribuição gaussiana de tamanho de cadeias. Tipicamente, nas simulações são utilizadas de 20 a 32 cadeias de polímeros com 12, 25 ou 54 unidades monoméricas, sempre havendo um compromisso entre o número de átomos e o tempo real de simulação [32-35, 40, 41]. Há também simulações que utilizam uma única cadeia do polímero contendo 216 ou 400 unidades monoméricas [38, 39, 42]. Este modelo de estrutura parece ser menos adequado do que os que utilizam mais de uma cadeia e de tamanho menor, tendo em vista que o fator de estrutura estático, $S(k)$, calculado para o PEO puro com o modelo de cadeias menores [43] mostra melhor concordância com o experimental que o calculado com o modelo de uma única cadeia. Também podem ser encontradas simulações em que os grupos CH_2 e CH_3 são considerados como partículas únicas, ou seja, modelo de átomos unidos [40-42]. Este modelo é interessante porque, suprimindo os átomos de hidrogênio, é possível fazer simulações de sistemas contendo mais átomos. O modelo de átomos unidos é também aplicado em simulações de alcanos de cadeia longas e em simulações de polietileno [44,45]. Outra característica geral das simulações de eletrólitos poliméricos é o fato de serem realizadas em temperaturas altas,

pois à temperatura ambiente, os polímeros reais podem apresentar alto grau de cristalinidade, o que diminui a relaxação das cadeias e diminui a condutividade iônica.

Reconhecidamente, os eletrólitos poliméricos apresentam efeitos de formação de pares iônicos e/ou agregados [3]. Dependendo do tamanho do agregado, pode aparecer no $S(k)$ um pré-pico em vetor de onda pequeno que caracteriza heterogeneidade no sistema. Este tipo de informação dificilmente pode ser obtido pelas funções de distribuição radial de pares, $g(r)$. Portanto, o estudo da estrutura destes sistemas pelo $S(k)$ além de interessante é altamente desejado. Somente dois trabalhos de simulação de Monte Carlo reverso do sistema PPO-LiClO₄ [27,28] estenderam a análise da estrutura por meio de $S(k)$, pois normalmente a estrutura dos eletrólitos poliméricos estudados por simulação computacional foi avaliada por $g(r)$.

Indubitavelmente, os eletrólitos poliméricos mais estudados por simulação computacional são os formados pelo PEO. Entre estes, o PEO-LiI foi o sistema mais explorado [32-34, 38, 39, 46]. Sobre este sistema, os trabalhos de Borodin e colaboradores [32-34] são os mais relevantes, por causa dos detalhes discutidos das propriedades estruturais e dinâmicas. No trabalho que descreve propriedades estruturais, Borodin e colaboradores [32] exploraram os efeitos de temperatura e concentração do sal sobre a estrutura local dos cátions. Eles foram capazes de observar que o aumento de temperatura e concentração de sal diminui o número de cátions solvatados pelo polímero e, conseqüentemente, aumenta a formação de pares iônicos ou agregados. Além disso, mostraram que a solvatação do cátion pelo polímero se dá, predominantemente, pelos átomos de oxigênios pertencentes à mesma cadeia, havendo pouca solvatação por átomos de oxigênio de cadeias diferentes. Na seqüência, estes autores [33] reportaram que a condutividade ($10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) é menor nos sistema de elevada temperatura e alta concentração de sal, devido ao aumento do número de pares iônicos ou agregados. Em uma mesma

temperatura, a relaxação das cadeias do PEO aumenta quando a concentração de sal diminui, assim como o coeficiente de difusão. Em uma dada temperatura e concentração, cátions e ânions apresentaram aproximadamente o mesmo coeficiente de difusão, sugerindo que cátions e ânions se difundem juntos. Desta forma, não há transporte de carga, o que justifica a baixa condutividade observada.

Estudos comparativos sobre o comportamento do coeficiente de difusão dos íons Li^+ e I^- em DME e no PEO foram feitos por dois grupos distintos [34, 46]. Estes trabalhos mostraram que o coeficiente de difusão dos íons é maior no sistema DME-LiI que no PEO-LiI. Como o DME tem maior coeficiente de difusão que o PEO, isto mostra que a difusão dos íons está intimamente acoplada à difusão do solvente (DME ou PEO).

O eletrólito polimérico PEO-NaI tem sido bastante estudado por simulação computacional. Neyertz e colaboradores [36] realizaram simulações do $\text{P(EO)}_3\text{-NaI}$ na sua fase cristalina (300 K) pelas quais mostraram que as funções de distribuição radial de pares calculadas apresentaram picos compatíveis com as distâncias características encontradas por difração de raios X. Isto os levou a concluir que o modelo utilizado era adequado. Em fase amorfa, em temperaturas de 400 e 500 K, estes autores [37] também estudaram a estrutura local e a mobilidade dos íons Na^+ e I^- no PEO. Neste trabalho, os autores propuseram que os cátions estão solvatados pelos átomos de oxigênios do PEO, praticamente formando um anel quase planar, estrutura local muito parecida com a apresentada pelos éteres coroa quando complexados com um metal. Nesta estrutura, os ânions estariam localizados acima e/ou abaixo do plano deste pseudo-anel. De fato, esta estrutura local deve mesmo existir, pois espectros Raman de NaClO_4 em poliéteres [47] mostram que entre 860 a 870 cm^{-1} aparece uma banda Raman polarizada atribuída ao modo de respiro metal-oxigênio do éter, enquanto esta não aparece no espectro do poliéter puro. Nos éteres coroa também aparece uma banda polarizada exatamente nesta região [48], fato

que corrobora a proposição da formação de um pseudoanel quase planar quando o cátion está solvatado pelo polímero. A Figura 1.4 ilustra a estrutura local dos cátions sódio no eletrólito P(EO)₂₀-NaI.

Figura 1.4. Estrutura local adquirida pelos cátions sódio na simulação de dinâmica molecular do eletrólito P(EO)₂₀-NaI a 400 K [37].

Propriedades dinâmicas do PEO-NaI, por exemplo, a função de espalhamento intermediária, $F_s(k, t)$, foram calculadas e comparadas com obtidas por espalhamento de nêutrons [41]. de Leeuw e colaboradores [41] mostraram que, independente do vetor de onda, ou seja, da escala espacial, a estrutura do PEO puro relaxa mais rápido que a estrutura do eletrólito polimérico, que está de acordo com os dados experimentais.

Halley e colaboradores [42] estudaram o efeito de formação de par iônico no eletrólito PEO-LiClO₄, calculando o potencial de força média para este sistema. Eles encontraram que mesmo em sistemas cuja concentração de sal é baixa, P(EO)_x-LiClO₄ (x = 216 e 43), há a tendência de formar par iônico. A distância típica que caracteriza a formação de par iônico é 2,00 Å para Li – O_{pol} e Li – O_{sal}. O interessante é que eles

observaram que no sistema de maior concentração de sal, diminui a tendência de se formar par iônico, o que é o contrário ao observado por espectroscopia Raman de soluções aquosas de MgSO_4 [49].

Simulações longas do PEO- LiBF_4 , utilizando dois sistemas diferentes, um contendo 80 % de íons livres e um segundo contendo 80 % dos íons participando de agregados e pares iônicos, foram realizadas [35]. Neste trabalho, os autores tinham o objetivo de avaliar o efeito do tempo de equilíbrio sobre a estrutura deste sistema. Estes autores puderam observar que depois de no mínimo 80 ns de equilíbrio, o número de cátions livres presentes em cada um dos sistemas diferiu 20 %. Com isto, os autores concluíram que tempos de equilíbrio longos são requeridos para quantificar com precisão a fração de íons livres nos eletrólitos poliméricos. Este relato dá a dimensão da complexidade das simulações destes sistemas.

A tendência atual de simulações de eletrólitos poliméricos é o estudo de nanocompósitos. Recentemente, eletrólitos poliméricos contendo nanopartículas, por exemplo, Al_2O_3 [21] e TiO_2 [20], têm sido estudados por dinâmica molecular. No sistema PEO/ LiBF_4 / TiO_2 , as simulações mostraram que a mobilidade dos cátions Li^+ e do polímero na interface da superfície da nanopartícula é de 20 a 50 % maior quando comparada com a mobilidade *bulk* neste nanocompósito. No entanto, a condutividade total aumenta somente 10 % [20].

2. Aspectos Teóricos

Neste capítulo serão tratados aspectos teóricos básicos sobre o método de dinâmica molecular e sua conexão com a Mecânica Estatística, propriedades estruturais e dinâmicas.

2.1. Simulação Computacional

Com o avanço da tecnologia de *hardwares*, que vem permitindo a produção de máquinas cada vez mais rápidas e com preços mais acessíveis, a simulação computacional está se transformando em uma ferramenta muito importante para ajudar pesquisadores a fazer previsões nas mais variadas áreas do conhecimento. Obviamente, para se fazer previsões é preciso testar e assegurar que os modelos utilizados sejam robustos, para isto, por exemplo, na área de Química, modelos foram e estão sendo testados, tomando-se como parâmetros informações experimentais, por exemplo, difração de Raios-X, de nêutrons, RMN entre outras. Portanto, uma vez determinados ou construídos estes modelos, podem ser feitas previsões de novos materiais ou compósitos, cujas propriedades podem ser previstas antes mesmo de sua preparação pelos experimentalistas. Pelo menos essa é a essência do que diz Goddard III em um de seus trabalhos [50].

Um dentre os vários métodos de simulação computacional é o método de Dinâmica Molecular (MD). Este método fornece informações em nível microscópico, ou seja, velocidades e posições atômicas, que são convertidas em informações macroscópicas por meio da Mecânica Estatística [51, 52].

2.1.1. Fundamentos da Mecânica Estatística

Na Mecânica Estatística clássica, a média de uma propriedade qualquer, A , função das coordenadas, $\mathbf{r}$, e dos momenta, $\mathbf{p}$, é obtida pela integral da propriedade $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ e a densidade de probabilidade, $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, por uma coleção de pontos do espaço de fase, conforme a equação 2.1 [52]:

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \iint A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.1)$$

e

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{Q} \exp\left[-H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)/k_B T\right] \quad (2.2)$$

onde Q é a função de partição para um dado *ensemble*, H é o hamiltoniano clássico (descrito em função das coordenadas $\mathbf{r}$ e dos momenta $\mathbf{p}$), k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Um *ensemble* é uma coleção cópias de sistemas construídas para ser uma réplica, a nível termodinâmico (macroscópico), de um sistema termodinâmico de interesse [53]. O *ensemble* canônico é caracterizado pelas variáveis macroscópicas N (número de partícula), V (volume) e T (temperatura) fixas. Existem outros tipos de *ensembles*, por exemplo, microcanônico, caracterizado por N, V, E (E = energia total do sistema) fixos e o *ensemble* gran-canônico, caracterizado por V, T e μ (potencial químico) fixos [51, 53-55].

Em MD, uma propriedade é calculada como uma média no tempo, $\langle A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rangle_{tempo}$, ou seja, média do conjunto de pontos do espaço de fase gerados como uma função do tempo de simulação, que deve satisfazer a hipótese ergódica ($\langle A \rangle_{ensemble} = \langle A \rangle_{tempo}$) [51, 55-57]. O fundamento desta hipótese está na suposição que

quando a trajetória se torna suficientemente longa, os pontos gerados terão percorrido a maior parte do espaço de fase. Desta forma, as duas médias se tornam idênticas [51, 52, 55-58].

2.1.2. O método de Dinâmica Molecular

O método de Dinâmica Molecular foi inicialmente desenvolvido por Alder e Wainwright no final da década de 1950 [59] e é conhecido como um método clássico, pois está fundamentado na segunda lei de Newton, [51, 52, 55-57]:

$$\mathbf{F}_i = m_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.3)$$

onde m_i é a massa da partícula i e $\mathbf{F}_i$ é a força resultante nesta partícula i devido às interações com as $N-1$ partículas do conjunto. Esta força resultante também pode ser escrita como o gradiente da energia potencial, cuja equação combinada com a equação 2.3, tem-se:

$$-\frac{dU}{d\mathbf{r}_i} = m_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.4)$$

onde U é o potencial de interação entre as partículas. Encontrada a força resultante das partículas contidas em uma caixa cúbica, por exemplo, é possível determinar suas respectivas posição e a velocidade após um pequeno intervalo de tempo Δt . Assim, em um dado instante de tempo t , um conjunto de N partículas, possuindo $(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$, após a obtenção das forças resultantes, será produzido um novo conjunto de coordenadas e momenta em um intervalo de tempo Δt posterior, $(\mathbf{r}^N(t+\Delta t), \mathbf{p}^N(t+\Delta t))$, e, assim por diante. Tipicamente, o intervalo de tempo Δt usado em simulações MD é da ordem de femtosegundos, variando de 1 a 10 fs (1 fs = 10^{-15} s) [60-62].

O funcionamento de uma simulação MD durante a fase de produção de dados

pode ser exemplificado por meio de um algoritmo simples, como mostra a Figura 2.1.

Figura 2.1. Algoritmo simplificado do funcionamento de uma simulação MD. * Este passo na simulação é opcional, pois as propriedades de interesse podem ser calculadas *a posteriori*, a partir das configurações geradas.

Integração das equações de movimento

Em simulações MD, a equação de movimento é resolvida numericamente por meio de algoritmos de integração. Portanto, o intervalo de tempo Δt deve ter um tamanho suficiente para não provocar instabilidade numérica. Existem vários tipos de algoritmos e um dos mais usados é o algoritmo de Verlet [51, 63], o qual é uma implementação direta da equação 2.3, que não necessita da velocidade para computar a trajetória, ou seja, precisa apenas da aceleração e a posição do passo anterior para gerar a nova posição da partícula. Algumas modificações foram feitas neste algoritmo a fim de considerar a velocidade para a obtenção da nova posição, originando os algoritmos *velocity* Verlet, *leap-frog* e Beeman [51]. Nas simulações dos eletrólitos poliméricos foi utilizado o algoritmo *velocity*-Verlet, o qual é descrito pelas equações 2.5 e 2.6:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 \quad (2.5)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)]\delta t. \quad (2.6)$$

Esta modificação é particularmente interessante, pois minimiza erros na propagação das trajetórias, tornando o algoritmo mais preciso.

Condições periódicas de contorno

Normalmente, em MD as partículas estão contidas em uma caixa cúbica, possuindo dimensões compatíveis com a densidade desejada. Já o número de partículas contidas na caixa será um compromisso com o tempo computacional e a complexidade do sistema que se deseja estudar, tipicamente este número está entre 216 a 10000. Ao contrário

do que se pode pensar, a caixa da simulação não é um recipiente com paredes, ela simplesmente determina a região que as partículas devem ocupar, evitando, assim, efeitos de superfície que trariam maior complexidade à simulação. No caso de uma partícula sair da caixa, outra deverá entrar por uma face desta pelo lado diametralmente oposto. Na Figura 2.2, se a partícula 2 partir da caixa principal, caixa em cinza, para a caixa IV, por exemplo, uma partícula 2' proveniente da caixa VIII entrará na caixa principal. A este artifício dá-se o nome de condições periódicas de contorno [51].

Figura 2.2. Visão bidimensional de um sistema periódico.

Temperatura em simulação computacional

A temperatura em simulações MD é obtida a partir das velocidades das partículas determinadas pela integração das equações de movimento, utilizando o Teorema de Equipartição de Energia [51, 53, 55, 57] equação 2.7.

$$E_K = \frac{3N k_B T}{2} = \sum_i \frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2} \quad (2.7)$$

onde E_K é a energia cinética, N é o número de partículas (a rigor, pelo teorema de

equipartição de energia, N deve ser a constante de Avogadro), k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, m é massa e v é a velocidade das partículas.

Na Figura 2.1 foi ilustrado, de forma simplificada, um algoritmo do método de dinâmica molecular na fase de produção de dados. Porém, antes de entrar nesta fase, o sistema a ser simulado precisa passar por uma fase de equilíbrio ou termalização. A equilíbrio do sistema é feita corrigindo-se as velocidades das partículas em cada passo da simulação até que seja atingida a temperatura alvo, funcionando como um termostato. Em nossos programas de MD está implementado o termostato de Berendsen [64], que faz a correção da temperatura por meio do parâmetro λ , sendo dado por:

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (2.8)$$

onde T_0 é temperatura alvo e τ_T é um parâmetro ajustável que determina o acoplamento do termostato.

2.2. Potenciais de interação

O potencial de interação entre partículas, U , pode ser subdividido em potenciais inter e intramolecular. O potencial de interação intermolecular é, geralmente, assumido como o resultado de uma soma de interações entre pares, podendo ser descrito por um potencial de curto alcance (U^{sr}) e por um potencial de longo alcance devido às interações eletrostáticas (U^c). O potencial de interação intramolecular é dado pelos termos de estiramento de ligações (U^l), dobramento de ângulos (U^a), torção de ângulos diedros (U^d) e pelo $U^{não\ ligado}$ que é U^{sr} e U^c para átomos pertencentes a uma mesma molécula, porém distantes mais de 4 ligações uns dos outros. Portanto, U pode escrito como:

$$U = \underbrace{U^{sr} + U^C}_{inter} + \underbrace{U^l + U^a + U^d + U^{n\tilde{a}o\ ligado}}_{intra}. \quad (2.9)$$

Potencial de interação intermolecular

Os potenciais de curto alcance podem ser representados pelos modelos de Lennard-Jones (LJ), equação 2.10 (Figura 2.3), e de Buckingham, equação 3.3.

$$U^{sr}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.10)$$

onde ϵ é o parâmetro que mede a profundidade da curva poço potencial e σ é o ponto onde a curva de potencial é zero. No modelo LJ, assim como no de Buckingham, o termo que depende de r^{-6} é atrativo, representando interações de dispersão de London ou interações dipolo induzido-dipolo induzido [52]. Já o termo repulsivo é dependente de r^{-12} no modelo LJ, ou é um termo exponencial, no modelo de Buckingham, representando a repulsão das nuvens eletrônicas entre os átomos [52]. O formato típico de uma curva de potencial do modelo LJ ou Buckingham está apresentado na Figura 2.3.

