

NFN = 26962

BIBLIOTECA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Universidade de São Paulo  
71.219

1/Jan  
15.08.0.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

OK didalys  
31/08/05

OK Termino  
05/09/05

OK DBDCP  
05/09/05

*Dinâmica Molecular de Sistemas Iônicos Poliatômicos:  
Modelos Polarizável e Não-Polarizável*

Marcello Ferreira da Costa  
Tese de Doutorado

Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro  
Orientador

São Paulo  
Data do depósito da tese na SPG: 04/02/2005  
04 de Fevereiro de 2005.

541.28

# “Dinâmica molecular de sistemas iônicos poliatômicos: modelos polarizável e não-polarizável”

**MARCELLO FERREIRA DA COSTA**

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. FERNANDO REI ORNELLAS  
IQ – USP

---

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS BORIN  
IQ – USP

---

Prof. Dr. LEO DEGREVE  
FFCLRP – USP

---

Prof. Dr. LUIZ CARLOS GOMIDE FREITAS  
UFSCar

SÃO PAULO  
01 DE ABRIL 2005

# Índice

<i>i</i> - Resumo	
<i>ii</i> - Abstract	
1. - Introdução	7
1.1 - Histórico	10
1.2 - Células a Combustível	14
1.3 - Sais Fundidos	18
1.4 - Referências	20
2. - Métodos Quânticos e o Método da Equalização da Eletronegatividade	21
2.1 - O Método de Hartree-Fock	22
2.2 - Métodos Pós-Hartree-Fock	24
2.2.1 - Interação de Configuração	24
2.2.2 - Teoria de Perturbação de Muitos Corpos	25
2.2.3 - Coupled Cluster	26
2.3 - Cargas Atômicas	28
2.3.1 - Cargas de Mülliken	29
2.3.2 - Cargas derivadas do Potencial (ChelpG – cargas baseadas numa malha de potencial eletrostático)	31
2.4 - O Método DFT (Density Functional Theory) e o Método da Equalização da Eletronegatividade	32
2.5 - Referências	37
3. - SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	39
3.1 - Introdução	39
3.2 - O Método de Dinâmica Molecular	41
3.3 - Potenciais de Interação	45

3.4 - Modelos Polarizáveis e o Método da Carga Flutuante (FC)	52
3.5 - Algoritmos	56
3.6 – Referências	60
4. - DETALHES COMPUTACIONAIS	62
4.1 - Química Quântica	62
4.2 - Dinâmica Molecular	66
4.2.1 - Funções de Correlação	68
4.3 - Referências	72
5. - RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1 - Cargas parciais do ânion $\text{CO}_3^{2-}$	73
5.2 - Simulações MD de Li/KCO <sub>3</sub>	78
5.2.1 - MODELO NÃO-POLARIZÁVEL (NP)	78
5.2.1.1 - Ensemble NVE	78
5.2.1.2 - N, P e T Constantes	85
5.2.2 - MODELO POLARIZÁVEL (P)	91
5.2.2.1 - Ensemble NVE	91
5.2.2.2 - N, P e T Constantes	97
5.2.3 - Condutividade	102
5.2.4 - Efeito Chemla	106
5.2.5 - Referências	112
5.3 - Conclusões e Perspectivas	113
5.4 - Apêndice A	116

## RESUMO

Simulações de sais de carbonato fundidos pelo método de Dinâmica Molecular (MD) foram efetuadas com o modelo polarizável de cargas flutuantes (FC). O modelo de cargas flutuantes implementa os efeitos de polarização pelo método de Lagrangiano estendido, onde as variáveis extras são as próprias cargas parciais do íon poliatômico. O modelo FC foi parametrizado por meio de cálculos *ab initio*, aplicado ao ânion carbonato. Cálculos de Química Quântica *ab initio* foram utilizados para corroborar o modelo proposto para o ânion carbonato. Os sistemas investigados consistem em misturas de carbonatos alcalinos fundidos,  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ , os quais são utilizados como eletrólitos em células a combustível. As simulações MD foram utilizadas para verificar o efeito da polarização dos ânions sobre a estrutura e dinâmica do líquido. Estudamos o efeito da inclusão de polarização sobre a condutividade do eletrólito.

## ABSTRACT

Simulations of molten carbonate salts by the method of Molecular Dynamics (MD) have been performed with the fluctuating charge (FC) model. The FC model implements the effect of polarization by using method of extended Lagrangian, where the extra variables are the partial charges of the poliatomic ion. The FC model was parametrized by *ab initio* calculations os a single carbonate anion. Quantum Chemistry calculations have been used to corroborate the model for the carbonate anion. The investigated systems consist of alkaline carbonate mixtures,  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ , which are used as electrolytes in fuel cells. MD simulations have been used to verify polarization effects on structure and dynamics of the liquid. We study the effect of including anion polarization on the condutivity of the electrolyte.

## Agradecimentos

A todos, que de uma forma ou de outra contribuíram para minha estadia no LEM-IQ-USP-SP.

Aos professores, Osvaldo Sala, Dalva Lúcia, Yoshio, Marcia Temperini e Paulo Sérgio pela convivência pacífica e acolhedora. Aos colegas do LEM pela força e pelo ótimo convívio. Ao mais chegados Leo, Ary, Guilherme e Luciano pelas conversas, apoio e infindáveis cafezinhos. À Dona Elzita, Paulinho e Nivaldo pela amizade.

A Giovanna e Matheus, que sempre me impulsionavam para o término. (“... e então Pai ? Já terminou ?...”), e também à Vânia que me acompanhou por muitos anos.

Em especial à ML (Vanessa) que esteve comigo nos últimos dias da escrita desta tese, mas que foram essenciais.

Ao Dr. Sérgio Urahata, pela amizade que nunca será esquecida.

Aos meus ascendentes.

Finalmente meu maior agradecimento destina-se ao Prof. Mauro, pela efetiva e pronta orientação desta tese.

## 1- INTRODUÇÃO

A melhoria do padrão de vida da sociedade brasileira requer uma melhor qualidade da energia distribuída e, também, nos serviços que podem ser oferecidos a partir do uso dessa energia. É desejável, entretanto, que esse processo ocorra de forma sustentável, isto é, sem o esgotamento dos recursos naturais e sem a deterioração das condições ambientais. O modelo atual, dependente de combustíveis fósseis, não atende a essas características, já que esses combustíveis não são renováveis e seu beneficiamento e uso gera contaminantes atmosféricos, como o dióxido de carbono, principal responsável pela ocorrência do efeito estufa, que provoca o aquecimento global. Além disso, existem fatores estratégicos e econômicos que devem ser considerados, pois suas jazidas estão concentradas em poucas regiões do mundo e seus preços estão sujeitos a grandes instabilidades. Desta forma, buscam-se novas tecnologias para geração de energia, que façam uso mais eficiente dos recursos naturais e mesmo usem recursos renováveis, sendo menos agressivas ao meio ambiente.

O Brasil é um líder mundial no uso efetivo de fontes renováveis para a geração de energia e exerce destacada atuação política nos fóruns internacionais sobre esse tema. Dentre as diferentes rotas tecnológicas para geração de energia elétrica de forma mais sustentável, destacam-se as células a combustível, também denominadas pilhas a combustível. Estas são equipamentos capazes de converter a energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com maior eficiência e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. O melhor combustível para células é o hidrogênio, que pode ser produzido por uma variedade de recursos fósseis (carvão, petróleo e gás natural), renováveis (biomassa), e a partir de eletricidade, por eletrólise da água, usando energias renováveis (como eólica, fotovoltaica, hidráulica, geotérmica etc.). Alguns especialistas chegam a prever que as células a combustível representarão para esse século o que o computador representou para o século XX.



embora a descoberta das células a combustível date de 1839 (Grove).<sup>1</sup> As células a combustível podem ser aplicadas para a geração estacionária de energia elétrica para uso residencial, comercial e industrial, para a geração de energia nos meios de transporte em substituição ao motor de combustão interna, em caminhões, ônibus e automóveis, e num futuro próximo poderá ser utilizada para a alimentação de equipamentos eletro-eletrônicos em substituição às baterias, nos telefones celulares, computadores, calculadoras, entre outros. As células a combustível constituem uma rota tecnológica em evolução.

Os esforços em ciência, tecnologia, desenvolvimento e engenharia de produtos e processos associados com célula a combustível são altamente justificáveis nesse momento, uma vez que esta forma de geração de energia está no limiar de atingir o estágio comercial. Por isso, requerem-se projetos de duas concepções, uns demonstrativos, que facilitem a compreensão e aceitação dos produtos e processos, e outros de desenvolvimento, a fim de garantir ao país o domínio das tecnologias, que poderão trazer novos paradigmas à questão da geração de energia.

Durante o período de 1977 a 2002, as baterias experimentaram grande inovação e crescimento com o aparecimento de vários sistemas (metais como níquel, cádmio, lítio, sistemas recarregáveis e com forte comercialização primária) com alto desempenho energético. Estes desenvolvimentos foram estimulados pelo advento de dispositivos eletrônicos portáteis como relógios, computadores de bolso, telefones celulares, máquinas fotográficas digitais, etc. O mercado mundial para baterias era aproximadamente de US\$41 bilhões em 2000.<sup>2</sup> A tecnologia básica para células a combustível, durante os anos sessenta, foi usada e disposta no mercado usando-se ácido-fosfórico, metanol, eletrólito de membrana polimérica, carbonatos fundidos, e células de combustível baseadas em óxidos sólidos. O que é notável é o desenvolvimento de engenharia básica das células a combustível, mais o volume de eficiência entre a estrutura e o transporte de gás, conectores de intercélulas, controle de circulação e a incorporação de materiais nanoestruturados em componentes críticos.

O modelamento de baterias e o desempenho de células a combustível usa princípios de eletroquímica básica. As equações de eletroquímica fundamentais foram uma ferramenta poderosa para todos os sistemas de interesse e, atualmente, é possível calcular o desempenho de uma célula com 95% de precisão sem construir de fato e testar a célula. Isto permite desenvolver rapidamente protótipos em tempo menor e desenvolver novos produtos.