Figura 2.3. Formato típico de uma curva de energia potencial entre duas partículas quaisquer, onde r é a distância entre as partículas.

Em muitos casos, as interações eletrostáticas são tratadas somente pelo potencial de Coulomb (U^C), equação 2.11, assumindo-se que este é capaz de reproduzir adequadamente os sistemas estudados, não necessitando, assim, incluir outros termos do potencial eletrostático, por exemplo, interações dipolo-dipolo, íon-dipolo, que também são provenientes da expansão de multipolos [65]. O potencial de Coulomb é dado por [51, 52]:

$$U^C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, q é carga das partículas i e j e r_{ij} é a distância entre as partículas i e j .

A implementação direta do potencial de Coulomb em programas de simulação não é adequada para sistemas relativamente pequenos, pois, tipicamente, a metade do lado da caixa de simulação é menor que a distância necessária para que este potencial seja assintoticamente zero em relação ao eixo das distâncias entre as partículas. Para suplantar esta limitação, poderia se utilizar uma caixa de simulação contendo um número maior de partículas ou usar métodos capazes de aumentar o tamanho do sistema de forma artificial, como os métodos que replicam de forma periódica a caixa de simulação, conforme mostra a Figura 2.4. Alternativamente, para tratar as forças de longo alcance, pode ser usado o método de campo reacional [51].

Figura 2.4. Construção das réplicas a partir da caixa principal de simulação, $\mathbf{n} = 0$ (Figura reproduzida a partir da referência [52]).

No método de soma de Ewald, por exemplo, a caixa de simulação principal, $\mathbf{n} = 0$, é replicada uma vez, $\mathbf{n} = 1$, ou seja, outras seis caixas são colocadas em torno da caixa principal, embora a Figura 2.4 mostre apenas 4 réplicas. As outras duas réplicas estariam acima e abaixo do plano xy . De forma análoga, as demais réplicas são construídas. O potencial de interação eletrostático pelo método de réplicas da caixa de simulação é:

$$U^C(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j |r_{ij} + \mathbf{n}|^{-1} \right) \quad (2.12)$$

onde $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$ com n_x, n_y, n_z inteiros, dando o número de réplicas da caixa principal

de simulação, L é o lado da caixa principal e o somatório em $\mathbf{n}$ omite as interações quando $i=j$.

O método de soma de Ewald é uma técnica que soma as interações entre íons ou moléculas com todas as suas imagens periódicas, fazendo que o potencial eletrostático tenha convergência mais rápida [51, 55, 57]. Desta forma, o potencial interação eletrostático pode ser rescrito como:

$$\begin{aligned}
 U^C(r_{ij}) = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \underbrace{\left(\sum_{|\mathbf{n}|}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \right)}_{\text{espaço real}} \\
 & + \underbrace{\left(\frac{1}{\pi L^3} \right) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \left(\frac{4\pi^2}{k^2} \right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij})}_{\text{espaço recíproco}} \quad (2.12) \\
 & - \underbrace{\left(\frac{\kappa}{\pi^{1/2}} \right) \sum_{i=1}^N q_i^2 + \left(2\pi/3L^3 \right) \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2}_{\text{auto-termo}}
 \end{aligned}$$

onde $\text{erfc}(x) = (2/\pi^{1/2}) \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$ é a função erro complementar que cai a zero quando x aumenta, κ é um parâmetro ajustável, sendo grande o suficiente de tal forma que o termo no espaço real seja uma contribuição somente da caixa de simulação e não das suas réplicas. O segundo termo é o somatório nos vetores do espaço recíproco com $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L^2$. O terceiro termo, autotermo, é o que descreve as interações de uma dada partícula com a sua réplica, sendo que esta contribuição deve ser subtraída do potencial

eletrostático[51].

Originalmente, o método de soma de Ewald foi proposto para sistemas cristalinos, para os quais é bastante apropriado, uma vez que nestes existem periodicidade. Para líquidos ou vidros, entretanto, este método, assim como outros métodos que replicam a caixa de simulação, por exemplo, PME [51, 55] (*particle mesh Ewald*) impõe periodicidade, o que não é rigorosamente correto. No entanto, estes métodos têm sido utilizados e têm se mostrado bastante eficientes no tratamento das forças de longo alcance [66-68].

Potencial de interação intramolecular

Em simulações de moléculas, ao contrário de simulação de sistemas atômicos como argônio ou sais monoatômicos, é necessário incluir na simulação graus de liberdade internos, ou seja, estiramento de ligação, dobramento de ângulo e torção de ângulos diedros. Normalmente, um potencial de interação harmônico tem sido utilizado para tratar as interações de estiramento de ligação e dobramento de ângulo, dado por [51]:

$$U^l = \sum_{lig} \frac{1}{2} k_r (r - r_{eq})^2 \quad (2.13)$$

$$U^a = \sum_{ang} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (2.14)$$

onde k_r é a constante de força do estiramento de ligação, r é a distância entre dois átomos que definem uma ligação, r_{eq} é a distância de equilíbrio da ligação, k_θ é a constante de força do ângulo entre as ligações, θ é o ângulo definido entre duas ligações e θ_{eq} é o ângulo de equilíbrio deste ângulo.

A energia de torção de ângulo diedro é descrita por funções periódicas [51, 55, 69], pois ângulos entre 0° e 360° são acessíveis em muitos casos. Uma das funções usadas para tratar esta torção é:

$$U^d = \sum_{\text{diedros}} \sum_n \frac{1}{2} k_n [1 + \cos(n\psi - \delta)] \quad (2.15)$$

onde n é a periodicidade do ângulo, δ é a fase e k_n é a constante de força.

Em muitos casos, o potencial de interação de estiramento de ligação é omitido, principalmente se a dinâmica que se deseja observar é muito mais lenta que a dinâmica de estiramento da ligação C – H, por exemplo. Neste caso, como esta dinâmica é muito rápida, é necessário utilizar na simulação intervalo de tempo compatível, ou seja, pequeno. Portanto, para economizar tempo real de simulação, é possível manter fixas as ligações entre os átomos por algoritmos específicos, por exemplo, utilizando os algoritmos RATTLE [51] ou SHAKE [51].

2.3. Propriedades Estruturais e Dinâmicas

2.3.1. Propriedades Estruturais

Do ponto de vista microscópico, a estrutura de um líquido é caracterizada predominantemente pela função de distribuição radial de pares, $g(r)$ [51, 55, 56]. Por meio desta função é possível representar a probabilidade, normalizada pela densidade *bulk*, de se encontrar uma partícula i qualquer distante de uma segunda partícula j . Para um sistema monoatômico, por exemplo, argônio líquido, a $g(r)$ é dada por [41, 55, 56]:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (2.15)$$

onde V é o volume, δ é a função delta de Dirac e $\langle \dots \rangle$ representa uma média sobre as configurações geradas pela simulação. Para distâncias muito grandes, $g(r)$ tende à densidade do líquido, mas após a normalização, irá tender a um valor unitário, uma vez que o fator de normalização leva em consideração a densidade do sistema. Para sistemas mais complexos como sais fundidos, por exemplo, KCl [70], uma melhor descrição da estrutura microscópica pode ser obtida pelas funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, como mostra a Figura 2.5. Pela Figura 2.5, é fácil notar que em KCl fundido há ordenamento de carga, ou seja, entre dois cátions existe em média um ânion. O mesmo argumento vale para os ânions.

Figura 2.5. Funções de distribuição radial de pares calculadas para o KCl fundido a 1030 K [70].

A função de distribuição radial pode ser obtida a partir de dados experimentais, por exemplo, pela transformada de Fourier do fator de estrutura estático

$(S(k))$, o qual é obtido pela espectroscopia de espalhamento de nêutrons. A transformação do $S_{\alpha\beta}(k)$ que é a correlação aos pares das partículas α e β em $g_{\alpha\beta}(r)$, espaço real, é [53, 56]:

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^\infty (S_{\alpha\beta}(k) - 1) \frac{\sin(kr)}{kr} k^2 dk, \quad (2.16)$$

onde ρ_0 é o número de átomos por volume e k é o módulo do vetor de onda no espaço recíproco.

O fator de estrutura estático é a correlação de densidades no espaço recíproco, que é escrito por [51, 56]:

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle \rho_k \rho_{-k} \rangle, \quad (2.17)$$

em que ρ_k é [51, 56]:

$$\rho_k = \sum_{i=1}^N \exp(-ik \cdot \mathbf{r}_i). \quad (2.18)$$

Portanto, pode-se escrever $S(k)$ como [51, 56]:

$$S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j \exp(-ik(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right\rangle. \quad (2.18)$$

Para efeito de ilustração, na Figura 2.6 está apresentado o fator de estrutura estático, $S(k)$, calculado para o KCl a 1030 K [70]. Interessante neste caso é que cátions e ânions apresentam correlações idênticas, devido aos seus tamanhos comparáveis e ao ordenamento de carga. Usualmente, o fator de estrutura estático é calculado diretamente pela equação 2.18, não sendo, portanto, calculado pela transformada de Fourier de $g(r)$.

Figura 2.6. Fator de estrutura estático parcial calculado para o KCl a 1030 K [70].

Foi mostrado pela equação 2.16 que $S(k)$ é a transformada de Fourier da função de distribuição radial, podendo-se dizer que k e r são conjugados, ou seja, valores pequenos de k corresponde a valores grandes de r e *vice-versa*. Pela Figura 2.7, que ilustra esquematicamente esta relação entre k e r , é possível perceber que em k pequeno vão aparecer correlações de densidade de estruturas grandes (r grande), como a mostrado no quadro A. Por outro lado, o quadro C mostra uma estrutura menor (r pequeno) que pode originar as correlações em k grande em $S(k)$ ou r pequeno em $g(r)$.

Figura 2.7. Representação esquemática de diferentes domínios em função de k e r .

Analisando as Figuras 2.5 e 2.6, pode-se perceber que $g(r)$ e $S(k)$ são complementares para a caracterização estrutural, pois a estrutura local, caracterizada em r pequeno, é mais bem definida na $g(r)$ do que em $S(k)$, pois este não apresenta picos bem definidos em k grande, $k > 3$. Por outro lado, a estrutura em ordem intermediária, caracterizada em k pequeno, é mais facilmente observada pelo $S(k)$, uma vez que a $g(r)$ apresenta picos menos definidos na região de r grande.

2.3.2. Propriedades Dinâmicas

Funções de correlação no tempo

Uma propriedade dinâmica qualquer, $A(t)$, de um sistema constituído de N partículas é uma função de suas coordenadas $\mathbf{r}_i$ e momentum $\mathbf{p}_i$ [53, 56]:

$$A(t) \equiv A[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)]. \quad (2.20)$$

Pela Mecânica Estatística Clássica, uma função de correlação no tempo de uma propriedade qualquer dependente do tempo, $A(t)$, é [51, 53, 56]:

$$C_A(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N A_i(t) \cdot A_i(0) \right\rangle. \quad (2.21)$$

A função $C_A(t)$ descreve, de forma média, como a propriedade dinâmica A em um tempo t está correlacionada com o seu valor num instante inicial arbitrário.

Do ponto de vista experimental, propriedades de interesse são obtidas como um espectro no domínio de frequência ou no espaço recíproco. Portanto, para se comparar as propriedades calculadas em simulação com obtidas experimentalmente é preciso aplicar

a transformada de Fourier no tempo ou espaço. Um espectro vibracional, por exemplo, é dado no domínio de frequências e este pode ser obtido a partir de dados da simulação ao se aplicar a transformada de Fourier na função de autocorrelação de velocidades [71, 72]. A transformada de Fourier no tempo de uma função de correlação no tempo é o espectro ou densidade de estados, $C_A(\omega)$ [51, 53, 56]:

$$C_A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_A(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.22)$$

Coeficiente de difusão

Difusão é o processo pelo qual partículas movem-se segundo um gradiente de concentração. Macroscopicamente, este processo é descrito pela Lei de Fick, a qual nos mostra que o fluxo da espécie em difusão é proporcional ao negativo do gradiente de concentração daquela espécie [51]:

$$\mathbf{j} = -D \nabla c, \quad (2.23)$$

onde $\mathbf{j}$ é o fluxo das partículas, c é a concentração e D é o coeficiente de difusão. A forma mais simples da difusão é o caso onde as moléculas que estão se difundindo são da mesma espécie, tendo então a difusão de partícula única.

Em simulação computacional, o coeficiente de difusão de partícula única, ou simplesmente coeficiente de difusão, sendo calculado por [51, 53-56]:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt. \quad (2.24)$$

Esta equação é um caso particular de um conjunto de relações que são conhecidas como integrais de Green-Kubo, que têm a característica de relacionar uma propriedade de

transporte com uma função de correlação de uma variável temporal adequada [51, 53, 56]. Alternativamente, o coeficiente de difusão pode ser calculado pelo deslocamento quadrático médio (*mean square displacement*) quando este apresenta um comportamento linear [51, 53-56]:

$$2tD = \frac{1}{3} \left\langle \left| \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad (2.25)$$

onde $\mathbf{r}_i$ é o vetor posição da molécula. Esta relação foi demonstrada pioneiramente por Einstein e, por esta razão, recebe o nome de relação de Einstein. A demonstração para esta relação pode ser encontrada em bibliografias dedicada a simulação computacional [55] ou de Mecânica Estatística [53].

Condutividade iônica

Assim como o coeficiente de difusão, a condutividade iônica é uma propriedade de transporte, porém coletiva, e pode ser calculada por uma integral de Green-Kubo. Neste caso, pode ser calculada pela integral função de correlação coletiva de corrente de carga [56]:

$$\kappa = \frac{e^2}{Vk_B T} \int_0^\infty \left\langle \sum_i q_i \mathbf{v}_i(t) \sum_j q_j \mathbf{v}_j(0) \right\rangle dt \quad (2.26)$$

onde e é a carga do elétron, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, q é a carga do íon e $\mathbf{v}$ é a velocidade do centro de massa deste íon. Por se tratar de uma propriedade coletiva, é importante lembrar que o seu cálculo é bastante demorado, característica de propriedades coletivas, pois envolve correlações entre todas as partículas, além da correlação no tempo.

De forma análoga ao coeficiente de difusão, a condutividade iônica pode ser

calculada pela relação de Einstein, ou seja, pelo deslocamento quadrático médio coletivo no limite de tempo muito longo [38]:

$$2t\kappa = \frac{e^2}{3Vk_B T} \sum_{i,j}^N z_i z_j \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)] \rangle, \quad (2.27)$$

onde z_α é a carga dos íons.

Desprezando-se qualquer efeito de correlação entre os íons, é possível calcular a condutividade Nernst-Einsten a partir do coeficiente de difusão de partícula única [56]:

$$\kappa^{\text{NE}} = \frac{e^2}{k_B T} \left(q_-^2 \rho_- D_- + q_+^2 \rho_+ D_+ \right) \quad (2.28)$$

onde ρ_α é a densidade de número da espécie α . Uma característica importante da estimativa da condutividade por esta forma é que ela despreza as correlações entre os íons e com isto seu valor é normalmente superestimado. Em nosso estudo de dinâmica molecular de NaClO_3 fundido a 560 K, isto ficou bem evidente, pois κ^{NE} foi sempre maior que κ calculada pela função de correlação de corrente de carga [71].

2.3.3. Funções de correlação no espaço e no tempo

A descrição da evolução no tempo de uma correlação no espaço requer a introdução de uma generalização dependente do tempo da correlação de densidade, vista na seção 2.3.1. A versão dependente do tempo da densidade é [53, 56]:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)], \quad (2.29)$$

onde ρ é a densidade microscópica dependente do tempo e do espaço e δ é a função delta de Dirac. Correlações da flutuação da densidade no espaço e no tempo fornecem as funções

de distribuição no espaço e no tempo, chamada de função de van Hove, sendo escrita por [53, 56]:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(0)] d\mathbf{r}' \right\rangle. \quad (2.30)$$

A função de van Hove pode ser reescrita por dois termos, um termo chamado *self* ou de partícula única, $G_s(\mathbf{r}, t)$, para $i = j$ e um termo distinto, $G_d(\mathbf{r}, t)$, para $i \neq j$, como [53, 56]:

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t), \quad (2.31)$$

onde

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \quad (2.32)$$

$$G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle. \quad (2.33)$$

A função de espalhamento intermediário, $F(\mathbf{k}, t)$, pode ser obtida pela transformada de Fourier de $G(\mathbf{r}, t)$, sendo possível ainda, reescrever $F(\mathbf{k}, t)$ por um termo de partícula única e o termo distinto, assim como as funções de van Hove. A relação entre $G(\mathbf{r}, t)$ e $F(\mathbf{k}, t)$ é dada por [53, 56]:

$$F(\mathbf{k}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.33)$$

O nome função de espalhamento intermediária é facilmente entendido ao se escrever o fator de estrutura dinâmico, $S(\mathbf{k}, \omega)$, como a transformada de Fourier de $F(\mathbf{k}, t)$: Assim como $S(k)$, $F(\mathbf{k}, t)$ é calculado em simulação MD por uma “versão dinâmica” da equação 2.18

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{k}, t) \exp(-i\omega t) dt . \quad (2.33)$$

O fator de estrutura dinâmico, $S(\mathbf{k}, \omega)$, pode ser obtido por espectroscopia de espalhamento de nêutrons e mede estrutura e dinâmica das moléculas em fase condensada. Para uma leitura apropriada sobre os fundamentos da espectroscopia de espalhamento de nêutrons, podem ser citadas as seguintes referências [53, 56, 73-75].

3. Detalhes Computacionais

3.1. Modelos

Nas cadeias do poli(oxietileno), PEO, bem como nas moléculas do 1,2-dimetoxi-etano, DME, todas as distâncias de ligação foram mantidas fixas utilizando o algoritmo RATTLE [51]: 1,54 Å para a ligação C – C e 1,43 Å para a ligação C – O. Para o ânion perclorato, a distância da ligação Cl – O foi mantida em 1,42 Å. A geometria tetraédrica do ânion perclorato foi mantida rígida utilizando-se também o algoritmo RATTLE com vínculos cônicos [76] implementados em nossos programas.

Os dobramentos de ângulos de valência do DME e do PEO foram descritos por termos harmônicos:

$$U^a = \sum_{\text{angulo}} k_{\theta} (\theta - \theta_{eq})^2, \quad (3.1)$$

onde k_{θ} é a constante de força angular e θ_{eq} é o ângulo de equilíbrio do potencial angular.

Os movimentos de torção da cadeia polimérica e dos ângulos diedros do DME, dados pelo ângulo diedro ψ , foram descrito por:

$$U^d = \sum_{\text{diedros}} \sum_{n=1}^3 k_{\psi,n} [1 + \cos(n\psi - \delta_n)] \quad (3.2)$$

onde $k_{\psi,n}$ é a constante de força diedral e n e δ são parâmetros do potencial diedral.

Os parâmetros destes potenciais são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Parâmetros para as interações intramoleculares, potencial angular^a e diedral^b.

	$k_{\theta} (10^{-20} \text{ J rad}^{-2})$	$\theta_{eq} \text{ (grau)}$
CCO	119,503	109,43
COC	103,523	112,00
OCC	119,503	109,43

	$k_{n,\psi} (10^{-20} \text{ J})$	n	$\delta \text{ (grau)}$
CCOC*	0,0000	1	0
CCOC*	-0,4149	2	180
CCOC*	0,8422	3	0
OCCO	0,0000	1	0
OCCO	-0,8775	2	180
OCCO	0,8958	3	0

^a Referência [77]. ^b Parâmetros ajustados para que fosse obtida a distribuição relativa dos ângulos diedros do DME [78]. * O diedro COCC tem o mesmo campo de forças do diedro CCOC.

Os parâmetros do potencial diedral foram ajustados para que a distribuição populacional dos ângulos diedros CCOC e OCCO estivesse de acordo com a obtida em simulações de Monte Carlo já realizadas para o DME [78]. A razão para se fazer estes ajustes é que nossos programas não possuem implementados os potenciais diedrais utilizados em simulações prévias de DME e PEO [77-79]. Parâmetros do potencial AMBER para estes diedros também foram testados, porém resultaram em população *gauche* do diedro OCCO superestimada.

Os átomos pertencentes à mesma cadeia polimérica, porém separados por mais de três ligações, assim como aqueles pertencentes a cadeias diferentes, foram permitidos interagir segundo o modelo de Buckingham:

$$U_{inter} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + B_{ij} \exp(-\alpha_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (3.3)$$

onde e é a carga do elétron, ϵ_0 é permissividade do vácuo, q_i e q_j são as cargas dos átomos i e j , r_{ij} é a distância entre os pares, C_{ij} é o coeficiente de van der Waals, α_{ij} e B_{ij} são parâmetros ajustáveis do termo repulsivo. Os parâmetros do potencial de interação de pares, juntamente com as cargas atômicas parciais, estão apresentados na Tabela 3.2. Regras de combinação foram utilizadas para se obter os parâmetros de interação dos termos cruzados, ou seja, $\alpha_{ij} = \frac{1}{2}(\alpha_{ii} + \alpha_{jj})$, $B_{ij} = (B_{ii}B_{jj})^{1/2}$ e $C_{ij} = (C_{ii}C_{jj})^{1/2}$.

Tabela 3.2. Parâmetros do potencial de interação de pares (equação 3.3) utilizados nas simulações dos sistemas DME, DME-LiClO₄, PEO e PEO-LiClO₄.

	α	B	C	q (elétrons)	
	(Å ⁻¹)	(10 ⁻²⁰ J)	(10 ⁻²⁰ J Å ⁶)	DME	PEO
CH ₃ ^b	3,985	217211,900	542,470	0,174 ^a	0,000 ^d
CH ₂ ^b	3,979	743750,700	950,400	0,174	0,174 ^d
O ^b	4,977	620650,300	141,760	-0,348	-0,348 ^d
Li ^c	7,277	30700,000	0,000	1,000	1,000
Cl	3,031	542910,900	1088,100	1,536	1,536
O _{sal}	3,507	550970,100	191,900	-0,589	-0,589

^a Para que o DME tivesse carga total zero, o grupo CH₃ teve carga parcial 0,174, diferentemente do PEO. ^b ref. [79], ^c ref. [35,58], ^d ref. [40,41]

Utilizamos um modelo em que os grupos CH₂ e CH₃ foram tratados como partículas únicas, ou seja, um modelo de átomos unidos (UA). Este modelo tem sido empregado em várias simulações de alcanos de baixo peso molecular [44], simulações de polietileno [45] e inclusive em simulações de PEO puro [80] e PEO-NaI [40-41]. Os parâmetros do modelo UA utilizados em nossas simulações foram propostos por Goddard III e colaboradores [59], sendo que estes também foram utilizados nas simulações de PEO-NaI do grupo do Prof. de Leeuw [40,41]. É importante destacar que o modelo original de

átomos unidos é do tipo Lennard-Jones (LJ), portanto, os parâmetros mostrados na Tabela 3.3 foram obtidos do ajuste de curvas do modelo descrito na equação 3.3 às curvas LJ. As cargas parciais dos átomos que constituem o DME ou PEO também foram as mesmas utilizadas nas simulações do PEO-NaI [40,41].

O parâmetro da interação Li-Li foi o mesmo utilizado nas simulações de PEO-LiI e PEO-LiBF₄ realizadas por Smith e colaboradores [35,80]. Por outro lado, os parâmetros do termo repulsivo do ânion perclorato tiveram que ser ajustados para fornecer distâncias entre Li⁺ e oxigênio do perclorato *ca.* 2,0 Å, e entre Li⁺ e Cl do perclorato *ca.* 3,3 Å. A distância Li – O_{sal} está de acordo com a distância encontrada em dados de difração de raios X de diglima (dímero do DME) com LiClO₄ [81]. Os parâmetros dos átomos de oxigênio e de cloro utilizados em simulações de KClO₄ sólido [82,83] forneciam distâncias de 1,43 e 2,88 Å para as distâncias Li – O_{sal} e Li – Cl, respectivamente, portanto menores que as distâncias experimentais [82].

As cargas atômicas parciais do ânion ClO₄⁻ foram calculadas por nós, a saber, cargas CHELPG [84] obtidas de cálculo de Química Quântica ao nível MP2 usando o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ [85] do ânion isolado, Tabela 3.3. A estrutura do ânion perclorato foi a mesma utilizada nas simulações de KClO₄ em fase cristalina [82,83], ou seja, geometria tetraédrica, cujas distâncias de ligação Cl – O foram 1,42 Å.

3.2. Configurações iniciais.

A configuração inicial do 1,2-dimetoxi-etano, CH₃OCH₂CH₂OCH₃ (DME), foi obtida a partir de uma estrutura do DME construída em um programa de visualização de moléculas, a qual foi submetida à otimização de geometria ao nível semi-empírico, utilizando o método AM1 [86]. A estrutura otimizada foi aquela em que os três ângulos

diedros se apresentaram na posição *trans*, ou seja, uma conformação *ttt*. A partir desta estrutura otimizada, os átomos de hidrogênio foram removidos, pois nas simulações estes não foram considerados. Outras 299 estruturas idênticas à primeira, ou seja, sem os átomos de hidrogênio, foram inseridas manualmente em uma caixa cúbica de lado 40.0 Å. Gradualmente, as dimensões da caixa foram ajustadas até que fosse obtida a densidade experimental, 0,862 g/cm³ [87]. Depois deste passo de ajuste, foi dado início à fase de equilíbrio do sistema a 300 K durante 200 ps. A fase de produção de dados foi de 500 ps. A primeira configuração do sistema DME-LiClO₄ contendo 140 íons foi obtida ao se retirar 30 moléculas de DME e se incluir 70 pares iônicos distribuídos em uma rede bcc de lado 40.0 Å. Os átomos que estivessem sobrepostos foram rearranjados manualmente. A partir desta configuração, a densidade foi ajustada para 0,915 g/cm³, isto é, ajustando-se o lado da caixa para 38,2 Å. O sistema foi equilibrado a 300 K durante 200 ps. A fase de produção dos dados foi de 500 ps.

A primeira configuração do sistema PEO puro foi obtida de forma análoga à obtenção da primeira configuração do DME puro, ou seja, uma cadeia do poli(oxietileno) contendo 25 unidades monoméricas (OCH₂CH₂) e dois grupos terminais (CH₃CH₂ e CH₃CH₂O), CH₃CH₂O(CH₂CH₂O)₂₅CH₂CH₃, foi construída de forma que esta pudesse caber em uma caixa cúbica de lado igual a 50 Å. Outras 31 cadeias idênticas à primeira foram inseridas manualmente na caixa e, então, foi dado início à equilíbrio do sistema. Numa primeira etapa, as dimensões da caixa foram gradualmente ajustadas para 38,2 Å, obtendo-se a densidade de 1,12 g/cm³, portanto muito próxima da densidade experimental à 100 °C de uma amostra de Carbowax 6000 (Union Carbide Chemicals), 1,06 g/cm³ [88]. Simulações prévias de PEO puro cujas cadeias não eram homogêneas, com peso molecular médio igual 500, resultaram densidade 1,01 g/cm³ a 363 K [43]. Depois do ajuste da

densidade, o sistema foi equilibrado por 1 ns a 1000 K, 1 ns a 500 K e, por fim, 1 ns a 363 K. A fase de produção de dados foi de 2 ns a 363 K.

Do ponto de vista experimental, a maioria dos polímeros sintéticos não é uniforme apresentando cadeias cujo tamanho é dado por uma distribuição gaussiana. Ao contrário, em nossas simulações foram utilizadas cadeias de polímero uniforme, a saber, cadeias com massa molar $1175,45 \text{ g mol}^{-1}$. Polímeros uniformes em simulações de dinâmica molecular tem sido utilizado em simulações anteriores de eletrólitos poliméricos [40-42].

A primeira configuração do sistema $\text{P(EO)}_{7,8}\text{-LiClO}_4$ (30 cadeias do PEO + 100 LiClO_4 , fornecendo a proporção de 7,8 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ para cada par iônico) foi obtida ao serem retiradas duas cadeias de PEO e inserindo-se 100 pares iônicos dispostos em uma célula bcc de $38.2 \text{ \AA}$ (densidade $1,37 \text{ g/cm}^3$). Esta densidade é consistente com a variação do volume molar do PEO quando da adição de LiClO_4 na formação do $\text{P(EO)}_{7,5}\text{-LiClO}_4$ [25]. Para este sistema, Bloise e colaboradores [18] utilizaram densidade $1,30 \text{ g/cm}^3$ no cálculo da condutividade via relação de Nernst-Einstein utilizando dados de ressonância magnética nuclear de ^7Li (estes autores reportam que a densidade experimental do $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$ é $1,30 \text{ g/cm}^3$). Átomos que estivessem sobrepostos foram manualmente arranjados. As configurações do sistema $\text{P(EO)}_{15,6}\text{-LiClO}_4$ e $\text{P(EO)}_{31,2}\text{-LiClO}_4$ foram geradas retirando-se aleatoriamente 50 e 75 LiClO_4 , respectivamente, de uma configuração qualquer do sistema $\text{P(EO)}_{7,8}\text{-LiClO}_4$. Daqui por diante, estes sistemas serão denominados, em ordem decrescente de concentração de sal, $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$, $\text{P(EO)}_{16}\text{-LiClO}_4$ e $\text{P(EO)}_{31}\text{-LiClO}_4$. A densidade dos dois sistemas menos concentrados foi, em ordem decrescente de concentração, $1,21$ e $1,16 \text{ g/cm}^3$. Para cada um destes sistemas e para cada uma das temperaturas, foram feitas equilibrações de 2 ns. Em uma dada concentração de sal, a

densidade foi considerada a mesma independentemente da temperatura. A Tabela 3.3 mostra as densidades utilizadas.

Tabela 3.3. Densidades utilizadas nas simulações do eletrólito polimérico PEO-LiClO₄.

Sistema	Densidade (g/cm ³)	
	373 K	500 K
P(EO) ₈ -LiClO ₄	1,37	1,37
P(EO) ₁₆ -LiClO ₄	1,21	1,21
P(EO) ₃₁ -LiClO ₄	1,15	1,15

3.3. Detalhes das simulações.

Todas as simulações foram realizadas mantendo-se fixos o tamanho da caixa e o número de partículas dos sistemas. A temperatura foi controlada utilizando-se o termostato de Berendsen [64] com uma constante de acoplamento do sistema com o banho térmico, tipicamente, de 1,0 ps. O intervalo de tempo utilizado para a integração das equações de movimento foi de 1,0 fs em todas as simulações. O algoritmo *velocity-verlet* foi utilizado para a integração das equações de movimento [51]. O método da soma de Ewald foi utilizado para considerar a natureza de longas distâncias das interações de Coulomb [51].

4. Resultados e Discussão.

A apresentação e discussão dos resultados obtidos neste trabalho serão divididas em duas partes. Na primeira, serão discutidos os aspectos estruturais dos sistemas DME, DME-LiClO₄, PEO puro e PEO-LiClO₄, bem como os efeitos da concentração do sal e da temperatura sobre o sistema PEO-LiClO₄. Na segunda parte, serão discutidos resultados de propriedades dinâmicas de PEO-LiClO₄, comparando com o PEO puro.

4.1. Propriedades Estruturais.

4.1.1. DME e DME-LiClO₄.

Para economizar tempo de simulação, utilizamos os sistemas DME e DME-LiClO₄ como sistemas modelos, ou seja, servirão como testes para se avaliar a estrutura gerada pelos campos de forças que serão utilizados nas simulações do PEO puro e PEO-LiClO₄. Esta estratégia foi utilizada com sucesso no início das simulações de outro eletrólito polimérico, PEO-LiI [32-34]. No vácuo, a estrutura em que os três ângulos diedros do DME estão na conformação *trans* é a de menor energia, segundo resultados de cálculo *ab initio* [85]. Também no vácuo, a conformação *tgt*, *trans-gauche-trans*, possui 0,14 kcal mol⁻¹ de energia a mais que a conformação *ttt*. Portanto, em fase gasosa, a população de conformações *gauche* do diedro OCCO do DME é pouco favorecida, embora haja uma pequena barreira de energia da torção do diedro OCCO. Cálculos *ab initio* [89] mostram que o momento de dipolo das conformações *ttt* e *tgt* é zero e 1,50 D, respectivamente, enquanto o momento de dipolo experimental do DME a temperatura ambiente é 1,71 D [78, 87]. Desta forma, em fase líquida, a conformação *tgt* no DME é majoritária devido a

interações polares que ocorrem na fase líquida, estabilizando esta conformação. Este efeito é conhecido como efeito *gauche*.

A estrutura do DME gerada pelo campo de força utilizado foi estudada pelas funções de distribuição radial de pares, $g_{\alpha\beta}(r)$, calculadas para o DME a 300 K e apresentadas na Figura 4.1.

Figura 4.1. Funções de distribuição para os pares C – C, C – O e O – O do DME a 300 K.

Podemos observar na $g_{co}(r)$ a presença de um ombro entre 3 e 4 Å, o qual também foi encontrado por Smith e colaboradores [89] nas simulações em que os átomos de hidrogênio eram explícitos. Mesmo não considerando explicitamente os átomos de hidrogênio em nossas simulações, podemos perceber que o potencial utilizado é bastante adequado. Além disso, podemos observar que as $g_{oo}(r)$ e $g_{cc}(r)$ não apresentam ombro e a posição dos máximos de ocorrência estão por volta de 4,5 e 4,1 Å, respectivamente. Novamente, nossos resultados concordam com os obtidos por Smith e colaboradores [89]

que também reportam a presença destes dois picos em 4,6 e 4,2 Å. A comparação direta dos resultados calculados com o modelo utilizado por nós com os obtidos por Smith e colaboradores [89] é válida, tendo-se em vista que estes autores já testaram extensivamente o modelo por eles proposto.