Com a ampla utilização de simulações computacionais usando métodos *ab initio*, Dinâmica Molecular, Monte Carlo e métodos Semi-Empíricos é possível estudar, modelar, ajustar e compreender mecanismos de transporte, interações atômicas e moleculares, eletrônicas, etc, nos mais diversos campos da ciência. Claramente, os mais diversos modelos utilizados, em Química e Física, nem sempre são modelos que contemplam propriedades como o de transferenciabilidade ou que corroboram dados experimentais, entretanto podem fornecer resultados significativos.

Esta tese contempla modelos quânticos para a obtenção de cargas parciais, dipolos, quadrupolos e modelos clássicos-estatísticos pelo método de Dinâmica Molecular fazendo uso de ferramentas bem fundamentadas na literatura.

Estudamos sais fundidos, a saber, uma mistura de carbonato de lítio e carbonato de potássio, que são utilizados como eletrólitos em células a combustível. Mostramos dados de estrutura e de coeficientes de transportes obtidos via Dinâmica Molecular e estudamos como estas propriedades são modificadas diante da inclusão de um modelo para efeitos de polarização.

O capítulo 1 faz uma breve revisão histórica de células a combustível e sais fundidos, e no capítulo 2, um resumo dos métodos de Química Quântica. O capítulo 3 trata a parte da simulação computacional, envolvendo o tipo de potencial utilizado, o método da Dinâmica Molecular, os modelos e algoritmos utilizados. O capítulo 4 descreve os detalhes computacionais e o capítulo 5 contém os resultados obtidos nesta tese, assim como as discussões e propostas.

## 1.1 Histórico

### *Célula a Combustível - Os Primeiros 120 Anos.*

O início histórico das Células a Combustível, *CC*'s, começa no século XIX com o trabalho do juiz e cientista britânico Sir William Robert Grove. Suas experiências em 1839 com eletrólise - o uso de eletricidade para decompor água em hidrogênio e oxigênio - conduziu à primeira menção de um dispositivo que seria depois designado como uma *CC*.<sup>1</sup>

Sir Grove argumentou que seria possível inverter o processo de eletrólise e gerar eletricidade da reação de oxigênio com hidrogênio. Para testar esta teoria, ele incluiu duas tiras de platina em garrafas, separadas, fechadas hermeticamente, uma contendo hidrogênio e outra contendo oxigênio. Quando estes recipientes foram submergidos em ácido sulfúrico diluído, começou a fluir uma corrente entre os dois eletrodos e água foi se formando nas garrafas. Para aumentar a voltagem produzida, Sir Grove uniu alguns destes dispositivos em série e produziu o que ele chamou de "battery" de gás. O termo "Célula a Combustível" foi cunhado pelos químicos Ludwig Mond e Charles Langer em 1889 quando tentaram construir o primeiro dispositivo prático, usando ar e gás de carvão industrial.<sup>3</sup>

Ao final do século XIX, com o advento da máquina de combustão interna e a exploração difundida de combustíveis fósseis, a *CC* foi banida ao estado de uma curiosidade científica.

O próximo capítulo, principal, na história da *CC* foi escrito por um engenheiro da Universidade de Cambridge, Dr Francis Thomas Bacon. Em 1932, Bacon ressuscitou a máquina desenvolvida por Mond e Langer fazendo várias modificações no projeto original. Ele também substituiu o eletrólito de ácido sulfúrico pelo hidróxido de potássio alcalino, uma substância menos corrosiva aos eletrodos. Este dispositivo, que ele nomeou "Bacon Cell", estava em essência constituindo a primeira Célula a Combustível Alcalina (*AFC*).<sup>4</sup>

Passariam 27 anos até que se produzisse uma *CC* verdadeiramente funcional. Em 1959, Bacon apresentou uma máquina capaz de produzir 5 kW de potência, energia suficiente para funcionar uma máquina de solda. Nesta época Bacon não era a única pessoa que trabalhava com *CC*'s, e naquele ano Harry Karlhrig, da Allis-Chalmers, um fabricante de equipamentos para fazenda, demonstrava pela primeira vez que uma *CC* faria um veículo se locomover. Combinando 1008 células ele produziu uma pilha de *CC*, que poderia gerar 15 kW de potência para movimentar um trator.<sup>5</sup> O desenvolvimento destas células ajudou a direcionar o modo como a comercialização de *CC* é conhecida hoje.

*Os 40 anos seguintes.*

A história recente da *CC* pode ser encarada como começando em 1960. Naquela época, uma nova agência governamental nos EUA, Aeronáutica Nacional e Administração de Espaço (*NASA*), procurava dar seguimento à pesquisa que pudesse levar a uma série de vôos espaciais, possivelmente, tripulados. Tinha sugestões para usar baterias, entretanto elas eram muito pesadas, as solares eram muito caras e a nuclear muito arriscada. Inicia-se a busca de alternativas e uma *CC* era uma possível solução. A *NASA* agregou e premiou várias pesquisas para desenvolvimento de um equipamento que funcionasse na prática.

Esta procura conduziu ao desenvolvimento da primeira Membrana de Troca de Próton (*PEM*). Em 1955, Willard Thomas Grubb, um químico que trabalhava para a General Electric (*GE*) modificou a forma da *CC* original, usando uma membrana de troca-iônica de poliestireno sulfonado como eletrólito. Três anos depois, outro químico da *GE*, Leonard Niedrach, inventou um modo de depositar platina nesta membrana que ficou conhecido como “Grubb-Niedrach fuel cell”.

Ainda por volta de 1960, o fabricante de aeronaves “Pratt & Whitney” comprou as patentes de Bacon para a AFC. A companhia modificou a forma original para reduzir o peso e desenvolveu uma célula que provou ser mais eficiente que a PEM da GE.<sup>5</sup> Como resultado, Pratt & Whitney assinaram um contrato com a NASA para prover de CC a astronave Apollo. A partir daí, células alcalinas foram usadas na maioria das missões subsequentes, inclusive nos vôos da nave espacial. Um benefício adicional de usar uma CC é que elas produzem água potável como um subproduto. Havia pouco trabalho de desenvolvimento neste momento em CC para aplicações de terra, apesar do interesse em aplicações espaciais.

A crise do petróleo em 1973 renovou o interesse e deu um novo início nas pesquisas sobre CC para aplicações terrestres, com o governo dos EUA tentando reduzir sua dependência em importações de petróleo. Várias companhias e organizações governamentais começaram a empreender pesquisa em como superar os obstáculos para a comercialização e difusão de CC. Ao longo dos anos 70, um enorme esforço de pesquisa foi dedicado a desenvolver materiais necessários, identificar a fonte de combustível ótima e reduzir o custo, drasticamente, desta nova tecnologia.

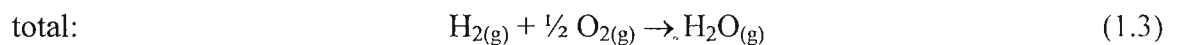
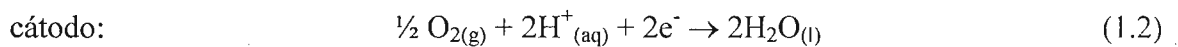
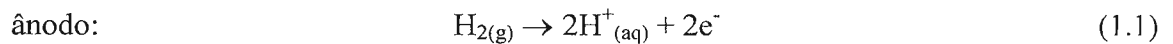
Finalmente, nos anos 90, mais de 150 anos depois das experiências de Sir Grove, a promessa de barateamento, a obtenção de energia limpa e renovável, começou a tornar-se realidade com as primeiras CC viáveis. Inovações técnicas durante a última década, incluída no lançamento do primeiro veículo movido com este combustível, abasteceu um veículo da companhia canadense Ballard em 1993. Dois anos depois, uma pilha de CC, com uma potência apreciável foi apresentada pelas empresas Ballard e Daimler Benz.

Nos últimos anos, temos visto CC instaladas em hospitais, em escolas e muitos fabricantes de automóveis estão usando CC em vários protótipos. CC deram energia a um ônibus em Chicago e em Vancouver, assim como em outras cidades na América do Norte e Europa, que esperam entregar veículos funcionais no futuro próximo.

As preocupações das décadas futuras, o esvaziamento de recursos naturais e os danos ambientais causados pela queima difundida de combustíveis fósseis ajudarão a dirigir o desenvolvimento e aplicações de *CC* em transportes e fontes de energia estacionárias. O que era apenas uma curiosidade científica do século XIX, tornou-se pesquisa de alta tecnologia, com a produção e o uso de *CC* crescendo de fato, e trazendo grandes benefícios no que diz respeito à utilização, armazenamento, energia limpa e renovável.