Como foi mencionado na seção anterior, os parâmetros do potencial diedral foram ajustados para se obter as populações dos diedros COCC e OCCO, de acordo com dados de simulações de Monte Carlo [78], que mostram que a distribuição populacional dos diedros COCC para o DME é predominantemente *trans*, cerca de 80 %. Ajustando os parâmetros relativos a este ângulo diedro foram obtidas 78 % de conformações *trans* do diedro COCC, como pode ser constatado na Tabela 4.1. No caso da população de diedros OCCO, foram escolhidos parâmetros que fossem capazes de fornecer cerca de 80 % de confôrmeros *gauche*, Tabela 4.1. Desta forma, é possível concluir que grande parte das moléculas de DME apresentam-se na conformação *tgt*. De fato, dados de simulações prévias [55], assim como dados experimentais [87], também sugerem a conformação *tgt* como a predominante na fase líquida, conforme mencionado anteriormente.

Tabela 4.1. Populações dos ângulos diedros do DME a 300 K.

	<i>trans</i> (%)	<i>gauche</i> (%)
COCC	78,0 (85)	22,0
OCCO	15,2 (16)	84,8

Entre parênteses estão os correspondentes valores obtidos por Bressani e colaboradores [78].

Alguns solventes apróticos como acetonitrila, dimetilsulfóxido e éteres possuem a capacidade de solvatar cátions, sendo os mais estudados uma classe de éteres cíclicos conhecidos como éteres coroa. Os éteres acíclicos também são bastante estudados, por exemplo, poliéteres análogos do DME [30, 31, 90], por causa da similaridade com o

sistema PEO que tem potencial aplicações tecnológicas. Os éteres solvatam os cátions através de interações eletrostáticas que ocorrem entre o oxigênio do éter, que possui alta densidade eletrônica, e o cátion. No caso das simulações do DME-LiClO₄, as distâncias características destas interações podem ser obtidas pela $g(r)$ Li – O_{DME}, que está mostrada na Figura 4.2, juntamente com as $g(r)$'s Li – O_{sal} e Li – Cl.

Figura 4.2. Funções de distribuição radial para os pares Li – O_{DME}, Li – O_{sal} e Li – Cl calculadas do sistema DME-LiClO₄ a 300 K.

A distância característica das interações Li – O_{DME} observada na $g(r)$ é 1,95 Å, cujo número de primeiros vizinhos é 2, ou seja, existe em média 2 átomos de oxigênio do DME solvatando um cátion Li⁺. Recentemente, Henderson e colaboradores [81] determinaram por difração de raio-X a estrutura de dois cristais, o primeiro, formado por perclorato de lítio e DME e, o segundo, formado por perclorato de lítio e o dímero do DME, diglima. Neste trabalho, os autores mostraram que a distância típica Li – O (oxigênio do éter) encontrada foi por volta de 2 Å. Cálculos *ab initio* [90] realizados para estes dois sistemas

também mostram que *ca.* 2 Å é a distância característica para a interação Li – O (oxigênio do éter) na estrutura de menor energia.

As interações entre os cátions e os ânions podem ser avaliadas pelas $g(r)$'s Li – O_{sal} e Li – Cl, Figura 4.2, as quais mostram que em 2,03 e em 3,35 Å estão os seus respectivos picos de máxima ocorrência. Estas distâncias características indicam um arranjo quase linear entre Li⁺.....O-Cl, lembrando que a distância da ligação Cl – O no ânion perclorato é 1,42 Å, e, portanto, uma interação monodentada entre cátions e ânions. Integrando-se a $g(r)$ Li – O_{sal} até 3,0 Å e a $g(r)$ Li – Cl até 4,5 Å obtém-se números de vizinhos iguais a 2 para as duas $g(r)$'s, ou seja, cada cátion tem 2 ânions vizinhos, em que um oxigênio de cada ânion interage com o cátion. Utilizando mais uma vez os dados de difração de raios X [81] e cálculos *ab initio* [90] já mencionados, que propõem a distância de 2,0 Å para as interações Li – O_{sal}, é possível notar que, novamente, nossas simulações concordam com estes resultados. Além disso, justifica a modificação do termo repulsivo dos parâmetros do ânion ClO₄⁻, tendo em vista que os parâmetros dos átomos de oxigênio usados em simulações de KClO₄ sólido [82,83] forneciam distâncias Li – O_{sal} iguais a 1,43 Å. Por outro lado, a distância Li – Cl, que em nossas simulações é 3,35 Å, não concorda com os dados obtidos por Henderson e colaboradores [81], que propõem a distância entre cátion e ânion de 2,80 Å, possibilitando uma interação bidentada entre o cátion e o ânion, ou seja, dois oxigênios do ânion interagem com um cátion. Vale ressaltar que a concentração de LiClO₄ dos sistemas estudados por Henderson e colaboradores [81] e Anwar e colaboradores [90] são mais elevadas que as utilizadas em nossas simulações, sendo 4 e 3 oxigênios do éter por LiClO₄, respectivamente. Assim, em função de existir menos átomos de oxigênio do éter para interagir com o cátion, a interação bidentada pode ser favorecida para completar a coordenação do Li⁺, contrastando com a interação monodentada

evidenciada pelos resultados das nossas simulações. Com isso, podemos concluir que o número de coordenação do cátion no sistema DME-LiClO₄ é 4.0.

Diante das evidências colocadas acima, nossas simulações reproduzem adequadamente as interações locais entre os cátions e os oxigênios do éter, sugerindo que a transferibilidade do modelo para o sistema PEO-LiClO₄ é razoável.

4.1.2. PEO puro e PEO-LiClO₄.

Nesta seção serão apresentados as propriedades estruturais para os sistemas PEO puro a 363 K e P(EO)_x-LiClO₄ em três concentrações de sal ($x = 8, 16$ e 31) às temperaturas de 373 e 500 K. Inicialmente, será dada atenção considerável ao fator de estrutura estático, tanto do PEO puro quanto do P(EO)₈-LiClO₄. Logo em seguida, serão apresentadas e discutidas as funções de distribuição radial de pares, as populações de ângulos diedros e raio de giração para cada um dos sistemas.

Fator de estrutura estático.

Do ponto de vista experimental, quando um polímero é sintetizado, a primeira questão que surge é qual o tamanho da cadeia. Tomando como exemplo o polietileno com 10^6 meros totalmente esticados (estrutura em ziguezague), produziria uma cadeia com o tamanho de cerca de 0,2 mm [73]. Na realidade, este tipo de estrutura é pouco provável, pois a cadeia polimérica pode se enovelar. Caracterizar estas estruturas enoveladas tem sido alvo de grande interesse nos estudos de polímeros, principalmente de polímeros com potenciais aplicações tecnológicas, como o PEO. Sem dúvidas, uma das técnicas mais poderosas para se estudar a estrutura de polímeros em fase não-cristalina é a técnica de

espalhamento de nêutrons. A partir desta técnica, é possível obter parâmetros estruturais, por exemplo, o fator de estrutura estático, $S(k)$.

Nas simulações, o $S(k)$ total é calculado pelo somatório dos $S(k)$'s parciais devidamente ponderadas pelas constantes de comprimento de espalhamento dos átomos conforme a equação 4.1 [51, 56].

$$S_{total}(k) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(k), \quad (4.1)$$

onde α e β são as espécies do sistema, x é a fração molar de cada espécie no sistema, b é o comprimento de espalhamento das espécies ($b_C = 6,646$, $b_O = 5,803$, $b_D = 6,671$ e $b_H = -3.741$ fm) e $S_{\alpha\beta}(k)$ é o fator de estrutura parcial que é calculado por:

$$S_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}}} \left\langle \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle, \quad (4.2)$$

onde $\mathbf{r}_i$ é a coordenada do átomo i , N é o número de partículas das espécies e $\mathbf{k}$ é o vetor de onda.

Do ponto de vista experimental, a partir de dados de espalhamento de nêutrons, $S(k)$, pode-se obter a função de distribuição radial total, $G(r)$, por uma transformada de Fourier em $S(k)$. As funções de distribuição radial de pares parciais experimentais ($g_{\alpha\beta}(r)$) são obtidas pelo ajuste de curvas gaussianas à $G(r)$, onde erros podem ser gerados devido a imprecisões d ajuste à $G(r)$ total. Por meio de simulações computacionais, como neste trabalho, o fator de estrutura pode ser estudado em detalhe por meio dos $S(k)$'s parciais.

Antes do $S(k)$ total do PEO puro ser calculado, as configurações geradas pelas simulações tiveram que passar por uma etapa de adição dos átomos de H. Neste processo, foi utilizado um programa de visualização de moléculas capaz de adicionar átomos de hidrogênio aos átomos de carbono com distância C – H igual a 1,10 Å, com o ângulo HCH

igual a $109,5^\circ$ e perpendicular ao plano CCO ou OCC, formando, assim, uma geometria tetraédrica local. É importante esclarecer que o fator de estrutura estático experimental foi obtido de uma amostra do PEO deuterada ou protonada [25, 91]. Desta forma, no cálculo do fator de estrutura foi utilizado o comprimento de espalhamento do deutério ou hidrogênio. Visando um melhor entendimento da estrutura do PEO, calculamos os fatores de estrutura estáticos total e parciais, Figuras 4.3 e 4.4, a partir das configurações obtidas de nossas simulações.

Figura 4.3. Fatores de estrutura estático experimentais (exp. 1 [91], exp. 2 [25]); e calculados para o PEO puro a 363 K. Painel superior mostra os resultados de PEO deuterado e o inferior de PEO protonado.

É importante notar que há diferenças entre os $S(k)$'s experimentais do PEO deuterado da Ref. [91] ($M_m = 26700 \text{ g mol}^{-1}$) e o da Ref. [25] ($M_m = 53000 \text{ g mol}^{-1}$), em que o pico principal do PEO de cadeias maiores apresenta-se deslocado para vetores de onda menor

que o PEO de cadeias menores. Como pode ser observado na Figura 4.3, o $S(k)$ total calculado concorda razoavelmente com o $S(k)$ experimental do PEO deuterado de peso molecular 26700 [91] (painel superior), bem como com o PEO protonado (painel inferior), apesar do PEO utilizado em nossas simulações ser cerca de 20 vezes menor que estes. No entanto, na região de 3 a 7 $\text{\AA}^{-1}$, o $S(k)$ calculado mostra-se deslocado para k menor. Nesta região, correlações intracadeias dadas por átomos diretamente ligados ou muito próximos são características, correspondendo a correlações da ordem de 1 e 2 $\text{\AA}$ no espaço real. Este deslocamento pode ser atribuído às correlações dos átomos de H, que foram adicionados *a posteriori*. Assim, nesta região, uma análise quantitativa entre o fator de estrutura experimental [91] e o calculado não é possível e nem seria relevante, uma vez que nas simulações os átomos de hidrogênio não foram considerados explicitamente. No entanto, na região do pico principal, 1,62 $\text{\AA}^{-1}$, é observado excelente concordância entre os dados experimental e calculado, sendo possível fazer uma análise quantitativa. Em 1,62 $\text{\AA}^{-1}$ aparece um pico devido à ordem intermediária das cadeias do polímero, característico de correlações inter e intracadeias, dadas por átomos distantes mais de 10 ligações uns dos outros, como será mostrado a seguir na análise dos $S(k)$ parciais.

Procurando esclarecer a origem do pico em 1,62 $\text{\AA}^{-1}$, característico de ordem intermediária, foram calculados os fatores de estrutura estático parciais das correlações entre átomos distantes de no máximo 10 ligações consecutivas e dentro da mesma cadeia, $S_{\text{intra}_{1-10}}(k)$, que mostra a ausência deste pico, Figura 4.4. No $S(k)$ parcial em que foram consideradas somente correlações entre átomos de cadeia diferentes, ou seja, correlações intercadeias, $S_{\text{inter}}(k)$, aparece o pico em 1,62 $\text{\AA}^{-1}$. Nas correlações em que os átomos estão distantes até 20 ligações dentro de uma mesma cadeia, não mostrada na Figura 4.4, aparece novamente pico em 1,62 $\text{\AA}^{-1}$, porém pouco intenso. Portanto, fica evidente que esta é uma região típica das correlações intercadeias e das correlações intracadeias a longas distâncias.

Estratégia análoga foi utilizada nas simulações de Monte Carlo reverso do PPO [92] em que os autores mostram que o pico principal no $S(k)$ ($1,45 \text{ \AA}^{-1}$) surge de correlações intercadeia e intracadeia entre átomos distantes [92].

Figura 4.4. Fator de estrutura estático parcial calculado para diferentes correlações no PEO puro.

Ainda na Figura 4.4, o fator de estrutura estático parcial sem os hidrogênios, $S_{CO}(k)$, aparece o pico em $1,62 \text{ \AA}^{-1}$, mostrando que este é praticamente independente da presença de deutério na estrutura do polímero, a não ser pelo ligeiro aumento da intensidade. Além disso, este pico aparece principalmente devido às correlações entre os átomos de C e O da cadeia do PEO. Na região acima de $2 \text{ \AA}^{-1}$ do $S_{CO}(k)$, praticamente desaparece o pico em *ca.* $3,2 \text{ \AA}^{-1}$ presente no $S(k)$ total. Assim, é possível mostrar que as correlações com os átomos de deutério ocorrem nesta região. A região de k maior que $4,0 \text{ \AA}^{-1}$ correspondente a distâncias menores que $1,5 \text{ \AA}$, sendo da ordem das grandezas das ligações e, portanto, mostrará correlações, basicamente, entre os átomos ligados. Estas informações,

especificamente no caso de simulações cujas distâncias de ligações são fixas, como é o caso, não são relevantes e, portanto, não serão discutidas.

O sistema PEO-LiClO₄ tem sido bastante explorado seja em trabalhos de medidas de condutividade, utilizando parâmetros advindos de ressonância magnética nuclear [11], seja em espectroscopia vibracional, estudando o efeito da formação de par iônico e/ou agregados de sal [3, 30, 31]. Mao e colaboradores [25] publicaram o primeiro trabalho que relata os dados obtidos por espalhamento de nêutrons do sistema P(EO)_{7,5}-LiClO₄, no qual reportaram o fator de estrutura estático. Embora exista um trabalho de simulação de dinâmica molecular de PEO-LiClO₄ [42], este não tenta reproduzir os dados de espalhamento de nêutrons, pois em suas simulações foi utilizado sistemas cuja concentração do sal é muito baixa (P(EO)₂₁₆-LiClO₄ e (PEO)₄₃-LiClO₄) em comparação com a usada no trabalho experimental (P(EO)_{7,5}-LiClO₄) e também, porque os dados de espalhamentos de nêutrons são mais recentes. Portanto, um trabalho de simulação de dinâmica molecular que pudesse utilizar as informações experimentais e, assim, poder estudar com mais detalhes a estrutura deste eletrólito polimérico se torna interessante, pois pode vir a contribuir para a compreensão do mecanismo de transporte dos íons neste tipo de matriz polimérica. Os bons resultados obtidos nas simulações do PEO puro quando comparado com dados experimentais, juntamente com os resultados das simulações do DME-LiClO₄, sugerem que a utilização destes modelos seja razoável para as simulações do sistema P(EO)₈-LiClO₄.

Assim como o realizado para o PEO puro, para que o $S(k)$ total do eletrólito polimérico fosse calculado, átomos de hidrogênio foram adicionados às configurações do P(EO)₈-LiClO₄ *a posteriori*, o qual está apresentado na Figura 4.5, juntamente com o $S(k)$'s do P(EO)₃₁-LiClO₄ e experimental [25], cujo PEO era uma amostra deuterada.

Na Figura 4.5, podemos observar que existe uma concordância razoável entre os $S(k)$'s calculados e o experimental na região de vetor de onda maior que $1 \text{ \AA}^{-1}$ [25]. Por outro lado, na região de vetor de onda menor que $1 \text{ \AA}^{-1}$, não há concordância entre os dados, pois aparece um pré-pico intenso que é característico de um sistema com ordem estendida, que persiste mesmo no sistema menos concentrado, $\text{P(EO)}_{31}\text{-LiClO}_4$. Na região de $k > 1 \text{ \AA}^{-1}$, o pico em $1,63 \text{ \AA}^{-1}$ apresenta-se um pouco deslocado em relação ao pico principal do $S(k)$ experimental ($1,50 \text{ \AA}^{-1}$). É necessário mencionar que o PEO utilizado para a formação dos eletrólitos $\text{P(EO)}_{7,5}\text{-LiClO}_4$ e $\text{P(EO)}_{31}\text{-LiClO}_4$ possui peso molecular muito menor (1175) que o PEO 53000 utilizado no espalhamento de nêutrons. Portanto, o deslocamento do pico principal mostrado no $S(k)$ total do $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$ pode estar relacionado à diferença entre os tamanhos das cadeias do PEO, que é evidente nos dados de espalhamento de nêutrons experimentais, Figura 4.3.