## 1.2 Célula a Combustível

CC's são baterias (pilhas) que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica. Elas possuem uma operação contínua graças à alimentação constante de um combustível, ocorrendo a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo, como mostra o exemplo abaixo, considerando a reação mínima:



Escolhendo-se, por exemplo, o hidrogênio como combustível e o oxigênio como oxidante, tem-se no exemplo acima a denominada célula ácida com a formação de água e a produção de calor, além da liberação de elétrons livres, que podem gerar trabalho elétrico. Um esquema simplificado de uma CC (MCFC) é apresentado na Figura 1.1. Os carbonatos são conduzidos até o ânodo, onde se combinam com os íons  $\text{H}_2$ , produzindo água e dióxido de carbono. Diferentemente dos motores a combustão, que têm sua eficiência teórica (máxima) determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência teórica,  $\eta$ , das CC's é dada pelo quociente entre a energia livre de reação,  $\Delta G_r$ , e a entalpia da reação,  $\Delta H_r$ , segundo a equação (1.4).

$$\eta_{\text{eletroquímico}} = \Delta G_r / \Delta H_r \quad (1.4)$$

Harmut, Gotz e Linardi,<sup>6</sup> mostram valores de eficiência para a reação de combustão em fase gasosa em função da temperatura segundo o processo eletroquímico e o ciclo de Carnot. A eficiência teórica eletroquímica diminui de 86 a 70% na faixa de temperaturas de 100 a 1000°C. A eficiência de Carnot, por sua vez, eleva-se de 0 a 70% na mesma faixa e somente a temperaturas superiores a 1000°C é maior que a eficiência teórica eletroquímica. Portanto, células a combustível a hidrogênio apresentam uma eficiência teórica significativamente maior que máquinas de Carnot, principalmente a baixas temperaturas. Os autores também mostram, comparativamente, a curva da conversão eletroquímica do metano. Neste caso, a eficiência teórica encontra-se muito próxima de 100% em toda a faixa de temperatura mostrada no artigo. O metano torna-se, assim, o armazenador de energia primário de preferência para células a combustível. Enquanto um processo de reforma industrial consome 30.000 m<sup>3</sup>/h de gás natural, uma bateria de células a combustível de 200 kW, com uma eficiência total de 40%, consome apenas 50 m<sup>3</sup>/h do mesmo combustível.

A eficiência dada pela equação (1.4) tem uma fraca dependência da temperatura quando comparada à dada pelo ciclo de Carnot. Assim, as CC's possibilitam altas eficiências, ou seja, um melhor aproveitamento do combustível, mesmo e especialmente em baixas temperaturas. Na prática, obtêm-se eficiências de 55% a 60% para o sistema de CC global. Deve-se, porém, salientar que instalações convencionais modernas, com turbinas a gás otimizadas, também já atingem valores de eficiência acima de 50%. Por isso, tem-se que esse indicador, isoladamente, não é a principal vantagem de sistemas de geração de energia com CC, mas sim o seu inerente fator ecológico, além de serem silenciosos, compactos e de fácil manutenção. Por estas razões, vislumbra-se um mercado para sistemas de CC para geração de energia com aplicações localizadas de até alguns MW de potência, como, por exemplo, em hospitais, condomínios residenciais, repartições públicas, etc.



Existem vários tipos de CC's, classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam e, conseqüentemente, a sua temperatura de operação. A Tabela 1.1 relaciona os tipos desenvolvidos até o presente e suas características principais, vantagens, desvantagens e aplicações mais relevantes. Os modelos de células, classificados segundo a sua temperatura de operação, envolvem materiais constituintes distintos e técnicas de construção diversas. As vantagens das CC's aumentam quando se tem por finalidade a geração de energia móvel, caso das células de baixa temperatura, onde a eficiência fica bem acima da dos motores convencionais. A aplicação deste tipo de CC é, então, a tração automotiva.

Tabela 1.1 – Tipos, características e aplicações de CC's

Tipo (*)	Eletrólito	Faixa de temp. ° C	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PEMFC	Polímero (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	20-120	Alta densidade de potência, Operação flexível Mobilidade	Custo da membrana e catalisador. Contaminação do catalisador com CO	Veículos automotores, Espaçonave, Unidades estacionárias.
PAFC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160-220	Maior desenvolvimento tecnológico, Tolerância a CO	Controle da porosidade do eletrodo. Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias, Geração de calor
MCFC	Carbonatos fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	550-660	Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> Eletrodos à base de Ni	Corrosão do cátodo. Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias. Cogeração de eletricidade / calor
SOFC	ZrO <sub>2</sub> (zircônia) (O <sup>2-</sup> )	850-1000	Alta eficiência (cinética favorável), A reforma do combustível pode ser feita na célula	Problemas de materiais. Expansão térmica	Unidades estacionárias. Cogeração de eletricidade / calor

(\*) PEMFC (Proton Exchange Membran Fuel Cell), PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) e SOFC (Solid Oxid Fuel Cell)

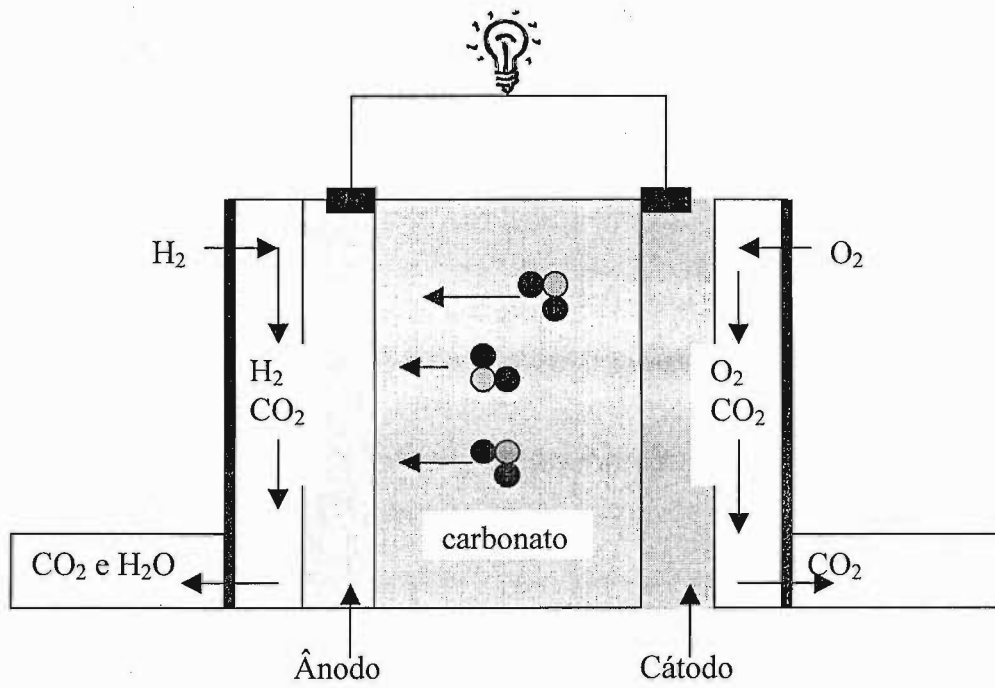


Figura 1.1– Esquema simplificado de uma célula a combustível.

### 1.3 – Sais Fundidos

A história e a utilização de sais fundidos como eletrólitos, praticamente, se mistura com a da CC. Carbonatos fundidos abastecem dispositivos de CC que trabalham a altas temperaturas. Como tal, a história técnica de ambos, células e sais fundidos, parece arraigar-se em linhas similares de pesquisa, com alguma divergência aparecendo por volta de 1950.

Em 1930, Emil Baur e H. Preis na Suécia experimentaram eletrólitos de óxidos sólidos a alta temperatura e encontraram problemas com baixa condutividade elétrica e reações químicas não desejadas entre o eletrólito e vários gases (incluindo monóxido de carbono). Na década seguinte, O.K. Davtyan na Rússia explorou um pouco mais esta área, mas com pequeno sucesso. Nos anos 50, os cientistas Holandeses G.H.J. Broers e J.A.A. Ketelaar recomeçaram o estudo de óxidos sólidos atentando para trabalhos anteriores e suas limitações, não fizeram grandes progressos. Em meados de 1960 focalizaram em eletrólitos fundidos, sais de carbonato, fazendo uma célula que usa um eletrólito com mistura carbonato de lítio/sódio e (ou) potássio, impregnados num disco de óxido de magnésio poroso. A célula funcionou por seis meses, mas as reações eram lentas.

Pelo menos dois grupos de pesquisa, nos anos 60, trabalhavam com semi-sólidos ou "pasta" de eletrólitos e investigando processos de difusão nos eletrodos.<sup>8</sup> Em 1965, o Exército Americano é mobilizado a testar algumas células de carbonatos fundidos desenvolvidas pelo *Equipment Research and Development Center* em Ft. Belvoir e fabricadas pela *Texas Instruments*. Testaram células com base em tamanho e produção de energia variando de 100 watts a 1.000 watts usando um reformador externo para o hidrogênio.

Estudamos nesta tese um sal fundido de carbonato de lítio e carbonato de potássio (experimentalmente a  $650^0 \sim 700^0C$ ) usado como eletrólito em CC's. É importante salientar que embora este sistema possa ser denominado como um líquido iônico, não usaremos este jargão.

Chamaremos nosso sistema de sal fundido. O termo “Ionic Liquid” (Líquido Iônico - *IL*)<sup>9</sup> é atualmente utilizado para descrever sais orgânicos que fundem abaixo de 100°C e que tenham uma extensão líquida apreciável. Entretanto, *IL* define uma *classe* de fluidos em vez de um grupo pequeno de exemplos individuais – as implicações deste, com respeito à escolha de *IL*'s por particularidade, qualidade específica, processos, são desenvolvidos para cada situação desejada, posteriormente. A maior parte, comumente estudada, destes sistemas contém amônia, fósforo, piridina ou cátions imidazólio. São solventes tecnológicos, relativamente avançados, podendo ser projetados e ajustados para garantir aplicações particulares. Oferecem propriedades químicas e físicas interessantes que atraem a atenção de muitos pesquisadores, que tentam redesenhar processos químicos para reduzir ou eliminar perdas de solventes, compostos orgânicos particularmente voláteis. Seddon<sup>10</sup> fez observações sobre 1018 sais orgânicos simples, em que podiam conter líquidos iônicos potenciais e que poderiam ser preparados variando a substituição na escolha de ânions.

## Referências:

- 1– Liebhavsky, H.A., Caims, E.J., *Fuel Cells and Fuel Batteries*, Willey, New York (1968).
- 2– MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia. Programa Brasileiro de Células a Combustível. Brasil.
- 3– Mond, L., Langer, C., *Proc. R. Soc. London*, **46**, 296 (1889).
- 4– Adams, A.M., Bacon, F.T., Watson, R.G.H., in *W. Mitchell (ed), Fuel Cells*, Academic Press, New York, 129 (1963).
- 5– Broers, G.H.J., H. Ketelaar, J.A.A., in *Young, G.H.(ed), Fuel Cells*, vol.1, Rheinhold, New York, 78 (1960).
- 6– Hartmut, W., Götz, M., Linardi, M., *Química Nova*, **23**, 4 (2000).
- 7 – Appleby, A.J., *J. Power Sources*, **15**, 49 (1994).
- 8 – Holbrey, J.D., Rogers, R.D., *Ionic Liquids Synthesis*; P., Wasserscheid, Welton, T., Eds., VCH-Wiley, Weinheim, **41** (2002)., *Ionic Liquids Synthesis*, ed. Wasserscheid, P., Welton, T., VCH-Wiley, Weinheim (2002); *Ionic Liquids; Industrial Applications, Green Chemistry*, ed. Rogers, R.D., Seddon, K.R., ACS Symposium Series 818, American Chemical Society, Washington DC (2002).
- 9 - Seddon, K.R., *The International George Papatheodorou Symposium: Atas*; Boghosian, S., Dracopoulos, V., Kontoyannis, C.G., Voyiatzis, G.A., Eds., Institute Engineering e High Temperature Chemical Processes de Chemical, Patras, **131** (1999).

## 2 – MÉTODOS QUÂNTICOS E O MÉTODO DA EQUALIZAÇÃO DA ELETRONEGATIVIDADE

Muitos métodos teóricos foram criados e desenvolvidos ao longo dos últimos anos com o intuito de explicar a natureza que nos cerca. Cada vez mais sofisticados, os programas computacionais utilizados em Química, Física, Biologia, etc, estão direcionados a obter uma ampla variedade de informações moleculares, indo desde interações fundamentais até propriedades macroscópicas de sólidos e líquidos.

Este capítulo é dedicado aos métodos de Química Teórica que estão bem estabelecidos e sendo amplamente utilizados pela comunidade científica. Na primeira seção, apresentaremos aspectos essenciais de cada método utilizado nessa tese. Na seqüência passaremos então a uma discussão sobre as diferentes técnicas teóricas de obtenção dos valores das cargas atômicas. Por fim, a terceira e quarta seções são dedicadas ao Método da Equalização da Eletronegatividade (EEM) e ao método de Cargas Flutuantes (FC) que estão diretamente relacionados com a metodologia das simulações de Dinâmica Molecular aplicada nesta tese.

Adiantamos que fomos breves nas primeiras seções deste capítulo por dois motivos. O primeiro motivo é o fato destes já estarem descritos em detalhes em diversos livros na área da Química Quântica e bastante divulgados na literatura da área. Portanto, essas seções terão como objetivo apresentar a nomenclatura básica e os métodos utilizados na análise dos resultados dessa tese. O segundo motivo está em nossa intenção de descrever a implementação do Método da Equalização da Eletronegatividade, pois existem diferentes vertentes teóricas disponíveis<sup>1</sup> para a modelagem da flutuação de carga intramolecular.

## 2.1 - O Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (*HF*)<sup>2</sup> é um dos métodos mais difundido em cálculos de Química Teórica, além de servir de ponto de partida para outros métodos mais sofisticados.

A idéia central de qualquer método quântico é tentar obter a solução da equação de Schroedinger

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}) = \mathbf{E}\Psi(\mathbf{r}) \quad 2.1$$

onde  $\mathbf{H}$  é chamado de Hamiltoniano que contém,  $\Psi(\mathbf{r})$ , uma função de onda obtida e  $\mathbf{E}$  é o autovalor obtido quando resolvida a equação. Se a função de onda for independente do tempo, diz-se usualmente que a solução encontrada neste caso é uma solução estacionária. Na prática, porém, não há solução exata para esta equação quando tratamos de sistemas constituídos de muitos corpos, sendo então necessário recorrer à aproximações e simplificações.

A essência do método de Hartree-Fock consiste em resolver o problema eletrônico, substituindo o problema de resolver uma função de onda de muitos elétrons, pelo problema de resolver n-funções de onda de 1-elétron.

Utilizando o fato de que os elétrons têm massa muito menor que os núcleos atômicos, adaptando-se assim quase que instantaneamente à uma nova configuração nuclear, divide-se o Hamiltoniano em um termo eletrônico e um outro nuclear. Essa separação de variáveis constitui o esquema conhecido por aproximação de Born-Oppenheimer.<sup>3</sup> De modo geral, a aproximação de Born-Oppenheimer funciona bem, salvo casos com características especiais<sup>4</sup>, como por exemplo: o efeito Jahn-Teller, que comumente é visto como distorções em ligações do tipo metal-ligante. Em geral, essas distorções não são favorecidas, pois diminuem a energia de ligação metal-ligante,

entretanto, elas provocam um desdobramento secundário dos orbitais  $d$ , o que pode resultar numa energia de estabilização extra para o complexo.

Cabe ressaltar que tanto sob o ponto de vista teórico, como principalmente sob o ponto de vista da interpretação físico-química dos resultados experimentais, esta é uma importante aproximação (aproximação *HF*) segundo a qual num sistema molecular cada elétron se move sob a ação de um campo central efetivo, resultante da atração dos núcleos, e de um campo médio, produzido pelos outros elétrons do sistema. Geralmente, as soluções encontradas fazem uso de uma combinação linear de orbitais atômicos (*LCAO: Linear Combination Atomic Orbitals*), onde os orbitais são expandidos numa base conhecida.

Na literatura de cálculos moleculares, costuma-se chamar de solução HF ao limite de energia eletrônica quando o conjunto de funções base se torna completo, ao passo que a energia obtida com um conjunto de funções base finito é chamada de solução de campo auto consistente (*SCF*). Felizmente, a solução *SCF* se aproxima rapidamente da solução de Hartree-Fock à medida que se aumenta o número de funções base atingindo-se o “Limite Hartree-Fock” muito antes do conjunto de funções base ser completo.<sup>5</sup> Na prática, a escolha de um determinado conjunto de funções base reforça a idéia da importância de uma escolha criteriosa do mesmo, visto que se conter um pequeno número de termos, pode conduzir a uma descrição equivocada da função de onda do sistema. Por outro lado, um conjunto muito maior de funções base pode tornar os cálculos computacionalmente inviáveis.

Existem várias formas de se escrever uma base e as mais comuns são as do tipo STO (Orbitais do tipo Slater), que normalmente podem ser escritas em termos de harmônicos esféricos, e GTO (Orbitais do tipo gaussiana),<sup>6</sup> que são em geral usadas como combinações de funções gaussianas para representar orbitais do tipo Slater, sendo que a natureza ou o tipo de abordagem do problema define que tipo de funções base deve ser utilizada.



## 2.2 – Métodos pós-Hartree-Fock

Na sua grande maioria, os métodos pós-Hartree-Fock buscam corrigir a falha existente no método de Hartree-Fock, a falta de correlação eletrônica. Normalmente a energia de correlação eletrônica é definida como sendo a energia exata do sistema menos a energia obtida via Hartree-Fock.

Existem vários métodos descritos na literatura<sup>6</sup> que se preocupam com a forma de corrigir a falha existente na aproximação Hartree-Fock. Nessa seção, apresentamos os métodos mais confiáveis e difundidos na literatura, a saber: método de interação de configurações, método perturbativo e de clusters acoplados. Todos foram utilizados nessa tese.

### 2.2.1 – Interação de Configurações

A idéia básica da teoria de Interação de Configuração (*CI*)<sup>6</sup> é que a função de onda eletrônica  $\Psi$  não seja representada apenas por um único determinante, mas sim, por uma combinação de determinantes. As funções de onda utilizadas no método Hartree-Fock podem ser o ponto de partida, assim as funções são escritas com uma combinação linear dos orbitais obtidos. Se esta combinação contém todo os orbitais, a configuração é dita completa. A construção destes determinantes é baseada na promoção de elétrons que estão em orbitais ocupados e que vão para orbitais desocupados (virtuais). Essas promoções definem as chamadas excitações eletrônicas.

Assim sendo, temos uma combinação linear de configurações do tipo

$$|\Psi\rangle = |\phi_0\rangle + \sum_{ct} T_c^t |\phi_c^t\rangle + \sum_{\substack{ct \\ du}} T_{cd}^{tu} |\phi_{cd}^{tu}\rangle + \sum_{\substack{ct \\ du \\ ev}} T_{cde}^{tuv} |\phi_{cde}^{tuv}\rangle + \dots \quad 2.2$$

onde o primeiro termo corresponde à solução *HF*, o segundo termo é uma excitação simples, o terceiro termo corresponde a uma excitação dupla e assim sucessivamente. *T* é chamado de operador de cluster e os índices e suas quantidades subscritas referem-se a orbitais ocupados e os índices sobrescritos a quantidades de orbitais virtuais.

### 2.2.2 – Teoria de Perturbação de Muitos Corpos

A Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT: Many-Body Perturbation Theory)<sup>6</sup>, muitas vezes associada aos nomes Rayleigh e Schroedinger, é uma outra forma usada sistematicamente na comunidade científica de se obter a energia de correlação eletrônica. Enquanto o método *CI* (Interação de Configuração) considera relevante sistematizar as correções na energia e na função de onda através dos diferentes níveis de excitação, a teoria de perturbação tenta assegurar-se de que as contribuições mais importantes estejam incluídas na função de onda obtida. No esquema proposto por Møller e Plesset, a energia de *HF* é correta até primeira ordem e as correções de correlação são obtidas a partir de segunda ordem em diante.