Figura 4.5. Fatores de estrutura estático calculados para $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$ (linha cheia em negrito), $\text{P(EO)}_{31}\text{-LiClO}_4$ (linha cheia fina) e experimental (linha tracejada) do $\text{P(EO)}_{7,5}\text{-LiClO}_4$ a 373 K.

Considerando que o eletrólito polimérico é formado pela mistura do polímero com o sal, portanto, além das correlações dos átomos do próprio polímero, as correlações dos cátions e dos ânions também irão contribuir para os $S(k)$'s total. Desta forma, para entender as correlações existentes nos $S(k)$'s dos eletrólitos poliméricos e até mesmo entender a falta de acordo verificado na região de k menor que $1 \text{ \AA}^{-1}$ entre $S(k)$ calculado e experimental [25], foram calculados os $S(k)$'s parciais, que estão apresentados na Figura 4.6.

Para proporcionar um melhor entendimento dos $S(k)$'s parciais, é conveniente iniciar as discussões pela região de $k > 1 \text{ \AA}^{-1}$ e, posteriormente, pela região de k tendendo a zero. Em torno do pico em $1,63 \text{ \AA}^{-1}$, é fácil perceber que o $S_{\text{COLiClO}_4}(k)$ ($S(k)$ do eletrólito polimérico sem os átomos de hidrogênio) apresenta-se alargado e mais intenso que o $S(k)$ total calculado do eletrólito polimérico. Este comportamento se deve à soma dos efeitos das correlações dos átomos C e O do polímero, $S_{\text{CO}}(k)$, centrado em $1,75 \text{ \AA}^{-1}$, contribuindo para o alargamento do lado direito do pico, e das correlações entre cátions e ânions, $S_{\text{cat-an}}(k)$, que causa alargamento pelo lado esquerdo. O deslocamento do $S_{\text{CO}}(k)$ do eletrólito polimérico em relação ao $S_{\text{CO}}(k)$ do polímero puro pode estar relacionado à presença do cátion, que ao se complexar com os oxigênios do polímero provoca uma aproximação dos átomos vizinhos aos oxigênios, sejam eles da mesma cadeia ou de cadeias diferentes, provocando correlações em distâncias menores (maior k) que as observadas no PEO puro. Isto causa um maior grau de enovelamento do PEO, o que pode explicar a densidade do eletrólito polimérico ($1,37 \text{ g/cm}^3$) ser maior que a densidade do polímero puro ($1,12 \text{ g/cm}^3$).

Figura 4.6. Fatores de estrutura estático parciais calculado para o sistema P(EO)₈-LiClO₄ a 373 K.

Como foi mostrado para o $S(k)$ total do polímero puro, por volta de $3 \text{ \AA}^{-1}$ surge um pico alargado no $S(k)$ total do eletrólito polimérico que aparece em decorrência das correlações dos átomos de deutério e não necessita ser discutida novamente.

Evidências experimentais apontam para a existência de ordem estendida, característica na região de $k < 1 \text{ \AA}^{-1}$, na estrutura de eletrólitos poliméricos [26]. O $S(k)$ experimental do P(EO)_{7,5}-LiClO₄ [25] apresenta um ombro por volta de $0,75 \text{ \AA}^{-1}$, detalhado na Figura 4.5, sendo mais evidente no $S(k)$ do P(EO)_{7,5}-LiTFSI [TFSI⁻ = N(SO₂CF₃)₂] [26]. No entanto, estas estruturas não se apresentam tão pronunciadas como as apresentadas no $S(k)$ total calculado do P(EO)₈-LiClO₄. Desta forma, os resultados de nossas simulações superestimam a existência de um sistema organizado em uma escala espacial estendida, indicando uma grande heterogeneidade neste sistema. De fato, o diagrama de fase do PEO-LiClO₄ indica a existência de domínios distintos de polímero e sal neste sistema [93].

Por toda a região de $k < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ em $S_{cat-an}(k)$ é possível observar correlações, indicando que os cátions e os ânions estão se organizando na matriz polimérica. Se for admitido que o polímero é um solvente com baixa constante dielétrica, propriedade bastante conhecida de éteres, é possível admitir que os íons se organizem em aglomerados ou em “filas”. Se nas simulações existem estes aglomerados de sal, elas também devem influenciar a estrutura do polímero. De fato, $S_{CO}(k)$ do eletrólito polimérico mostra a existência de correlações em grande escala que podem ser entendidas como grandes vazios na estrutura do PEO ocasionados pela estruturação do sal, uma vez que as correlações do sal não foram consideradas em $S_{CO}(k)$. Uma caracterização mais apropriada para as correlações dos vazios deixados na estrutura do PEO devido à ausência dos íons poderia ser feita pela análise Voronoi. Wilson e colaboradores [94] fizeram uma análise de Voronoi e esclareceram que a origem da ordem estendida apresentada por sais fundidos como SiO_2 , ZnCl_2 e BeCl_2 está relacionada com a presença de vazios na estruturas destes sais fundidos.

Para efeito de ilustração da estruturação do sal no PEO, a Figura 4.7 mostra as posições dos centros de massa dos cátions Li^+ e dos ânions (átomos de Cl) conectados quando distantes no máximo $4,5 \text{ \AA}$, em configurações arbitrárias dos sistemas $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$ e $\text{P(EO)}_{31}\text{-LiClO}_4$. Pode-se observar que os íons estão associados em pares iônicos no sistema $\text{P(EO)}_{31}\text{-LiClO}_4$ e se desenvolvendo em agregados no $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$.

Figura 4.7. Ilustração da estrutura adquirida pelos íons no sistema $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$ e $\text{P(EO)}_{31}\text{-LiClO}_4$ a 373 K. Os átomos conectados estão a uma distância menor ou igual a 4,5 Å. Círculos cinzas são os átomos de Cl e os pretos são os íons Li^+ .

Nossas simulações superestimam a formação de pares iônicos e/ou de agregados. Alguns trabalhos de simulação computacional de eletrólitos poliméricos também observaram uma grande tendência destes sistemas em formar pares iônicos ou agregados [39,41]. Inclusive, há relatos de separação de fases quando o NaI foi adicionado no PEO [95] em modelos em que efeitos de polarização eletrônica não foram considerados. A inclusão de efeitos de polarização na simulação aumenta a interação dos oxigênios do PEO com o cátion, o que acarreta maior complexação do cátion pelo PEO. De fato, isto foi observado por Jonge e colaboradores [41], ou seja, aumento da complexação do cátion pelo polímero com modelos polarizáveis e, conseqüentemente, menor formação de agregados ou pares iônicos [41].

Nosso grupo tem utilizado modelos polarizáveis de carga flutuante, baseados no método da equalização da eletronegatividade [96-100] em simulações de NaClO_3 [71], mistura de nitratos [72], carbonatos [101] e cianetos [102], ou seja, íons pequenos. Entretanto, para moléculas grandes como polímeros de até 16 átomos de carbono, o método da equalização da eletronegatividade não tem se mostrado eficiente, pois este superestima a

polarizabilidade destes compostos, prevendo uma transferência de carga excessiva dentro da molécula [103]. Este efeito é mais pronunciado à medida que o tamanho das cadeias aumenta. Shimizu e colaboradores [104] recentemente propuseram uma estratégia alternativa para evitar a sobre polarização das moléculas, em que a transferência de carga está restrita somente a algumas regiões das moléculas. O modelo de Shimizu e colaboradores [104] se mostrou bastante efetivo, reproduzindo os momentos de dipolo das moléculas estudadas com bastante eficiência. No entanto, Chelli e colaboradores [103] mostraram que este modelo ainda é imperfeito, pois continua a superestimar a polarizabilidade de ácidos carboxílicos de cadeias longas. Desta forma, a utilização do modelo de carga flutuante para moléculas longas como o PEO ainda não é factível. No entanto, uma alternativa seria estender o modelo de Shimizu e colaboradores [104], restringindo as transferências de carga somente entre os átomos que fazem parte de uma dada unidade monomérica do PEO [105].

Estrutura local em torno dos cátions.

A estrutura local dos cátions Li^+ nas simulações do PEO- LiClO_4 foi estudada pelas funções de distribuição radial, Figura 4.8. Por volta de 2 Å aparecem as correlações entre os cátions e os átomos de oxigênio do sal, $g_{\text{Li-Osal}}(r)$, (2,03 Å) e do polímero, $g_{\text{Li-Opol}}(r)$, (1,95 Å). Em 3,35 Å aparecem as correlações entre os centros de massa dos cátions e dos ânions, $g_{\text{Li-Cl}}(r)$. Lembrando que a distância de ligação Cl – O no ânion é 1,42 Å, é fácil perceber que a interação entre cátions e ânions é praticamente colinear com ligação Cl – O do ânion, formando uma interação monodentada, assim como já foi caracterizado para o sistema DME- LiClO_4 . Na $g_{\text{Li-Osal}}(r)$ aparece um segundo pico em 4,00 Å devido à correlação entre o cátion e outros três oxigênios do ânion perclorato.

Figura 4.8. Funções de distribuição radial entre cátions e ânions calculadas do sistema P(EO)₈-LiClO₄ a 373 K.

Integrando-se estas curvas até a distância que define a primeira camada de vizinhos, pode ser obtido o número de vizinhos dos cátions, $n(r)$ [56]:

$$n(r) = \rho \int_0^r 4\pi r'^2 g(r') dr', \quad (4.3)$$

onde ρ é a densidade.

O número médio de oxigênios vizinhos dos cátions calculado é 5, sendo aproximadamente 2 átomos de oxigênio do ânion e 3 átomos de oxigênio do PEO. O número de coordenação 5 dos cátions também pode ser notado pela Figura 4.9, obtida pela contagem dos átomos de oxigênio do PEO ou do ânion que estão dentro de um raio de 3,8 Å e 3,0 Å em torno de um dado Li⁺, respectivamente.

Figura 4.9. Distribuição do número total de átomos de oxigênio mais próximos dos cátions Li^+ no sistema $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$ a 373 K.

A Figura 4.10 ilustra a estrutura local dos cátions Li^+ observada em nossas simulações, selecionando-se os átomos que estão no máximo 5,5 Å distantes do cátion. Claramente, é possível observar a interação monodentada entre o ânion e o cátion e a organização do polímero em torno do cátion.

Figura 4.10. Estrutura local dos cátions Li^+ retirada de uma configuração aleatória da simulação do $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$ a 373 K. ● Li^+ , ● Cl, ● O, ● C.

Simulações prévias de eletrólitos poliméricos [32, 35, 41] também encontraram número de ânions vizinhos a um dado cátion com valores entre 1 e 3,5, entretanto, o valor mais comum é 2. Portanto, nossos resultados são razoáveis em comparação com essas simulações.

No trabalho que relata o espalhamento de nêutrons do eletrólito polimérico $\text{P(EO)}_{7,5}\text{-LiClO}_4$, Mao e colaboradores [25] propuseram que a distância $\text{Li} - \text{O}_{\text{pol}}$ é 2,07 Å. Outros dados advindos de espalhamento de nêutrons de eletrólitos poliméricos cujos ânions são diferentes de perclorato também apresentam picos $\text{Li} - \text{O}_{\text{pol}}$ próximos a 2 Å [32, 95]. Resultados de simulações prévias mostram também que por volta de 2 Å é a região de máxima correlação entre cátions Li^+ e O_{pol} . Recentemente, Henderson e colaboradores [81] determinaram, por difração de raios X, a estrutura de dois cristais formados por perclorato de lítio-DME e perclorato de lítio-dímero do DME. Neste trabalho, os autores mostram que a distância típica $\text{Li} - \text{O}_{\text{éter}}$ encontrada foi por volta de 2 Å. Cálculos *ab initio* realizados para os eletrólitos dos dois éteres citados anteriormente concordam com os dados de raios X [90].

Simulações de dinâmica molecular de $\text{P(EO)}_{13,4}\text{-NaI}$ e $\text{P(EO)}_{15}\text{-LiI}$ [32, 41], sistemas duas vezes menos concentrados que o simulado por nós, revelam que o número de vizinhos $\text{Li} - \text{O}_{\text{pol}}$ varia de 2 a 4. Segundo relatos de Mao e colaboradores [25], o número de átomos de oxigênio vizinhos de um dado cátion deve ser 4,2 para o sistema $\text{P(EO)}_{7,5}\text{-LiClO}_4$. Estes autores, entretanto, consideraram que o pico em 2,07 Å na $g(r)$ parcial do Li-X ($\text{X} = \text{C}, \text{H}$ ou O_{pol}) é devido somente às correlações entre O_{pol} e Li^+ , considerando que na estrutura não haja formação de par iônico. Propor a ausência de par iônico parece não ser adequada, pois o polímero é um sistema que possui baixa constante dielétrica, o que favorece a formação de pares iônicos ou agregados. Além disso, outros resultados de simulações de dinâmica molecular do $\text{P(EO)}_{216}\text{-LiClO}_4$ [42], concentração de sal muito baixa quando comparado com $\text{P(EO)}_{7,5}\text{-LiClO}_4$, já mostraram a formação de par iônico. Trabalhos de espectroscopia Raman também evidenciam a presença de pares iônicos ou agregados em poliéteres com LiClO_4 [30, 31]. Portanto, o número de vizinhos $\text{Li} - \text{O}_{\text{pol}}$ reportado por Mao e colaboradores [25] parece ser inadequado.

Efeitos da concentração de LiClO_4 e da temperatura sobre a estrutura local dos cátions.

Variando-se a temperatura ou a concentração de sal não foi observado nenhum deslocamento das posições dos picos das $g(r)$'s $\text{Li} - \text{Cl}$, $\text{Li} - \text{O}_{\text{sal}}$ e $\text{Li} - \text{O}_{\text{pol}}$. Todavia, integrando-se as $g(r)$'s até a distância em que esta atinge o primeiro mínimo, que define a primeira camada solvatação, foi observada variação do número de primeiros vizinhos dos cátions Li^+ , conforme mostra a Figura 4.11.

Figura 4.11. Dependência do número de átomos de oxigênio vizinhos dos cátions Li^+ em função da temperatura e da concentração de LiClO_4 .

Como pode ser observado na Figura 4.11, painel superior, à temperatura de 373 K, o número de átomos de oxigênio do polímero que complexam os cátions aumenta à medida que a concentração de LiClO_4 diminui devido ao maior número de O_{pol} disponíveis para complexar com os cátions. Comportamento inverso é observado para os ânions, ou seja, o número de oxigênios dos ânions que interagem com os cátions diminui quando a concentração de sal diminui. Por outro lado, a 500 K, o número de oxigênios dos ânions primeiros vizinhos dos cátions aumenta de acordo com a diminuição da concentração de sal enquanto o número de oxigênios do polímero complexantes apresenta uma leve diminuição. Note que os efeitos da concentração de sal e temperatura são mais

pronunciados nos sistemas de menor concentração de LiClO_4 . Com isto, a solvatação dos cátions pelos oxigênios do polímero é favorecida quando a concentração de sal é menor e em temperaturas mais baixas. Para que haja a complexação dos cátions pelo polímero, este precisa adquirir um arranjo adequado, o que implica em custo entrópico. Com o aumento da temperatura, aumenta a relaxação das cadeias, desfavorecendo a formação do arranjo estrutural adequado para complexar os cátions e provocando uma maior interação entre os cátions e os ânions. De fato, a 500 K há maior formação de pares iônicos e/ou agregados, como observado na Figura 4.11.

Visando caracterizar com mais detalhes o ambiente local dos cátions, foram feitos histogramas que mostram o comportamento da vizinhança dos cátions com a variação da temperatura e da concentração de LiClO_4 . A Figura 4.12 mostra que o número mais provável de O_{pol} que complexam com os cátions é 3. A 373 K e nos sistemas menos concentrados, há mais ocorrências de cátions complexados por mais de 3 O_{pol} que à temperatura de 500 K.

Figura 4.12. Histogramas do número O_{pol} vizinhos dos cátions em função da concentração de sal e da temperatura. Histogramas a), b) e c) correspondem aos sistemas $P(EO)_8-LiClO_4$, $P(EO)_{16}-LiClO_4$ e $P(EO)_{31}-LiClO_4$, respectivamente.

Donoso e colaboradores [11] mostraram que a presença de $LiClO_4$ provoca a diminuição da relaxação da cadeia do polímero. Este efeito tem sido atribuído [3] à complexação dos cátions por oxigênios de cadeias diferentes do polímero. A caracterização da formação destas interações em nossas simulações foi feita por meio dos histogramas, mostrados na Figura 4.13, os quais mostram que a complexação dos cátions lítio ocorre predominantemente por oxigênios pertencentes a uma mesma cadeia. No entanto, há um número considerável de cátions coordenados por oxigênios originários de duas cadeias

diferentes. Além disso, não foi observado efeito considerável da temperatura e concentração de LiClO_4 sobre a origem dos oxigênios que complexam os cátions. Borodin e colaboradores [32] mostraram que a complexação dos cátions em PEO-LiI ocorre majoritariamente por átomos de oxigênio pertencentes a uma mesma cadeia polimérica, concordando com os resultados encontrados em nossas simulações.

Figura 4.13. Probabilidade dos átomos de oxigênio na primeira camada de vizinhos de um dado Li^+ serem de uma mesma cadeia ou de cadeias diferentes. Histogramas a), b) e c) correspondem aos sistemas $\text{P(EO)}_8\text{-LiClO}_4$, $\text{P(EO)}_{16}\text{-LiClO}_4$ e $\text{P(EO)}_{31}\text{-LiClO}_4$, respectivamente.