A principal vantagem de *MBPT* é a sistematização das correções que neste caso são calculadas ordem a ordem. Em princípio, assume-se que o Hamiltoniano eletrônico total possa ser decomposto em partes envolvendo o potencial de 1-elétron,  $H_0$ , e uma perturbação,  $V$ , podendo ser escrito como

$$H = H_0 + \lambda V \quad 2.3$$

onde  $\lambda$  é um coeficiente escolhido que deve dar o peso de cada perturbação no sistema. Assim as autofunções e os autovalores são escritos de forma perturbativa,

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad 2.4$$

e

$$|\Psi_i\rangle = |\phi_i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad 2.5$$

onde o índice  $i$  refere-se ao  $i$ -ésimo estado e  $E_i^n$  é a energia de  $n$ -ésima ordem. Esta energia pode ser particionada em um número finito de termos, cada qual correspondendo às diferentes excitações ou estados intermediários, que podem ser gerados a partir da função *SCF*. Então, a correção de ordem  $n$  é escrita como

$$E_i^n = E_n^S + E_n^D + E_n^T + \dots, \quad 2.6$$

onde  $S, D, T, \dots$ , referem-se, respectivamente às excitações simples, duplas, triplas, etc..

### 2.2.3 – Coupled Cluster

A teoria de Coupled-Pair Many-Electron, comumente chamada de Coupled Cluster (CC)<sup>7</sup>, ou aglomerados acoplados, até o presente momento é reconhecidamente um dos métodos mais

sofisticados na tentativa de se obter a energia de correlação eletrônica. Seu objetivo é introduzir interações entre elétrons dentro de clusters, como também entre os próprios clusters e permitir que a função de onda contenha todos os possíveis clusters desconexos. Uma imagem pictórica do método é, por exemplo, imaginar um elétron de um átomo interagindo com outro elétron separadamente e, depois, estes mesmos dois elétrons interagindo com outros dois elétrons e assim sucessivamente interagindo com o restante dos elétrons do átomo. Este processo se repete quando se tem uma molécula (A-B), com  $N$  elétrons, ou seja, os elétrons do átomo “A” desta molécula interagem entre si e conjuntamente com os elétrons do átomo “B” da mesma molécula.

É chamada de aproximação CCD quando somente determinantes duplamente substituídos são considerados. Determinantes que contém substituições simples e duplas são chamados de aproximação CCSD e se considerarmos também as substituições triplas teremos a aproximação CCSDT. Outra forma de se incluir as substituições triplas é a aproximação CCSD(T), neste caso as substituições são incluídas de forma perturbativa. Um esquema chamado CCD+ST(CCD) é uma forma de se incluir, também, de forma perturbativa, substituições duplas e simples mais triplas. A dependência do tempo de computação de um cálculo CCD para um CCSDT varia de  $N^6$  para  $N^8$  funções base, mostrando que a inclusão das substituições simples e triplas no operador de cluster aumenta de forma considerável o tempo computacional.

Assim, podemos perceber que todos os métodos apresentados são bastante sofisticados e que se pode escolher entre estes o que melhor se ajusta ao problema a ser resolvido ou ainda fazer um estudo sistemático sobre uma determinada propriedade utilizando os vários métodos. Isso ficará evidente na apresentação e discussão dos resultados ao longo do capítulo 5 deste trabalho.

### 2.3 – Cargas Atômicas

A representação usual e mais simples das propriedades eletrostáticas de líquidos é através do potencial gerado por cargas pontuais, centradas em cargas atômicas. Como o valor médio de uma carga sobre um átomo não é uma quantidade definida na Mecânica Quântica, várias técnicas têm sido propostas<sup>8,9</sup> para representar uma densidade de carga molecular  $\rho(r)$ .

Essa densidade eletrônica num átomo ou molécula é uma propriedade local, ou seja, ela é definida no espaço por um vetor posição  $r$ . Uma das formas mais usuais de se obter esta densidade é usando a teoria dos orbitais moleculares,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad 2.7$$

onde  $\Psi_i$  representa o  $i$ -ésimo orbital molecular duplamente ocupado num sistema que contém  $N$ -elétrons.

A distribuição probabilística contida na função de onda é a informação que obtemos quando um cálculo como o da equação (2.7) é feito, ou seja, precisamos do quadrado da função de onda obtida em cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) ou em cálculos semi-empíricos para termos uma interpretação física clara. A densidade eletrônica pode ser medida experimentalmente através de técnicas de difração de raios-X.<sup>10</sup> Então, cálculos teóricos que envolvem a densidade eletrônica são de grande valia, já que os resultados obtidos via experimentos além de serem escassos são limitados a estruturas cristalinas e sabe-se que muitas propriedades físicas e químicas são influenciadas pela densidade eletrônica, tais como reatividade<sup>11</sup>, interações intermoleculares<sup>12</sup>, etc.

Kohn e Hohenberg, nos anos 60<sup>13</sup>, mostraram a importância da densidade eletrônica na formulação da teoria do Funcional da Densidade (DFT) que, segundo eles, faz o papel central determinando a forma da função de onda e com isso as propriedades eletrônicas do estado fundamental de átomos ou moléculas.

É muito comum necessitarmos de parâmetros que representem de forma adequada, simples e concisa, a densidade de carga de um sistema atômico ou molecular. Neste ponto, entra o conceito de cargas parciais que é bastante utilizado quando necessitamos de modelos que representam termos multipolares. Estes termos aparecem em expansões de densidade de carga atômica. Entretanto, em cálculos de Química Quântica, ao contrário da densidade eletrônica, as cargas atômicas não são observáveis e só podem ser obtidas via quadrado da função de onda.

Nas subseções seguintes, apresentamos os métodos utilizados para o cálculo das cargas nessa tese (Método de Mulliken, ChelpG e Método da Equalização da Eletronegatividade).

### 2.3.1 - Cargas de Mulliken

A obtenção das cargas atômicas via análise de população de Mulliken<sup>14</sup> é bastante difundida na comunidade científica pelo fato de a maioria dos cálculos *ab initio* ou semi-empíricos empregarem o modelo de orbitais moleculares em seu escopo. A densidade eletrônica pode ser expressa em termos de orbitais atômicos da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N P_{ij} \phi_i \phi_j \quad 2.8$$

onde  $P_{ij}$  são os elementos da matriz densidade eletrônica. A integração da equação (2.8) dá a população eletrônica do sistema, isto é, a soma de todas as populações para todos os orbitais atômicos,  $n_i$ , de uma molécula deve ser igual ao número de elétrons do sistema, ou seja,  $\sum n_i = N$ . Dessa forma, a população para o átomo A de uma molécula, e sua respectiva carga líquida,  $q_A$ , podem ser obtidas por,

$$N_A = \sum_{i \in A} n_i \quad 2.9$$

$$q_A = Z_A - N_A \quad 2.10$$

onde  $Z_A$  é a carga atômica.

Como todo modelo, o de Mulliken também exhibe algumas falhas e uma delas está na deficiência em descrever o momento de dipolo. Do ponto de vista fundamental, esse problema se origina no cálculo das populações de superposição, onde se considera uma divisão entre estas populações. Esta divisão leva em conta populações idênticas entre dois átomos que contenham eletronegatividades diferentes<sup>15</sup>. Outro detalhe que torna o método menos atraente é a forte dependência com o conjunto de funções base empregado para descrever o sistema. Ainda assim, o modelo continua sendo aplicado e, em muitos casos<sup>16</sup>, tem mostrado resultados satisfatórios.

### 2.3.2 - Cargas derivadas do potencial (ChelpG = Cargas baseadas numa malha de potencial eletrostático)

Outro método para representar o potencial eletrostático intermolecular é conhecido na literatura como método de cargas derivadas do potencial, ou método CHELPG (*Charges from Electrostatic Potential Grid based*), proposto por Breneman e Wiberg<sup>17</sup>. Neste método, o cálculo das cargas derivadas do potencial deve incluir: a determinação de uma função de onda apropriada; a determinação do potencial eletrostático em vários pontos em torno do átomo ou molécula; e o cálculo das cargas, em posições pré-definidas, por meio de um ajuste de mínimos quadrados dos potenciais eletrostáticos clássicos e quânticos.

Com relação a esse ajuste, generalizações podem ser feitas em seu procedimento como, por exemplo, usar valores de cargas de forma a reproduzir não somente a carga molecular como também o momento de dipolo<sup>18</sup>, o que representaria introduzir mais três equações de vínculo, uma para cada componente do momento de dipolo da molécula.

Esse método tem produzido resultados bastante promissores quando aplicado à simulação molecular em fase condensada, em particular, à simulação de líquidos.<sup>18-20</sup> Isso ocorre, em parte, devido à representação efetiva que o conjunto de cargas CHELPG fornece para os efeitos de polarização existentes em fase condensada, os quais podem ser parcialmente incorporados ao conjunto de cargas fixas no campo de força. De certa forma, esses efeitos de polarização estão incluídos em modelos como o OPLS (*Optimized Potential for Liquid Simulation*), desenvolvido por Jorgensen et.al.<sup>21-23</sup>.



## 2.4 - O Método DFT (Density Functional Theory) e o Método da Equalização de Eletronegatividade

Com a publicação, em 1964, dos teoremas de Hohenberg e Kohn<sup>13</sup>, sobre o uso da densidade eletrônica como variável básica, foram fornecidos os fundamentos da teoria do funcional da densidade (DFT : Density Functional Theory). Os dois teoremas propostos mostram que existe um funcional de energia exato da densidade eletrônica,  $E[\rho]$ , e um princípio variacional exato para este funcional. Em 1965, Kohn e Sham<sup>21</sup> propuseram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional de energia exato, popularmente conhecido como método de Kohn-Sham (método KS). Desde a publicação deste dois artigos, o método DFT tem atraído cada vez mais a atenção da comunidade científica e, atualmente, é largamente usado para se estudar sistemas cada vez mais complexos.

É uma vantagem muito grande o número de elétrons,  $N$ , e a densidade eletrônica,  $\rho$ , desempenharem um papel central no DFT, pois é muito mais difícil relacionar a função de onda de muitos elétrons com a estrutura e reatividade molecular, do que com quantidades observáveis mais simples tais como a densidade eletrônica e o número de elétrons.

O método DFT apresenta em seu escopo toda a fundamentação de conceitos importantes na descrição teórica de reações químicas, tais como potencial químico, associado à eletronegatividade, conceito de dureza (*hardness*) e maciez (*softness*)<sup>22</sup> e outros índices de reatividade química<sup>22</sup>.

Segundo Pauling, a eletronegatividade pode ser entendida como o poder de um átomo atrair elétrons para si numa molécula.

Mulliken propôs que, dadas duas espécies, "a" e "b", a energia necessária para "a" retirar um elétron de "b" é  $I_b - A_a$ , onde  $I$  e  $A$  são o potencial de ionização e a afinidade eletrônica,

respectivamente. Da mesma forma, a energia necessária para “b” retirar um elétron de “a” é  $I_a - A_b$ . Quando a e b apresentam a mesma eletronegatividade,  $I_a - A_b = I_b - A_a \rightarrow I_a + A_a = I_b + A_b$ , podemos definir a eletronegatividade da seguinte forma:  $\chi_m = \frac{1}{2} (I + A)$ , que é a eletronegatividade proposta por Mulliken.

O princípio da equalização da eletronegatividade tem levado ao desenvolvimento de formalismos para o cálculo de cargas atômicas em moléculas onde pode haver uma dependência com a geometria. Um destes formalismos tem como base rigorosa o teorema de Hohenberg e Kohn, que invoca o conceito de um átomo numa molécula, fazendo o particionamento da densidade molecular em pequenas densidades atômicas. Parr e colaboradores têm mostrado que a eletronegatividade,  $\chi$ , de qualquer espécie química nada mais é a derivada da energia com respeito ao número de partículas, onde a energia calculada é a energia para o funcional de um sistema de N-elétrons caracterizado por um potencial externo,  $v(\mathbf{r})$ , produzido por uma carga efetiva, Z. O potencial químico neste caso é dado pelas expressões,

$$\mu = (\delta E[\rho] / \delta \rho)_v \quad 2.11$$

$$\mu = (\delta E / \delta N)_v \quad 2.12$$

ou ainda,

$$\mu = -\chi_m = -\frac{1}{2} (I + A) \quad 2.13$$

O método DFT coloca em cena uma justificativa mecânico quântica para a eletronegatividade, que é um conceito usado intuitivamente por químicos, e que valida o postulado de Sanderson<sup>23</sup> que diz que dois ou mais átomos combinados para formar uma molécula tem suas eletronegatividades equalizadas. De qualquer forma, não somente as eletronegatividades atômicas, mas todo e qualquer tipo arbitrário de partição do número total de

elétrons tem em si uma forma de estado de equilíbrio independente do tipo de funcional densidade, ou seja, qualquer forma de se obter o número de elétrons num dado funcional de densidade, a soma final deve conter todos os elétrons do sistema.

O método PEOE (*Partial Equalization Orbital Electronegativity*)<sup>24</sup> usa um esquema iterativo para calcular as cargas parciais, calculando o deslocamento de cargas, ( $dq$ ), para diferentes separações entre átomos. Neste caso, somente os primeiros vizinhos são considerados em cada ciclo, sendo que o deslocamento de carga é calculado como se existisse apenas uma ligação simples entre dois átomos (cujas eletronegatividades seriam  $\chi_i$  e  $\chi_j$ ), de forma que

$$dq = 0.5 (\chi_i - \chi_j) / \chi_j^+ \quad 2.14$$

onde  $\chi_j^+$  é a eletronegatividade do íon positivo  $j$  com  $\chi_i > \chi_j$ . A influência do segundo e terceiro vizinho e sucessivamente vão diminuindo gradativamente em cada ciclo.

Outro formalismo muito parecido é o FEOE (*Full Equalization Orbital Electronegativity*)<sup>24</sup> onde neste caso a energia obtida e o potencial químico de um átomo numa molécula são funções do número de elétrons e do potencial externo aplicado, visto como uma carga efetiva  $Z$ . As formas algébricas da energia e do potencial químico neste formalismo são:

$$E(N, Z) = E^0 + \left[ \frac{\partial E}{\partial N} \Delta N + \frac{\partial E}{\partial Z} \Delta Z \right] + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} (\Delta N)^2 + \frac{2\partial^2 E}{\partial N \partial Z} \Delta N \Delta Z + \frac{\partial^2 E}{\partial Z^2} (\Delta Z)^2 \right] + \dots \quad 2.15$$

$$\mu(N, Z) = \mu^0 + \frac{\partial \mu}{\partial N} \Delta N + \frac{\partial \mu}{\partial Z} \Delta Z + \dots \quad 2.16$$

De acordo com o esquema que utilizamos no EEM<sup>25</sup>, as eletronegatividades de todos os átomos em uma molécula isolada são iguais, ou seja,  $\chi_{i1} = \chi_{i2} = \dots = \chi_i$ , onde  $\chi_{ia}$  é a eletronegatividade de um átomo  $a$  em uma molécula  $i$  e  $\chi_i$  é a eletronegatividade da molécula. Neste modelo, a energia total aproximada de um sistema molecular contendo  $N$  átomos é dada por,

$$E_{tot} = \sum_a^N \left( E_a^0 + \chi_a^0 q_a + \frac{1}{2} J_a^0 q_a^2 \right) + \sum_{b \neq a} U_{ab} \quad 2.17$$

onde,  $E_a^0$ ,  $\chi_a^0$ ,  $J_a^0$  são, respectivamente, a energia, eletronegatividade e dureza do  $a$ -ésimo átomo em um estado neutro e isolado,  $q_a$  é a carga atômica pontual centrada no átomo  $a$  e  $U_{ab}$  é o potencial de interação entre as cargas situadas nos centros  $a$  e  $b$ . A partir da equação 2.17, e usando a definição de eletronegatividade que envolve a energia total do sistema, a eletronegatividade efetiva do átomo  $a$  é dada pela derivada da energia, 2.17, com respeito à carga  $q_a$ ,

$$\chi_a = \chi_a^0 + J_a^0 q_a + \sum_{b \neq a} \frac{\partial U_{ab}}{\partial q_a} \quad 2.18$$

Deste modo, é possível obter as cargas atômicas a partir de parâmetros de dureza, eletronegatividade e da especificação do potencial  $U_{ab}$ . No nosso caso, utilizamos o método de equilíbrio de cargas proposto por Rappé e Goddard<sup>26</sup>, onde a eletronegatividade de um átomo  $a$  é reescrita na forma,

$$\chi_a = \chi_a^0 + J_a^0 q_a + \sum_{b \neq a} J_{ab} q_b \quad 2.19$$

onde o termo,  $J_{ab}$ , que aparece no somatório, são integrais de Coulomb envolvendo um conjunto de funções tipo Slater centradas nos átomos:

$$J_{ab}(r) = \int dr_a dr_b |\phi_a(r_a)|^2 \frac{1}{|r_a - r_b - r|} |\phi_b(r_b)|^2, \quad 2.20$$

Os orbitais de Slater,  $\phi_a$ , contém expoentes,  $\xi_a$ , que foram utilizados para parametrizar o método, de modo que as cargas resultantes reproduzissem o momento de quadrupolo *ab initio* do sistema ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Vale lembrar que a parametrização utilizada por Rappé e Goddard visava a reprodução do momento dipolar experimental de um conjunto de haletos metálicos.

Como o método EEM não assume o compromisso da necessidade de uma função de onda molecular, ele, além de ser conceitualmente simples, se torna muito atrativo pelo seu baixo custo computacional. Isto se torna mais relevante onde os estudos se concentram em sistemas constituídos de muitos elétrons: sistemas de interesse biológico, polímeros, zeólitas, ou seja, sistemas onde o custo computacional e o limite metodológico como os *ab initio* e semi-empíricos são proibitivos.

Referências:

- 1 – Wang, C. S., *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 132 (2000).
- 2 – Szabo, A., N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*; McGraw-Hill, New York (1982).
- 3 – Bohr, M., J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).
- 4 – Lee, B.S., *J. Phys. C. Solid St. Phys.*, **13**, 2651 (1980).
- 5 – Levine, I.N., *Quantum Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed., Prentice-Hall, New Jersey (1991).
- 6 – McLean, A. D., Chandler, G. S., *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).
- 7 – Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., and Binkley, J. S., *Int. J. Quant. Chem.* **XIV**, 545 (1978).; Bartlett, R. J. and Purvis, G. D., *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 516 (1978).
- 8 – Wiberg, K. B., Hadad, C. M., LePage, T. J., Breneman, C. M., Frisch, M. J., *J. Phys. Chem.* **96**, 671 (1992).
- 9 – Parr, R. G., Yang, W., *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford (1989).
- 10 – Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Crystallography*. Addison-Wesley, Publishing Company, Inc. USA (1956).
- 11 – Parr, R. G., Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512 (1983).
- 12 – Ester F. G. B., Susana M. C. S., M. Soledade C. S. S., Isabel M. S. L., *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**(4), 556 (2001).
- 13 – Hohenberg, P., Kohn, W., *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- 14 – Mulliken, R.S., *J.Chem. Phys.*, **23**, 1933 (1955); *J.Chem. Phys.*, **36**, 3428 (1962).
- 15 – Sanderson, R.T., *Chemical Bound and Bound Energy*, Academic, New York (1971).
- 16 – Martin, F., Zipse, H., *J. Comp. Chem.*, **26**, 97 (2005)
- 17 – Breneman, C.M.; Wiberg, K.B.; *J. Comput. Chem.* **11**, 361 (1990).

- 18 – Woods, R. J., Khalil, M., Pell, W., Moffat, S. H., Smith, Jr., V. H., *J. Comp. Chem.*, **11**, 29 (1990).
- 19 – Carlson, H. A., Nguyen, T. B., Orozco, M., Jorgensen, W. L., *J. Comp. Chem.*, **14**, 124 (1993).
- 20 – Sinoti, A. L. L., Politi, J. R. S., Freitas, L. C. G., *J. Braz. Chem. Soc.*, **7**, 133 (1996).
- 21 – Kohn, W., Sham, L.J., *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- 22 – Parr, R. G., Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 105 (1983); Yang, W., Parr, R.G., *Proc Natl. Acad. Sci. USA*, **82**, 6723 (1983).
- 23 – Sanderson, R.T., *Chemical Bonds And Bond Energy*, Academic Press, New York, (1976).
- 24 – Mortier, W.J., Genechten, K.V. and Gasteiger, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 829 (1985).
- 25 – Mortier, W.J., Ghosh, S.K., Shankar, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4315 (1986).
- 26 – A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991).