A Figura 4.14 revela que, preferencialmente, 2 átomos de oxigênios dos ânions interagem com os cátions. É importante lembrar que estes átomos de oxigênios são de dois

ânions diferentes, uma vez que foi caracterizada interação monodentada entre cátions e ânions. A 373 K, embora pouco freqüente, é possível mostrar a presença de cátions livres (número $O_{\text{sal}} \text{ p/ } Li^+ = 0$), ou seja, cátions e ânions que não interagem diretamente. Passando-se para 500 K, pode ser observado, claramente, o aumento do número de pares iônicos (número de $O_{\text{sal}} \text{ p/ } Li^+ = 1$) e de agregados (número de $O_{\text{sal}} \text{ p/ } Li^+ \geq 2$).

Figura 4.14. Histograma dos ânions primeiros vizinhos dos cátions em função da concentração de sal e da temperatura. Histogramas a), b) e c) correspondem aos sistemas P(EO)₈-LiClO₄, P(EO)₁₆-LiClO₄ e P(EO)₃₁-LiClO₄, respectivamente.

Borodin e colaboradores [32] também relatam comportamento parecido com o observado por nós, ou seja, aumento da coordenação do cátion com O_{pol} e,

concomitantemente, diminuição do tamanho do agregado iônico, ao se diminuir a concentração de sal no PEO-LiI. Para efeito de comparação, nos sistemas mais concentrados, o número de coordenação predominante entre cátion e O_{pol} encontrado por estes pesquisadores é 3, concordando com o obtido em nossas simulações. Por outro lado, o número predominante de ânions vizinhos de um dado cátion é 1,5, enquanto 2 foi encontrado em nossas simulações.

Comparando os resultados obtidos para a estrutura local dos cátions de nossas simulações com os resultados tanto experimentais como de outras simulações, é possível dizer que os resultados de nossas simulações são concordantes. No entanto, como vimos na discussão da estrutura, feita via fator de estrutura estático, nossas simulações não são capazes de reproduzir adequadamente a estrutura do eletrólito polimérico em escala estendida. Com isto, é importante frisar que a análise da estrutura local é relevante. Porém não deve ser tomada como único critério e outras propriedades estruturais, por exemplo, o fator de estrutura estático, devem ser calculadas para se fazer a caracterização mais detalhada de sistemas complexos como os eletrólitos poliméricos.

Efeitos da concentração de $LiClO_4$ e da temperatura sobre a estrutura das cadeias poliméricas.

Como mostrado na Figura 4.10, o polímero se organiza para complexar com o cátion Li^+ . Esta organização também vai ser dependente da temperatura e da concentração de sal, considerando que o ambiente local do cátion varia. Os efeitos da concentração de sal e da temperatura sobre a estrutura da cadeia polimérica, por exemplo, o enovelamento das cadeias, podem ser verificados pelo raio de giração, R_g . O quadrado do raio de giração é definido pela equação 4.4 [106],

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^n |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}|^2 \right\rangle}{n}, \quad (4.4)$$

onde r_i é a posição do átomo i de uma cadeia, r_{cm} é a posição do centro de massa da cadeia e n é número de átomos da cadeia do polímero. Quanto menor o raio de giração, maior o grau de enovelamento de um polímero, para um dado n . O comportamento do raio de giração em função da temperatura e da concentração de LiClO_4 está apresentado na Figura 4.15.

Figura 4.15. Efeitos da concentração de LiClO_4 e da temperatura sobre o raio de giração do PEO nos eletrólitos poliméricos calculados pelas simulações.

É notório que a inclusão de LiClO_4 no PEO causa uma drástica diminuição no raio de giração do polímero, principalmente a 373 K. À medida que a concentração do sal diminui, o raio de giração aumenta, indicando um menor grau de enovelamento do polímero, tendendo à estrutura do PEO puro. Em uma mesma concentração, à temperatura de 500 K, o raio de giração é sempre maior que a 373 K. Como foi visto anteriormente, quando a temperatura aumenta, diminui a solvatação do cátion pelo PEO, em decorrência

deste fato o raio de giração aumenta, pois com menos cátions solvatados o polímero tende a se estender.

Definimos conformação *gauche* compreendendo ângulos diedros entre 0 e 120° e conformação *trans* compreendendo ângulos maiores que 120 e menores que 180°. Quando o cátion está solvatado pelo polímero, a conformação do diedro OCCO deve ser *gauche* para favorecer a complexação, o que causa o aumento do enovelamento do polímero. Portanto, o efeito de enovelamento das cadeias do polímero ocorre devido à mudança na população dos diedros. De fato, foi observado o aumento da população *gauche* dos diedros quando o sal está presente, conforme mostra a Tabela 4.2. Lembramos que o deslocamento observado no pico do $S_{CO}(k)$ do eletrólito polimérico (1,75 Å⁻¹) em relação ao pico do $S_{CO}(k)$ do PEO puro (1,63 Å⁻¹) foi atribuído a um maior enovelamento das cadeias ou mesmo uma maior aproximação entre cadeias que complexam o mesmo cátion.

Tabela 4.2. Efeitos da concentração de sal e temperatura sobre a população *gauche* dos diedros OCCO e COCC calculados para PEO-LiClO₄.

Sistema	OCCO		COCC	
	<i>gauche</i> (%)		<i>gauche</i> (%)	
	373 K	500 K	373 K	500 K
PEO puro*	81,0*	--*	13,0*	--*
P(EO) ₈ -LiClO ₄	88,7	86,0	23,3	21,3
P(EO) ₁₆ -LiClO ₄	88,0	82,0	15,0	19,0
P(EO) ₃₁ -LiClO ₄	86,0	81,0	14,0	13,0

* Para o PEO puro, as simulações foram realizadas somente a 363 K.

4.2. Propriedades Dinâmicas

O método de Dinâmica Molecular (MD) é muito rico em informações sobre os sistemas, quando comparado com outros métodos de simulação computacional, por exemplo, o método de Monte Carlo, pois, além de propriedades estruturais, propriedades dinâmicas podem ser calculadas por uma característica intrínseca deste método, que permite a evolução das configurações com o tempo. No caso dos eletrólitos poliméricos, o estudo de suas propriedades dinâmicas é de suma importância, uma vez que o mecanismo pelo qual os íons são transportados no polímero não é totalmente conhecido [3, 6]. Desta forma, visando uma contribuição para o entendimento do mecanismo de transporte dos íons nos eletrólitos poliméricos, nesta seção serão discutidas algumas propriedades dinâmicas destes sistemas.

4.2.1. Funções de auto-correlação de velocidades

Uma das propriedades dinâmicas mais importantes e bastante utilizada em simulações de líquidos por dinâmica molecular é a função de auto-correlação de velocidade (ACF), $C_v(t) = \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle$, [51, 56], que normalmente é apresentada normalizada pelo seu valor inicial, $\langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle$.

A Figura 4.16 mostra as funções de auto-correlação temporal das velocidades calculadas para os centros de massa dos cátions e dos ânions do P(OE)₁₅-LiClO₄ a 373 K. A ACF dos cátions apresenta uma relaxação mais rápida, isto é, perde a correlação com o seu valor inicial mais rápido que a ACF dos ânions. Como a ACF é dada pelo produto escalar entre os vetores velocidade em um instante inicial e em um instante posterior, quando a ACF apresentar valores negativos implica que as partículas apresentam mudança no sentido

de seu movimento em relação ao sentido no instante inicial. No caso dos cátions Li^+ , as oscilações desta função em instantes de tempo curtos indicam que estes se movimentam de forma oscilatória (*rattling*), determinados pelos seus vizinhos (átomos de oxigênio dos ânions e do polímero), formando gaiolas temporárias que prendem os cátions. Note que o padrão oscilatório é mais pronunciado na ACF dos cátions (Figura 4.16), sendo consequência de sua massa menor.

Figura 4.16. Funções de auto-correlação de velocidades dos cátions e ânions do $\text{P(OE)}_{15}\text{-LiClO}_4$ a 373 K.

Ao se aplicar a transformada de Fourier em qualquer função de correlação no tempo obtém-se o espectro de frequência ou densidade de estados correspondente [56]. Este procedimento gera uma relação entre tempo e frequência ou número de ondas, onde processos lentos apresentarão banda(s) em região de número de ondas menores, enquanto processos rápidos apresentarão banda(s) em região de número de ondas maiores.

A Figura 4.17 mostra os espectros ou as densidades de estados (DOS) vibracionais calculadas para o POE-LiClO₄ a 373 K. Os espectros dos cátions e dos ânions apresentam um ombro e uma banda larga por volta de 50 cm⁻¹, respectivamente. Esta região é característica de movimentos translacionais, sugerindo, então, que a translação dos cátions está acoplada com a translação e/ou rotação dos ânions. Isto é possível devido a formação de pares iônicos e agregados nos eletrólitos poliméricos estudados, como foi mostrado na Figura 4.11.

Figura 4.17. Densidade de estados vibracionais obtido pela transformada de Fourier das correspondentes funções de auto-correlação de velocidades.

Quando a concentração de LiClO₄ diminui, a banda larga no espectro

vibracional dos ânions se desloca para número de ondas menores, por volta de 20 cm^{-1} , e o ombro na densidade de estados dos cátions fica mais definido. Foi mostrado na Figura 4.11, que diminuindo a concentração de sal diminui o número de pares iônicos e agregados em uma mesma temperatura, ou seja, há menor número de arranjos diferentes entre os íons. Com isso, o estreitamento do pico para região de baixa frequência na densidade de estados dos sistemas menos concentrados pode estar relacionado à menor heterogeneidade da estrutura local dos íons. De fato, pode ser observada menor heterogeneidade na estrutura do $\text{P(OE)}_{31}\text{-LiClO}_4$ quando comparado com o $\text{P(OE)}_8\text{-LiClO}_4$, Figura 4.5, pois o $S(k)$ do sistema menos concentrado apresenta o pré-pico na região de $0,75\text{ \AA}^{-1}$ mais fino que no $S(k)$ do eletrólito polimérico mais concentrado.

Fato interessante é o aparecimento de uma banda larga na região de 150 a 500 cm^{-1} , que se resolve em três picos centrados em 200, 300 e 400 cm^{-1} , na densidade de estados vibracionais dos cátions, indicando que estes possuem dinâmicas bem distintas. Uma característica marcante em sistemas contendo íons lítios é a presença de banda larga por volta de 400 cm^{-1} . Nosso grupo tem mostrado [70] em simulações de misturas de sais fundidos LiF/KF , a presença de uma banda larga por volta de 400 cm^{-1} , atribuída ao *rattling* dos cátions Li^+ em um ambiente rico de sal como é caso dos sais fundidos. De fato, ao se calcular as funções de auto-correlação de velocidade dos cátions, projetando-se o vetor velocidade na direção dos átomos de oxigênios dos ânions vizinhos destes cátions (projeção ilustrada na Figura 4.18), foi observado o aparecimento de um pico em 400 cm^{-1} , Figura 4.19. Desta forma, o pico em 400 cm^{-1} na densidade de estados calculada para os cátions pode ser atribuído ao *rattling* dos cátions Li^+ em um ambiente rico em ânions, ou seja, dos lítios que compõem um agregado de sal ou formando par iônico.

Figura 4.18. Esquema que ilustra as projeções feitas para o vetor velocidade dos cátions. $\mathbf{V}$ é o vetor velocidade total dos cátions, $\mathbf{v}_1$ é o vetor velocidade projetado na direção do átomo de oxigênio do ânion perclorato e $\mathbf{v}_2$ é vetor velocidade projetado na direção do átomo do oxigênio do POE.

Por outro lado, a atribuição inequívoca dos picos em 200 e 300 cm^{-1} foi feita por meio de projeções do vetor velocidade dos cátions na direção dos oxigênios do POE primeiros vizinhos destes cátions (Figura 4.18), cujo espectro apresenta estes dois picos (não mostrado na Figura 4.19). No entanto, ainda restava uma dúvida. Porque o desdobramento dos picos em 200 e 300 cm^{-1} ? Se for observado na Figura 4.8, a $g_{\text{Li-Opo}}(r)$, a distância maior que 2,5 Å, decai suavemente, caracterizando ambientes distintos gerados pelo POE que o Li^+ experimenta. O espectro dos cátions Li^+ foi calculado, projetando-se suas velocidades, primeiro, na direção dos átomos de oxigênio do polímero que estão dentro de um raio de 2,5 Å e, posteriormente, projetando na direção dos átomos de oxigênio, também do POE, que estão na região compreendida entre 2,5 e 3,8 Å, conforme

mostrado na Figura 4.18.

Figura 4.19. Densidades de estados calculadas para os vetores velocidades dos cátions Li^+ projetados nas direções de seus respectivos primeiros vizinhos do $\text{P}(\text{OE})_{16}\text{-LiClO}_4$. a) DOS total do Li^+ , b) DOS da projeção na direção dos oxigênios do ânion, c) DOS da projeção na direção dos oxigênios do POE mais próximos e d) DOS da projeção na direção dos oxigênios do POE localizados entre 2,5 e 3,8 Å.

Fazendo estas projeções, foi possível compreender que o pico em 300 cm^{-1} surge de movimentos dos cátions na direção dos átomos de oxigênios do polímero que estão localizados dentro de uma esfera de raio 2,5 Å, enquanto que o pico em 200 cm^{-1} surge dos movimentos dos cátions na direção dos oxigênios que estão na casca esférica de raios 2,5 e 3,8 Å. Dados de espectroscopia Raman de eletrólitos poliméricos mostram que por volta de 265 cm^{-1} aparece um pico que foi atribuído à combinação dos modos de dobramento dos ângulos CCO e COC e do modo de torção do diedro OCCO [29-31, 47]. Nossos resultados indicam que a dinâmica dos cátions está acoplada com estes modos vibracionais do polímero. Esta proposta, ou seja, acoplamento da dinâmica do cátion com a do polímero, é

confirmada com resultados da seção 4.3. É importante lembrar que a densidade de estados calculada não corresponde diretamente ao espectro Raman ou na região do infravermelho, pois nenhuma regra de seleção, ou seja, variação da polarizabilidade ou variação do momento de dipolo com a coordenada normal de vibração, respectivamente, foi considerada durante este cálculo. Além disso, nossos resultados estão de acordo com os resultados de Donoso e colaboradores [18] que também observaram a existência do acoplamento da dinâmica do Li^+ com a dinâmica do eletrólito polimérico, $\text{P}(\text{OE})_{7,5}\text{-LiClO}_4$, por meio de espectroscopia de ^7Li RMN.

4.2.2. Deslocamento quadrático médio e coeficiente de difusão.

O coeficiente de difusão pode ser calculado a partir do deslocamento quadrático médio, MSD (*Mean Square Displacement*). No regime difusional, quando o MSD apresenta um comportamento linear com o tempo, o coeficiente de difusão, D , é calculado pelo coeficiente angular da reta ajustada ao MSD neste regime linear, $\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle = 6Dt$. A Figura 4.20 mostra o MSD calculado dos cátions e dos ânions para o sistema $\text{P}(\text{OE})_{16}\text{-LiClO}_4$. É interessante mencionar que tanto a dinâmica dos cátions quanto dos ânions é muito lenta quando comparado com sais fundidos, por exemplo, NaClO_3 a 560 K [71]. Somente após 200 ps, cátions e ânions no eletrólito polimérico alcançam o regime linear, enquanto no sal fundido NaClO_3 , por exemplo, o regime linear é atingido após 5 ps [71].

Figura 4.20. Deslocamentos quadráticos médios dos cátions e dos ânions calculados para os sistemas $\text{P(OE)}_{16}\text{-LiClO}_4$ a 373 K.

Conseqüentemente, o coeficiente de difusão dos íons no POE- LiClO_4 , Tabela 4.3, é muito menor que o coeficiente de difusão dos íons no sal fundido NaClO_3 ($D_{\text{Na}^+} = 0,54 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{clorato}} = 0,37 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 560 K), ou seja, duas ordens de grandeza menor. Comparado com outros eletrólitos poliméricos, o coeficiente de difusão calculado para o POE- LiClO_4 apresenta a mesma ordem de grandeza do coeficiente de difusão calculado para POE-LiI [33] e do determinado experimentalmente por espectroscopia de RMN do POE- LiCF_3SO_3 [107], mostrando que nossos resultados estão consistentes.

Tabela 4.3. Coeficiente de difusão calculado para POE-LiClO₄ a 373 e 500 K.