### 3. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

#### 3.1 - Introdução

O estudo de sistemas contendo grande número de partículas é associado historicamente ao nome de Boltzmann. Já em 1868, ele acreditava ser possível explicar fenômenos físicos macroscópicos através das leis da Mecânica Clássica aplicada aos movimentos moleculares. Baseado nesta idéia, ele desenvolveu a teoria cinética dos gases<sup>1</sup> e estabeleceu os fundamentos da Mecânica Estatística moderna.

No contexto da teoria de líquidos, existe uma intensa atividade de pesquisa cujo alvo é o estudo de propriedades termodinâmicas, a estrutura e propriedades dinâmicas de soluções iônicas, misturas e soluções eletrolíticas a partir de modelos realísticos de interações moleculares. As propriedades de transporte de íons em solução dependem de como estes íons estão solvatados pelas moléculas de solvente que os rodeiam.<sup>1</sup> A compreensão deste e de outros fenômenos em nível molecular é objeto de grande interesse experimental e teórico.<sup>2</sup>

A simulação computacional tem um papel importante na ciência contemporânea por ser uma técnica poderosa usada em previsões teóricas. Por isto, muitos acreditam que a simulação, hoje, é uma via de abordagem tão importante quanto a experimental. A simulação computacional fornece informações sobre um sistema microscópico, como as posições e velocidades atômicas. A conversão destas informações detalhadas em termos macroscópicos, como energia interna, condutividade, etc., é determinada pela Mecânica Estatística.

Numa simulação computacional, o sistema é representado por  $N$  átomos, ou moléculas, que interagem através de um potencial  $U(\vec{r})$ . As partículas são confinadas numa caixa e o conjunto de posições  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  e momentos  $\vec{p} = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$  definem uma configuração  $i$ ,



denotada por  $\Gamma_i(\vec{r}, \vec{p})$ . De acordo com o método de simulação, leis que definem os movimentos das partículas são consideradas. A cada novo conjunto de posições e de momentos,  $\vec{r}$  e  $\vec{p}$ , uma nova configuração  $\Gamma_i(\vec{r}, \vec{p})$  é gerada e a evolução da simulação se dá através do movimento sucessivo das partículas, ou seja, da geração de novas configurações.

Existem dois processos para gerar as configurações  $\Gamma_i(\vec{r}, \vec{p})$ : o determinístico e o estocástico. O processo determinístico é implementado via simulação de Dinâmica Molecular. Neste método, a partir do potencial de interação  $U(r)$ , as forças que atuam sobre as partículas são calculadas, e as equações de movimento clássico são resolvidas para um intervalo de tempo,  $\delta t$ . Neste processo, as posições das partículas são calculadas e novas configurações são geradas. Na Dinâmica Molecular, as partículas se movem em trajetórias geradas a partir da integração das equações de movimentos clássicos, e as propriedades observáveis são obtidas através de médias temporais sobre as trajetórias das partículas.

O processo estocástico para gerar configurações é implementado no método de simulação conhecido como Monte Carlo. Neste método, as posições das partículas são selecionadas de forma aleatória, assim gerando novas configurações de forma a satisfazer a distribuição de probabilidades de Boltzmann.

Todo desenvolvimento teórico feito sobre simulações computacionais é baseado no fato de que tanto o processo determinístico quanto o estocástico para gerar configurações são ergódicos.<sup>3</sup> Isto significa que em simulações muito longas, o espaço de fase de configurações seria visitado, ou seja, as configurações acessíveis pertencentes ao espaço de configurações seriam geradas pela simulação. Portanto existiria equivalência entre os dois métodos de simulação, Dinâmica Molecular e Monte Carlo. Entretanto, em simulações finitas, não se pode garantir esta equivalência.

### 3.2 - O Método de Dinâmica Molecular

É senso comum afirmar que Dinâmica Molecular (MD) e Monte Carlo (MC) são métodos equivalentes para estudar propriedades termodinâmicas e estruturas de sistemas líquidos. Entretanto, só o método MD pode ser usado para estudar dependências temporais das propriedades destes sistemas.

Com o aparecimento de computadores com alto poder de processamento, o método de simulação de MD ganhou ímpeto como método científico, ganhando potencialidade na geração e no processamento de grande quantidade de informações. O método MD pode ser usado com vários graus de sofisticação e o mais conveniente e eficiente caminho para implementar este método depende em muito do problema considerado.

O trabalho de Alder e Wainright<sup>4</sup> de 1957 é considerado como pioneiro em simulação de MD. O método de MD tem sido empregado em situações diversas, como no estudo de elétrons em sólidos, estudo de transições vítreas, efeitos de polarização, obtenção de coeficientes de transportes etc.

Os modelos moleculares originais foram representações bastante idealizadas, tais como esferas rígidas e discos, porém, em poucos anos, simulações por MD foram realizadas utilizando diversos tipos de potenciais de interação. Por exemplo, as ligações químicas e os ângulos entre as ligações passaram a ser descritas por potenciais para oscilador harmônico, as torções em ligações com liberdade de rotação por potenciais cosenodais, o que é uma grande vantagem quando se quer simular sistemas flexíveis. Foram usadas cargas parciais centradas em esferas atômicas para o tratamento das interações eletrostáticas. Essas aproximações, mesmo dentro da Mecânica Clássica, tornaram possível a comparação entre dados experimentais e propriedades estruturais e

dinâmicas obtidas via simulação computacional a partir dos modelos, os quais tornaram-se cada vez mais complexos, chegando até mesmo aos sistemas macromoleculares em solvente aquoso.

Os elementos essenciais na simulação por MD são o conhecimento do potencial de interação entre as partículas do sistema e as equações de movimento que governam a dinâmica destes movimentos. A formulação matemática final de um potencial de interação pode variar do simples, como o gravitacional para interações entre estrelas, ao complexo, composto por vários termos como o que descreve as interações entre átomos e moléculas. Na próxima seção trataremos dos potenciais de interação. Para muitos sistemas, entre os quais os sais fundidos, as equações da dinâmica clássica são adequadas. Porém, para alguns problemas, onde são necessários incluir efeitos relativísticos ou para sistemas que envolvem tunelamento, como em reações químicas, são necessárias correções quânticas.<sup>5</sup>

O estado microscópico de um sistema pode ser especificado em termos das posições e momentos das partículas que os constituem. Dessa forma, a Hamiltoniana ( $H$ ) de um sistema molecular clássico pode ser escrita como a soma das energias cinética ( $T$ ) e potencial ( $V$ ), como função das séries de coordenadas generalizadas  $\vec{q}_i$  e de momentos generalizados  $\vec{p}_i$  de todos os  $N$  átomos do sistema:

$$H(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}) = T(\{\vec{p}_i\}) + V(\{\vec{q}_i\}) \quad 3.1$$

onde  $\vec{q}_i = \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N$  e  $\vec{p}_i = \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$ .

A energia potencial,  $V(\{\vec{q}_i\})$ , contém os termos de interação inter e intramoleculares, de curto e longo alcance, e pode ser substituída por uma função potencial,  $V(\{\vec{r}_i\})$ , tal que as coordenadas  $\vec{q}_i$  sejam as coordenadas cartesianas  $\vec{r}_i$  e  $\vec{p}_i$  seus momentos conjugados. A energia cinética assume a forma:

$$T(\{\vec{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} \quad 3.2$$

onde  $m_i$  é a massa do átomo  $i$ .

A partir de  $H$  é possível obter as equações de movimento que governam a evolução temporal do sistema e suas propriedades dinâmicas. Para um sistema conservativo,  $H$  é igual a energia total do sistema. As equações de movimento de Hamilton são:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad 3.3$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad 3.4$$

onde o ponto significa uma derivada em relação ao tempo. Estas equações conduzem às equações do movimento de Newton:

$$\dot{\vec{r}} = \vec{p}_i / m_i = \vec{v}_i \quad 3.5$$

$$\dot{\vec{p}}_i = m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\partial V(\{\vec{r}_i\}) / \partial \vec{r}_i = \vec{F}_i \quad 3.6$$

em que  $\vec{v}_i$  e  $\ddot{\vec{r}}_i$  são a velocidade e a aceleração do átomo  $i$ , respectivamente, enquanto  $\vec{F}_i$  é a força sobre o átomo  $i$ .

A simulação de MD consiste, portanto na resolução numérica das equações (3.5) e (3.6), ou seja, na integração das mesmas passo-a-passo no tempo, de maneira eficiente e acurada. Como resultado, obtemos energias e trajetórias para todas as partículas (ou átomos) do sistema, a partir das quais várias propriedades podem ser calculadas. O tempo deixa de ser contínuo, sendo

discretizado nos sistemas moleculares em passos menores (geralmente 20 vezes menores) que o período das vibrações dos átomos de hidrogênio, o movimento molecular mais rápido. Em sistemas onde há hidrogênio, e ele pode oscilar livremente, usualmente aplica-se um passo de tempo de  $0,5 \times 10^{-15}$  segundos. Entretanto, o que determina o intervalo de integração é a frequência maior dentre todas as oscilações intramoleculares, sendo assim o valor citado não é uma regra. Neste procedimento, é essencial que a energia potencial seja uma função contínua das posições das partículas e que as posições variem suavemente com o tempo. As forças  $\vec{F}_i$  sobre cada partícula, que são obtidas a partir do gradiente da função energia potencial como mostrado na equação (3.6), podem desta maneira ser consideradas constantes no intervalo de tempo entre dois passos. A estabilidade dinâmica é assim favorecida e as partículas seguem suas trajetórias clássicas de forma mais acurada.