Sistema	Coeficiente de difusão, D , ($10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)					
	Li ⁺		ClO ₄ ⁻		O _{pol}	
	373 K	500 K	373 K	500 K	373 K	500 K
P(OE) ₈ -LiClO ₄	0,16	0,26	0,11	0,24	0,17	0,57
P(OE) ₁₆ -LiClO ₄	0,32	4,31	0,44	3,45	1,12	10,41
P(OE) ₃₁ -LiClO ₄	2,02	7,49	2,38	7,32	5,83	19,17

A Tabela 4.3 mostra que os coeficientes de difusão dos cátions e ânions são praticamente iguais em uma dada concentração e temperatura, o que sugere que a dinâmica dos íons está acoplada, ou seja, cátions e ânions se difundem juntos. Isto corrobora o ombro e a banda larga por volta de 50 cm^{-1} nas densidades de estados vibracionais dos cátions e dos ânions, respectivamente. Em uma dada concentração de sal, o coeficiente de difusão dos cátions, assim como o dos ânions são maiores em 500 K do que em 373 K. Comportamento análogo é observado para o D dos átomos de oxigênio do polímero. É importante destacar que no sistema P(OE)₈-LiClO₄ a 373 K $D_{\text{O}_{\text{pol}}}$ é praticamente igual ao D de cátions e ânions. No entanto, nos sistemas P(OE)₁₆-LiClO₄ e P(OE)₃₁-LiClO₄, quando a temperatura é levada a 500 K, o aumento dos coeficientes de difusão das espécies analisadas são mais pronunciados. Este comportamento sugere um acoplamento menor entre a dinâmica dos íons com a do polímero, devido ao maior número de domínios parecidos com o POE puro e domínios de sal (agregados), uma vez que a 500 K há maior formação de pares iônicos e agregados que a 373 K, conforme mostra a Figura 4.11. Desta forma, a heterogeneidade da estrutura provocada pelo aumento da temperatura está refletindo na dinâmica do sistema.

Assim como a temperatura, a variação da concentração de LiClO_4 também afeta a dinâmica dos eletrólitos poliméricos simulados. O número de íons no sistema afeta não só a dinâmica do polímero, mas também a própria dinâmica dos íons. Os processos difusionais dos íons como do polímero (ilustrada pelo D_{Opol}) aumentam quando a concentração do sal diminui. Este efeito será retomado e com mais detalhes na seção 4.2.4. Borodin e colaborador [33] também mostraram, em simulações de dinâmica molecular de POE-LiI, comportamento muito parecido com o descrito por nós no que se refere a efeitos da temperatura e concentração de sal.

Recentemente, nosso grupo, estudando a dinâmica de uma série de sais fundidos à temperatura ambiente (líquidos iônicos) contendo o cátion 1-alkil-3-metilimidazólio [108], mostrou a existência de uma dinâmica anisotrópica dos cátions imidazólios em escala temporal curta e que também influencia processos mais lentos como a difusão. Na seção 4.2.1 foi mostrado que a dinâmica de escala de tempo curta dos cátions Li^+ é anisotrópica devido a sua vizinhança, Figuras 4.17 e 4.19. Uma vez que a anisotropia da dinâmica rápida nos líquidos iônicos repercute na sua dinâmica lenta, então, foi investigado se efeito semelhante também aparece nos eletrólitos poliméricos. Para tanto, foi usada a estratégia de se projetar o vetor deslocamento dos cátions na direção de seus vizinhos, ou seja, átomos de oxigênio do polímero e do ânion, da mesma forma como mostrado na Figura 4.18. Os deslocamentos quadráticos médios calculados para os cátions no $\text{P}(\text{OE})_{16}\text{-LiClO}_4$ a 373K, usando estas projeções, estão apresentado na Figura 4.21. De fato, como mostrado para os sais fundidos a temperatura ambiente [108], a dinâmica anisotrópica dos cátions Li^+ existente em processos dinâmicos rápidos (ACF de velocidades) também se repete na dinâmica lenta dos cátions, Figura 4.21.

Figura 4.21. Deslocamento quadrático médio dos cátions projetado na direção dos átomos de oxigênio do polímero (linha larga) e do ânion (linha fina) calculado para o sistema P(OE)₁₆-LiClO₄ a 373 K.

É evidente pela Figura 4.21 que os cátions possuem direções determinadas pelos seus vizinhos que são favorecidas para se deslocarem, ou seja, os cátions se deslocam na direção dos átomos de oxigênio do polímero mais facilmente do que na direção dos oxigênios do ânion perclorato. É preciso lembrar que o coeficiente de difusão dos átomos de oxigênio do polímero, Tabela 4.3, foi sempre maior que o dos ânions em uma mesma concentração e temperatura. Foi mostrado que a dinâmica do cátion também está acoplada com a do oxigênio do polímero (espectro do cátion, Figura 4.19). Portanto, não é difícil de admitir-se que a difusão na direção do oxigênio do polímero seja realmente maior que na direção do ânion.

4.2.3. Movimentos dos cátions no eletrólito polimérico.

Existem duas propostas para o mecanismo de transporte dos cátions em eletrólitos poliméricos, conforme já descrito no capítulo 1. No mais aceito, os cátions se movimentam em saltos e estes são precedidos por seguidas relaxações da cadeia do polímero, formando buracos para os quais os cátions saltam. Em nossas simulações foram encontrados dois tipos de movimentos para os cátions, ou seja, um que caracteriza a existência de cátions que se movimentam em saltos ou *hopping* (Figura 4.22, $\text{Li}^+(1)$ e $\text{Li}^+(4)$) e outro que mostra um comportamento puramente difusivo, Figura 4.22 $\text{Li}^+(9)$. Estes foram encontrados ao se monitorar o módulo do vetor posição em função do tempo de simulação. A escolha destes três cátions foi meramente arbitrária.

Figura 4.22. Módulos dos vetores posição de três cátions Li^+ , escolhidos arbitrariamente, ao longo do tempo de simulação para o sistema $\text{P}(\text{OE})_{16}\text{-LiClO}_4$ a 373 K.

Foi mostrado nas Figuras 4.19 e 4.21 que a dinâmica dos cátions é determinada por seus vizinhos. Portanto, para entender os movimentos dos cátions selecionados foi necessário analisar ao mesmo tempo a vizinhança deste cátion. O $\text{Li}^+(9)$ que apresentou um comportamento difusivo está em um ambiente rico em ânion e pobre em polímero, ou seja, formando agregados, como mostra a Figura 4.23. Este cátion fica preso por muito tempo (todo o período da simulação) neste ambiente, o que contribui pouco para a sua mobilidade. De fato, Borodin e colaborador [33] também mostram que cátions participantes de agregados apresentam mobilidade baixa.

Figura 4.23. Módulo do vetor posição do $\text{Li}^+(9)$ e o seu número de átomos de oxigênios vizinhos (O_{pol} e O_{sal}) no sistema $\text{P}(\text{OE})_{16}\text{-LiClO}_4$ a 373 K. Foram considerados vizinhos os átomos que estivessem dentro da distância 3,8 (O_{pol}) e 3,0 Å (O_{sal}).

O $\text{Li}^+(4)$ apresenta um salto por volta de 2600 ps, conforme mostra a Figura 4.22. Este salto é acompanhado por uma mudança no número de átomos de oxigênio do

polímero e do ânion vizinhos deste cátion, Figura 4.24 painel inferior. Antes de 2500 ps, este cátion estava em um ambiente que continha em média 5 O_{pol} e 1 O_{sal} .

Figura 4.24. Módulo do vetor posição do $Li^+(4)$ e seu número de átomos de oxigênios vizinhos (O_{pol} e O_{sal}) do sistema $P(OE)_{16}$ - $LiClO_4$ a 373 K.

Quando ocorre o salto, o $Li^+(4)$ vai para um outro ambiente, onde passa a formar um pequeno agregado composto de 2 ou em algumas vezes 3 ânions e ali fica preso ~ 1000 ps. Então, novamente ocorre outro salto, em que o cátion volta para um ambiente rico em oxigênio do polímero. Estes eventos acontecem, também, com a variação do ângulo diedro OCCO formado pelo segmento da cadeia que contém 2 átomos de oxigênio que solvatam este cátion, conforme mostra a Figura 4.25, painel superior. Antes de o cátion saltar para a região do agregado de sal, o ângulo do diedro OCCO oscila em torno de 70° , estando preferencialmente na conformação *gauche* e ficando praticamente presos nesta

conformação. Depois do primeiro salto em 2500 ps, este diedro passa a se apresentar na conformação *trans* ($120 < \psi \leq 180^\circ$) com mais frequência. Este padrão se assemelha ao de um diedro OCCO qualquer do POE puro, Figura 4.25, painel inferior. No segundo salto depois de 3000 ps, quando o cátion volta para ser solvatado pelo POE, o diedro volta a apresentar-se na conformação *gauche*.

Figura 4.25. Oscilações dos ângulos diedros OCCO que participa da solvatação do $\text{Li}^+(4)$ do $\text{P(OE)}_{16}\text{-LiClO}_4$ a 373 K (a) e OCCO qualquer do POE puro a 363 K (b).

Outro exemplo de cátion que também se movimenta em saltos é o $\text{Li}^+(1)$, cujo comportamento de suas vizinhanças são parecidos com o $\text{Li}^+(4)$, Figura 4.26. Neste caso, foi monitorada também a distância da ligação $\text{Li} - \text{O}_{\text{pol}}$, que aumenta quando o cátion salta, deixando de ser solvatado pelo polímero e volta a diminuir ao seu valor característico quando é novamente solvatado pelo POE. Depois do terceiro salto, a distância volta a

aumentar, mostrando que o cátion não se encontra mais solvatado por aquele átomo de oxigênio do polímero, passando a compor um agregado, que pode ser facilmente observado no painel b da Figura 4.26.

Figura 4.26. Módulo do vetor posição do $\text{Li}^+(1)$ (painel a), número de átomos de oxigênio vizinhos (O_{pol} e O_{sal}) (painel b), distância $\text{Li} - O_{\text{pol}}$ (painel c) e ângulo do diedro OCCO formado pelo segmento da cadeia que contém os átomos de oxigênio vizinhos deste cátion (painel d).

É preciso esclarecer que estes resultados não têm validade estatística, pois foram analisados somente 3 cátions de um sistema que contém 50 cátions, o que ainda é um

número pequeno comparado com eletrólito real. Por outro lado, Halley e colaboradores [109] propuseram recentemente que estes eventos de saltos ou *hopping* dos cátions Li^+ devem ocorrer no POE- LiClO_4 .

Voltando à análise dos movimentos do $\text{Li}^+(4)$, é fácil perceber que este cátion é capaz de caminhar ao longo da cadeia do polímero, Figura 4.27 painel inferior, passando da 16ª unidade monomérica OE (OCH_2CH_2) para a 10ª durante os primeiros 2000 ps de simulação sem que hajam saltos. Borodin e colaboradores [33, 35] também mostram para POE-LiI e POE- LiBF_4 a existência deste tipo de movimento pela cadeia do polímero, assim como o mostrado na Figura 4.27. A linha tracejada na Figura 4.27, painel inferior, separa unidades monoméricas que não pertencem à mesma cadeia.

Figura 4.27. Módulo do vetor posição do $\text{Li}^+(4)$ e unidades monoméricas do POE pelas quais este cátion passou, para o sistema $\text{P}(\text{OE})_{16}\text{-LiClO}_4$ a 373 K.

Em nossas simulações, foi possível mostrar que os cátions podem saltar de regiões onde são solvatados pelo POE para regiões onde vão formar agregados de sal e posteriormente podem sair. Este tipo de movimento é que deve contribuir bastante para a mobilidade dos íons, conforme sugere Halley e colaboradores [109] ao estudar a dinâmica de cátions Li^+ no eletrólito polimérico POE- LiClO_4 . Além disso, foi mostrado que o movimento difusivo pode ser característico de cátions presos em gaiolas predominantemente formadas por ânions ou pelo POE.

4.2.4. Função de espalhamento intermediário.

A relaxação da estrutura do polímero foi caracterizada pelo autotermo da função de espalhamento intermediário, $F_s(\mathbf{k}, t)$, que quantifica flutuações de densidade em um determinado vetor de onda $\mathbf{k}$:

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rangle, \quad (4.5)$$

onde $\rho_{\mathbf{k}}$ é a densidade local em um determinado vetor de onda [56]. Experimentalmente, esta função é obtida pela aplicação da transformada de Fourier sobre o fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{k}, \omega)$, obtido por espectroscopia de espalhamento de nêutrons [56, 73].

O autotermo do fator de espalhamento intermediário calculado para o POE puro em $0,50 \text{ \AA}^{-1}$, $1,00 \text{ \AA}^{-1}$ e $1,50 \text{ \AA}^{-1}$ está apresentado na Figura 4.28. Para efeito de comparação, na Figura 4.28 é apresentado o $F_s(\mathbf{k}, t)$ experimental obtido por espectroscopia de espalhamento de nêutrons [41], ao qual o correspondente $F_s(\mathbf{k}, t)$ calculado se ajusta excelentemente. Como pode ser observado na Figura 4.28, em vetor de onda pequeno, $0,5 \text{ \AA}^{-1}$, correspondente a distância grande no espaço real, a relaxação do polímero é lenta. Já em $1,50 \text{ \AA}^{-1}$, próximo ao pico principal observado no $S(k)$ total do POE puro, Figura 4.3, a relaxação da estrutura é mais rápida. Naturalmente, a relaxação da estrutura observada pela

$F_s(k,t)$ em k pequeno tem que ser mesmo maior que em k elevado, pois em k pequeno, por exemplo, em $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ está sendo observado o comportamento ao longo do tempo de uma estrutura do polímero da ordem de $\sim 19 \text{ \AA}$. Para efeito de ilustração, isto corresponderia a analisar o comportamento como um todo, por exemplo, de um segmento da cadeia do POE que contém de 6 a 7 unidades $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ todas na conformação *trans*.

Figura 4.28. Autotermo da função de espalhamento intermediário experimental [41] e calculado para o POE puro a 363 K.

Para verificar os efeitos da presença de sal sobre a dinâmica do polímero, foi calculado a $F_s(k,t)$ só dos átomos de carbono e oxigênio que formam a cadeia do polímero no $\text{P(OE)}_{16}\text{-LiClO}_4$ a 373 K. Comparando esta com a função de espalhamento intermediário de partícula individual do POE puro, pode-se notar facilmente que a presença de LiClO_4 aumenta drasticamente a rigidez das cadeias do POE, evidenciada pelo aumento do tempo de relaxação da estrutura do polímero, Figura 4.29. Para poder entender melhor de onde vem a rigidez impostas às cadeias do POE, basta reexaminar a Figura 4.26, de onde é fácil perceber que o diedro OCCO, que participa diretamente da solvatação do cátion, permanece

por longo tempo na conformação *gauche*, dificultando as transições *gauche-trans* que são mais freqüentes no POE puro. Este aumento da rigidez do polímero vai provocar um aumento da temperatura de transição vítrea do POE. De fato, tem sido verificado experimentalmente que a T_g do POE puro (213 K) é menor que a T_g do eletrólito polimérico, por exemplo, no $P(OE)_{12}$ -LiTSFI ($T_g = 225$ K) [111]. Nossos resultados também estão de acordo com os dados de espalhamento quase-elástico de nêutrons do $P(OE)_{7,5}$ -LiClO₄, os quais revelam que a profunda alteração na dinâmica do polímero está intimamente ligada a complexação do Li⁺ [110]. Este comportamento não é exclusivo de eletrólitos poliméricos contendo sais de lítio, pois no sistema POE-NaI [41] também foi observado que a dinâmica do polímero diminui na presença de NaI por meio das funções de espalhamento intermediárias, $F_s(k,t)$, calculada e experimental [41]. Comparativamente, a relaxação do polímero no sistema POE-NaI é mais rápida que no sistema estudado por nós, devido provavelmente à interação mais forte do Li⁺ com os oxigênios do POE.

Figura 4.29. Autotermo da função de espalhamento intermediária calculada para o POE puro a 363 K e para $P(OE)_{16}$ -LiClO₄ a 373 K.

Como era de se esperar, a relaxação do polímero no $P(OE)_{16}$ -LiClO₄ aumenta

quando k diminui, Figura 4.30, assim como no POE puro. Este comportamento também se repete nos demais sistemas e temperaturas.

Figura 4.30. Autotermo da função de espalhamento intermediária calculada em três vetores onda para o sistema P(OE)₁₆-LiClO₄ a 373 K.

Os efeitos da concentração sobre a relaxação da estrutura do eletrólito polimérico também foram investigados. A Figura 4.31 mostra que a relaxação das cadeias do polímero é mais rápida quando a concentração de LiClO₄ diminui, pois aumenta o número de domínios parecidos com o POE puro, cuja dinâmica é mais rápida que a dos domínios do polímero que contém sal. Sendo assim, era de se esperar que a dinâmica dos cátions não fosse afetada pela variação da concentração. No entanto, isto não acontece, basta observar o coeficiente de difusão dos íons, Tabela 4.3, que aumenta quando o número de íons diminui. Portanto, como mencionado anteriormente, a concentração de sal influencia tanto a dinâmica do polímero como a dos íons, corroborando o fato de ter sido mostrado que a dinâmica dos íons é também determinada pela dinâmica do POE, Figura

4.21.

Figura 4.31. Autotermo da Função de espalhamento intermediária calculada em $k=1,0\text{\AA}^{-1}$ para o POE-LiClO₄ a 373 K.

Com relação aos efeitos da temperatura sobre a relaxação da estrutura do polímero, em uma dada concentração de sal, foi possível observar que ao se elevar a temperatura de 373 K para 500 K aumenta-se a relaxação da estrutura do polímero, Figura 4.32. Note que o efeito da temperatura é mais evidente nos eletrólitos menos concentrados. A relaxação da estrutura do polímero apresenta o mesmo comportamento que os coeficientes de difusão dos átomos de oxigênio do polímero, Tabela 4.3. De fato, isto deve realmente ocorrer, pois, no limite hidrodinâmico, é possível correlacionar o coeficiente de difusão com a função de espalhamento intermediária [56, 73], conforme mostra a equação 4.6.

$$\lim_{k \ll 1, t/\tau \gg 1} F_s(k, t) = \exp(-Dk^2 t)$$

onde k é o vetor de onda, t é o tempo e $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ é o deslocamento quadrático médio.

Figura 4.32. Auto-termo das funções de espalhamento intermediárias calculadas para o POE-LiClO₄ em três concentrações, a 373 K e 500 K e para o POE puro a 363 K (o) ($k=1,5 \text{ \AA}^{-1}$).

4.2.5. Condutividade iônica

A condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos foi estimada pela equação de Nernst-Einstein, equação 2.28, cujos valores estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Condutividade iônica estimada pela equação de Nernst-Einstein.

Sistema	$\kappa^{NE} 10^{-2} (\text{S m}^{-1})$	
	373 K	500 K
P(OE) ₈ -LiClO ₄	0,53	0,76
P(OE) ₁₆ -LiClO ₄	0,78	5,93
P(OE) ₃₁ -LiClO ₄	2,25	5,66

Na Tabela 4.4, é possível perceber que a condutividade estimada depende fortemente da temperatura. Além disso, em uma dada temperatura, a condutividade estimada foi maior nos sistemas menos concentrados. Esta mesma tendência foi observada para os coeficientes de difusão calculados. Naturalmente, isso deve mesmo acontecer, pois a condutividade Nernst-Einstein leva em consideração os coeficientes de difusão dos íons para o seu cálculo e nenhum efeito de correlação entre deslocamentos de íons vizinhos é considerado. A condutividade iônica estimada pela equação 2.28 é aproximadamente duas ordens de grandeza maior que a condutividade experimental de eletrólitos poliméricos [3] a 373 K. Este fato mostra o quanto o efeito de correlação entre íons vizinhos é importante para a condutividade. Para entender este efeito, foram feitas tentativas de se calcular a condutividade dos eletrólitos poliméricos usando a relação de Green-Kubo, equação 2.26. No entanto, não foi possível obter resultado satisfatório, pois dentro da janela de tempo de simulação usada para os sistemas POE₁₆-LiClO₄ e POE₃₁-LiClO₄, não foi possível calcular a condutividade com qualidade estatística aceitável. Em alguns trabalhos de simulação MD

de eletrólitos poliméricos [33, 35, 38], os autores calculam a condutividade pela relação de Einstein, equação 2.27. No momento, estamos implementando programas usando o NaCl fundido a 1213 K como sistema modelo. Este é exatamente um dos pontos que serão abordados em atividades futuras em nosso grupo.

5. Conclusões e Perspectivas.

Foram analisadas ao longo deste trabalho diversas propriedades estruturais e dinâmicas do sistema POE-LiClO₄. Mostramos que o modelo de cadeia de polímero, assim como o campo de forças utilizado, descreve adequadamente a estrutura e a dinâmica do POE puro. Para os eletrólitos poliméricos, verificamos por meio do $S(k)$ a presença de estrutura em ordem estendida provocada pela presença do sal, que se organiza em pares iônicos e/ou agregados. Esta ordem no $S(k)$ é superestimada em relação ao dado experimental. O ambiente local dos cátions mostrou-se dependente da concentração de sal e temperatura, principalmente nos sistemas menos concentrados. Em função da solvatação do cátion pelo polímero, observamos que o raio de giro do polímero diminui com o aumento da concentração de sal, sendo que a diminuição é menos acentuada em temperatura elevada. Mostramos pela densidade de estados vibracionais dos cátions que sua dinâmica está acoplada com a dinâmica de sua vizinhança, onde a dinâmica é mais rápida na direção dos átomos de oxigênio do polímero. Analisando o movimento de alguns cátions em um dos sistemas, observamos que estes podem apresentar movimento puramente difusivo ou se movimentar aos saltos (*hopping*). O movimento difusivo dos cátions foi observado para cátions em um ambiente rico de sal ou caminhando pela cadeia do polímero. Já os saltos dos cátions aconteciam quando estes saíam ou entravam de ambientes ricos em sal. Por meio da função de espalhamento intermediária, mostramos que a relaxação das cadeias do polímero é mais lenta que no POE puro, sendo mais evidente nos sistemas de maior concentração e a temperatura mais baixa. Isto corrobora o fato de T_g de eletrólitos poliméricos ser maior que no POE puro. As perspectivas deste trabalho estão em calcular a condutividade, seja pela relação de Einstein ou pela integral de Kubo e, possivelmente, usar modelos que considerem a polarização eletrônica nos eletrólitos poliméricos.

6. Referências.

1. M. S. Whittingham, R. F. Savinell, T. Zawodzinski (guest eds.), *Chem. Rev.* **104**(10) (2004).
2. C. A. Vincent, B. Scrosati, *Modern Batteries* (Arnold, London, 1997).
3. F. M. Gray, *Polymer Electrolytes* (RSC Materials Monographs, Cambridge, 1997).
4. <http://www.lerc.nasa.gov/WWW/RT1996/5000/5420w.htm>
5. C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, (Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
6. K. Xu, *Chem. Rev.* **104**, 4303 (2004)
7. J. M. Tarasconn, M. Armand, *Nature* **414**, 359 (2001).
8. M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **104**, 4271 (2004).
9. Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, P. G. Bruce, *Nature* **412**, 520 (2001).
10. G. S. MacGlashan, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *Nature* **398**, 792 (1999).
11. J. P. Donoso, T. J. Bonagamba, H. C. Panepucci, L. N. Oliveira, W. Gorecki, C. Berthier, M. Armand, *J. Chem. Phys.* **98**, 10026 (1993).
12. G. G. Silva, B. E. Marzana, R. E. Bruns, *J. Mat. Science* **35**, 4721 (2000).
13. F. Huguenin, M. G. Cavalcante, R. M. Torresi, *Solid States Ionics* **126**, 259 (1999).
14. A. Z. Weber, J. Newman, *Chem Rev* **104**, 4679 (2004).
15. J.-M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P. C. Warren, *Solid State Ionics* **86**, 49 (1996).
16. M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chem. Rev.* **88**, 109 (1988).
17. M. Armand, *Solid State Ionics* **69**, 309 (1994).

18. A. C. Bloise, C. C. Tambelli, R. W. A. Franco, J. P. Donoso, C. J. Magon, M. F. Souza, A. V. Rosário, E. C. Pereira, *Electrochimica Acta* **46**, 1571 (2001).
19. P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Capiglia, C. Tomasi, P. Ferloni, A. Magistris, *J. Chem. Phys.* **111**, 3761 (1999)
20. O. Borodin, G. D. Smith, R. Bandyopadhyaya, P. Redfern, L. A. Curtiss, *Modelling Simul. Sci. Eng.* **12**, S73 (2004).
21. A. Hektor, M. K. Klintenberg, A. Aabloo, J. O. Thomas, *J. Mat. Chem.* **13**, 214 (2003).
22. C. D. Robitaille, D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 315 (1986).
23. P. Lightfoot, M. A. Mehta, P. G. Bruce, *Science* **262**, 883 (1993).
24. J. D. Londono, B. K. Annis, A. Habenschuss, O. Borodin, G. D. Smith, J. Z. Turner, A. K. Soper, *Macromolecules* **30**, 7151 (1997).
25. G. Mao, M.-L. Saboungi, D. L. Price, Y. S. Badyal, H. E. Fischer, *Europhys. Lett.* **54**, 347 (2001).
26. G. Mao, M.-L. Saboungi, D. L. Price, M. B. Armand, W. S. Howells, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5536 (2000).
27. P. Carlsson, B. Mattsson, J. Swenson, L. Börjesson, L. M. Torell, R. L. McGreevy, W. S. Howells, *Electrochimica Acta* **43**, 1545 (1998).
28. P. Carlsson, D. Andersson, J. Swenson, R. L. McGreevy, W. S. Howells, L. Börjesson, *J. Chem. Phys.* **121**, 12026 (2004).
29. L. Ducasse, M. Dussauze, J. Grondi, J. -C. Lassègues, C. Naudin, L. Servant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 567 (2003).
30. J. Grondi, J.-C. Lassègues, M. Chami, L. Servant, D. Talaga, W. A. Henderson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 4260 (2004).

31. J. Grondi, L. Ducasse, J.-L. Bruneel, L. Servant, J.-C Lassègues, *Solid State Ionics* **166**, 441 (2004).
32. O. Borodin, G. D. Smith, *Macromol.* **31**, 8396 (1998).
33. O. Borodin, G. D. Smith, *Macromol.* **33**, 2273 (2000).
34. O. Borodin, G. D. Smith, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8017 (2000).
35. O. Borodin, G. D. Smith, R. Douglas, *J. Phys. Chem. B* **107**, 6824 (2003).
36. S. Neyertz, D. Brown, J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.* **101**, 10064 (1994).
37. S. Neyertz, D. Brown, *J. Chem. Phys.* **104**, 3797 (1996).
38. F. Müller-Plathe, *Acta Polimerica* **45**, 259 (1994).
39. F. Müller-Plathe, W. F. Van Gunsteren, *J. Chem. Phys.* **103**, 4745 (1995).
40. A. van Zon, B. Mos, P. Verkerk, S. W. de Leeuw, *Electrochim. Acta* **46**, 1717 (2001).
41. J. J. de Jonge JJ, A. van Zon, S. W. de Leeuw, *Solid State Ionics* **147**, 349 (2002).
42. J. W. Halley, Y. Duan, L. A. Curtiss, A. G. Baboul, *J. Chem. Phys.* **111**, 3302 (1999).
43. O. Borodin, R. Douglas, G. D. Smith, F. Trouw, S. Petrucci, *J. Phys. Chem B* **107**, 6813 (2003).
44. J. R. Errington, A. Z. Panagiotopoulos, *J. Phys. Chem B* **103**, 6314 (1999).
45. C. S. Pereira, *Difusão de Moléculas em Polímeros: Um Estudo Utilizando Simulação Computacional*, (Dissertação de Mestrado, São Carlos, 2001).
46. B. A. Ferreira, F. Muller-Plathe, A. T. Bernardes, W. B. De Almeida, *Solid. State Ionics* **147**, 361 (2002).
47. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, *Polymer Electrolyte Reviews-2*, (Elsevier Applied Science, London, 1989).
48. R. E. A. Dillon, D. F. Shriver, *Chem. Matter.* **11**, 3296 (1999).
49. W. W. Rudolph, G. Irmer, G. T. Hefter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5253 (2003).

50. W. A. Goddard III, T. Cagin, M. Blanco, N. Vaidehi, S. Dasgupta, W. Floriano, M. Belmares, J. Kua, G. Zamanakos, S. Kashihara, M. Iotov, G. Gao, *Computational and Theoretical Polymer Science*, **11**, 329 (2001).
51. M. P. Allen, D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
52. O. M. Becker, A. D. MacKerell, B. Roux, M. Watanabe, *Computational Biochemistry and Biophysics*, (Marcel Dekker, New York 2001).
53. D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, (University Science Books, Sausalito, 2000).
54. J. Goodisman, *Statistical Mechanics for Chemists*, (Wiley-Interscience, New York, 1997).
55. D. C. Rapoport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
56. J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, London, 1990).
57. D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications*, (Academic Press, San Diego, 1996).
58. K. Binder, J. Horbach, W. Kob, W. Paul, F. Vamik, *J Phys.: Condens. Matt.* **16**, S429 (2004).
59. B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
60. D. J. McGinty, *J. Chem. Phys.* **58**, 4733 (1973).
61. J. Delhommelle, J. Petravic, *J. Chem. Phys.* **118**, 2783 (2003).
62. L. R. Martins, M. C. C. Ribeiro, M. S. Skaf, *J. Phys. Chem. B* **106**, 5492 (2002).
63. L. Verlet, *Phys. Rev.* **165**, 201 (1967).

64. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
65. A. J. Stones, *The Theory of Intermolecular Forces*, (Clarendon Press, Oxford, 1996).
66. P. Jemth, R. Day, S. Gianni, F. Khan, M. Allen, V. Daggett, A. R. Fersht, *J. Mol. Biol.* **350**, 363 (2005).
67. A. Aguado, P. A. Madden, *J. Chem. Phys.* **119**, 7471 (2003).
68. M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* **117**, 266 (2002).
69. J. P. Ryckaert, A. Bellemans, *Chem. Phys. Lett.* **30**, 123 (1975).
70. M. C. C. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B* **107**, 4392 (2003).
71. L. J. A. Siqueira, S. M. Urahata, M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* **119**, 8002 (2003).
72. S. M. Urahata, M. C. C. Ribeiro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2619 (2003).
73. J. S. Higgins, H. Benoît, *Polymers and Neutron Scattering* (Clarendon Press, Oxford, 1996).
74. S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Vol 1 (Oxford University Press, Oxford, 1984).
75. W. Marshal, S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Oxford University Press, Oxford, 1971).
76. J. P. Ryckaert, G. Ariedi, S. Melchionna, *Mol. Phys.* **99**, 155 (2001).
77. G. D. Smith, R. L. Jaffe, D. Y. Yoon, *J. Phys. Chem.* **97**, 12752 (1993).
78. D. Bressanini, A. Gamba, G. Morosi, *J. Phys. Chem.* **94**, 4299 (1990).
79. S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, III, *J. Phys. Chem.* **94**, 8897 (1990).
80. G. D. Smith, D. Y. Yoon, R. L. Jaffe, R. H. Colby, R. Krishnamoorti, L. J. Fetters, *Macromol.* **29**, 3462 (1996).

81. W. A. Henderson, N. R. Brooks, W. W. Brennessel, V. G. Young, Jr., J. Phys. Chem. A **108**, 225 (2004).
82. M. L. Klein, I. R. McDonald, Y. Ozaki, J. Chem. Phys. **79**, 5579 (1983).
83. F. Affouard, P. Depondt, J. Phys. I France **6**, 149 (1996).
84. C. M. Breneman and K. B. Wibery, J. Comput. Chem. **11**, 361 (1990).
85. GAUSSIAN 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
86. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902 (1985).
87. Y. Marcus, *Ion Solvation*, (Wiley, Chichester, 1985).
88. R. –J. Roe, J. Phys. Chem. **72**, 2013 (1968).
89. G. D. Smith, R. L. Jaffe, D. Y. Yoon, J. Am. Chem. Soc. **117**, 530 (1995).
90. A. G. Baboul, P. C. Redfern, A. Sutjianto, L. A. Curtiss, J. Am. Chem. Soc. **121**, 7220 (1999).

91. B. K. Annis, O. Borodin, G. D. Smith, C. J. Benmore, A. K. Soper, J. D. Londono, J. Chem. Phys. **115**, 10998 (2001).
92. P. Carlsson, R. Zorn, D. Andersson, B. Farago, W. S. Howells, L. Börjesson, J. Chem. Phys. **114**, 9645 (2001).
93. V. Vallée, S. Besner, J. Prud'homme, Electrochim. Acta **37**, 1579 (1992).
94. M. Wilson, P. A. Madden, N. M. Medvedev, A. Geiger, A. Appelhagen, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **98**, 1221 (1998).
95. B. Mos, P. Verkerk, S. Pouget, A. van Zon, G.-J. Bel, S. W. De Leeuw, and C. D. Eisenbach, J. Chem. Phys. **113**, 4, (2000).
96. A. K. Rappé, W. A. Goddard III, J. Chem. Phys. **95**, 3358 (1991).
97. S. W. Rick, B. J. Berne, J. Chem. Phys. B **101**, 10488 (1997).
98. P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev. **103**, 1793 (2003).
99. W. J. Mortier, S. K. Ghosh, S. J. Shankar, J. Am. Chem. Soc. **108**, 4315 (1986).
100. P. H. Guadagnini, R. E. Bruns, A. A. de Souza, Química Nova **19**, 148 (1996).
101. M. F. Costa, *Dinâmica Molecular de Sistemas Iônicos Poliatômicos com Modelos Polarizáveis*, (Tese de Doutorado, São Paulo, 2005).
102. M. C. C. Ribeiro, L. C. J. Almeida, J. Chem. Phys. **110**, 11445 (1999).
103. R. Chelli, P. Procacci, R. Righini, S. Califano, J. Chem. Phys. **111**, 8569 (1999).
104. K. Shimizu, H. Chaimovich, J. P. S. Farah, L. G. Dias, D. L. Bostik, J. Chem. Phys. B **108**, 4171 (2004).
105. L. G. Dias, 2005 (comunicação pessoal).
106. S. Neyertz, D. Brown, J. H. R. Clarke, J. Chem. Phys. **105**, 1076 (1996).
107. J. Shi, and C. A. Vincent, Solid State Ionics **60**, 11 (1993).
108. S. M. Urahata, M. C. C. Ribeiro, J. Chem. Phys. **122**, 024511 (2005).

109. Y Duan, J. W. Halley, L. Curtiss, P. Redfern, J. Chem. Phys. **122**, 054702 (2005).
110. G Mao, R. F. Perea, W. S. Howells, D. L. Price, M. L. Saboungi, Nature **405**, 163 (2000).
111. W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorisky, C. Roux, M. Armand, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 6823 (1995).