Uma limitação para a simulação de MD reside no fato de que para cada nanosegundo de simulação são necessários dois milhões de passos com um passo de tempo de  $0,5 \times 10^{-15}$  segundos. A simulação de um nanosegundo de dinâmica de uma macromolécula com 1000 átomos pode levar horas de tempo de CPU, mesmo utilizando um algoritmo de integração eficiente. Mais uma vez é bom salientar que com o desenvolvimento tecnológico, CPU's cada vez mais rápidos, com a possibilidade de se trabalhar com clusters e a escolha de estratégias que podem ser utilizadas para acelerar uma simulação MD, o tempo de CPU pode ser bastante reduzido.

### 3.3 - Potenciais de Interação

Simulação computacional tem se constituído numa ferramenta poderosa para a compreensão dos fenômenos físicos e químicos em sistemas da matéria condensada, pois possibilitam uma forte ligação entre a teoria e a experiência. Vários efeitos podem ser estudados: geometrias, energia de ligações, estruturas de gases, líquidos e sólidos, graus de liberdade, quebras de simetrias e efeitos não-lineares etc. Atualmente, simulações têm sido realizadas para prever o comportamento em escala atômica e molecular de diferentes sistemas físico-químicos. Existe um universo acessível à simulação computacional e neste sentido, problemas que ainda não foram solucionados podem ser abordados por métodos numéricos que podem possibilitar, por exemplo, o estudo de materiais estruturais bem como a previsão do comportamento de uma grande variedade de sistemas físicos, químicos e biológicos.

No começo de século XX, foi percebido que as forças intermoleculares não tinham natureza simples e a busca de uma única lei de força, que descrevesse todas as forças, cedeu à busca de leis empíricas ou semiempíricas para o potencial de interação molecular que pudessem descrever propriedades físico-químicas específicas. Logo se observou que uma vasta família de potenciais podia descrever os mesmos resultados experimentais. Desta forma, as forças, ou potenciais, moleculares empíricos começaram a ser usados mesmo não explicando a natureza das forças intermoleculares.

Com o desenvolvimento da Física Quântica, foi possível estender a compreensão sobre as forças intermoleculares. Hoje sabemos que estas forças são essencialmente de origem eletrostática e que obedecem a interações Coulombianas entre núcleos e elétrons. A solução da equação de Schroedinger que descreve o movimento de núcleos e elétrons seria então a solução para a descrição das forças moleculares. Embora não haja solução exata para a equação de

Schroedinger para mais de três corpos, existem importantes simplificações que podem ser aplicadas tornando o estudo das forças intermoleculares factível.

Uma simplificação usada constantemente é a aproximação de Born-Oppenheimer, baseada no fato dos núcleos serem muito mais pesados que os elétrons. Com esta aproximação, podemos resolver o problema eletrônico e sua solução pode, então, ser usada como função energia potencial  $U(\vec{r})$  dependente somente das coordenadas nucleares para a solução da equação de movimento nuclear.

Freqüentemente, as forças intermoleculares são bem mais fracas que as forças intramoleculares. Assim, como as forças destes osciladores têm tempos característicos diferentes podemos desprezar, quase sempre, acoplamentos entre os movimentos intramoleculares e os movimentos da molécula como um todo. O modelo de molécula rígida é um exemplo de modelo que ignora estes acoplamentos, pois o potencial de interação molecular dependerá apenas da posição do centro de massa e da orientação das moléculas. Este tipo de aproximação não se aplica a moléculas muito flexíveis, como polímeros, e nem ao estudo de propriedades como o espectro vibracional.

Descrever propriedades dinâmicas e termodinâmicas de sistemas moleculares não é sempre uma tarefa fácil, entretanto, pode ser através de simulações computacionais, com o tratamento mecânico clássico-estatístico. Assim, o potencial de interação molecular pode ser escrito como:

$$U(\{\vec{r}\}) = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad 3.7$$

onde o primeiro termo da soma, normalmente, é um potencial que atua em um corpo representando o efeito de forças externas no sistema, o segundo termo é um potencial de pares

que descreve a interação entre dois corpos o terceiro termo é o potencial de interação entre três corpos, o termo seguinte seria potencial entre quatro corpos e assim por diante. Frequentemente as contribuições de quarta ordem e ordens superiores são desprezadas por serem pequenas comparadas com os termos de segunda e terceira ordem. Geralmente os potenciais são truncados em terceira ordem. As aproximações com potencial de pares são suficientemente boas para descrever propriedades de líquidos, pois os efeitos de três corpos podem ser parcialmente incluídos através da definição de um potencial efetivo de pares:

$$U(\vec{r}) = \sum_i \sum_{j>i} u_2^{ef}(r_{ij}) \quad 3.8$$

onde o potencial efetivo de pares representaria o efeito de muitos corpos. Uma consequência disto é que o potencial efetivo de pares pode reproduzir dados experimentais e com isto pode expressar dependências com a temperatura e a densidade, enquanto o potencial de pares  $u_2(r_{ij})$  real, não.

Caso o sistema molecular seja flexível, uma dependência angular e radial deve fazer parte do potencial intermolecular, entretanto, em muitos casos, devido à complexidade dos termos angulares, o potencial é descrito como um somatório de potenciais atômicos, ou potenciais de sítios, que descrevem a molécula. Neste caso, a interação entre duas moléculas  $A$  e  $B$  é descrita por:

$$U_{AB}^{inter} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} U(r_{iAjB}) \quad 3.9$$



onde  $i$  são os sítios da molécula  $A$ ,  $j$  são os sítios da molécula  $B$  e  $r_{iAjB}$  é a distância entre os sítios  $iA$  e  $jB$ . Na Figura 3.1, ilustramos a interação entre duas moléculas com dois sítios cada.

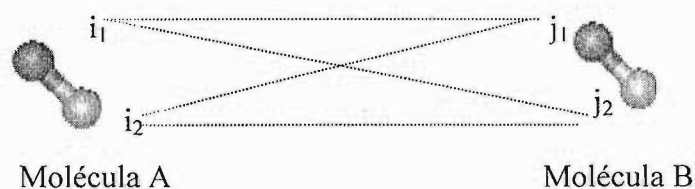


Figura 3.1. Ilustração da interação entre duas moléculas com dois sítios cada.

Em 1873, van der Waals modificou a equação do gás ideal para poder entender como as forças atrativas entre as moléculas atuavam. Em seguida, foi observado que sua equação podia ser obtida de forma aproximada através de relações termodinâmicas<sup>6</sup> para corpos que interagissem através de potenciais do tipo:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\frac{C}{r^n} & > \sigma \end{cases} \quad 3.10$$

onde  $\sigma$  é o raio atômico.  $C$ ,  $n$  e  $\sigma$ , estão relacionadas com os parâmetros  $a$  e  $b$  da equação de van der Waals.

A interação atrativa, entre moléculas, é comumente classificada nas categorias: eletrostática, indução e dispersão.<sup>7</sup>

O potencial eletrostático descreve as interações dos momentos de multipolos permanentes:<sup>8</sup> cargas, dipolos, quadrupolos, etc. Os termos no potencial de interação podem ser atrativos ou repulsivos dependendo de como os multipolos estão orientados. Em sistemas cujas

somas das cargas é nula, termos que predominam em interações a longas distâncias decaem geralmente com  $r^{-6}$ . Estes termos são denominados de interação de Keeson<sup>9</sup> e representam a média angular da interação dipolo-dipolo.

Forças atrativas podem superar a energia cinética das moléculas em baixas temperaturas e pequenas flutuações na distribuição de carga de um átomo na presença de outro átomo, induzindo mutuamente dipolos elétricos em sentidos opostos, faz surgir uma interação atrativa dipolo-dipolo. Estas interações, chamadas de interação de dispersão (dispersão de London)<sup>10</sup>, também têm origem quântica e desempenham papel muito importante em fenômenos como tensão superficial, estruturas de macromoléculas condensadas, líquidos, etc.

Os processos ou caminhos que os átomos utilizam para se combinar são identificados como formas de ligação química. Estes processos levam a uma situação onde os átomos tornam-se fortemente agrupados e diz-se então que existe uma *ligação química* entre eles. Ligações químicas, então, são forças intensas que mantêm os átomos juntos. Uma das primeiras tentativas de entender a ligação química foi feita por Lewis, que, com o auxílio das *Estruturas de Lewis e a Regra do Octeto*, conseguiu prever as ligações existentes em compostos formados com elementos representativos. Existem na natureza três tipos de ligação: a *Metálica* a *Iônica* e a *Covalente*. Na realidade, a maioria dos compostos apresentam ligações com características mistas, por exemplo caráter iônico e covalente. No entanto, fica mais fácil entender estas ligações se conhecidos os tipos puros ou ideais envolvidos.

Ligação química é qualquer interação que leve à associação de átomos em moléculas, íons, cristais e outras espécies estáveis que compõem as substâncias comuns do dia-a-dia. Quando os átomos aproximam-se uns dos outros, seus núcleos e elétrons interagem e tendem a se distribuir no espaço de tal modo que a energia total do sistema seja menor que qualquer outro arranjo possível. Se a energia total de um agrupamento for menor que a somatória das energias dos átomos isolados, eles então ligam-se e a diminuição de energia é chamada de energia de

ligação.

As idéias que ajudaram a estabelecer a natureza da ligação química floresceram durante os primórdios do século XX, após a descoberta do elétron, e da mecânica quântica prover uma linguagem para descrever seu comportamento nos átomos. Entretanto, apesar dos químicos necessitarem da mecânica quântica para obter um entendimento quantitativo detalhado da formação das ligações, muito de seu entendimento pragmático é expresso por modelos simples e intuitivos. Estes modelos tratam as ligações como sendo de dois tipos - iônica ou covalente. O tipo de ligação que ocorre preferencialmente entre dois átomos pode ser previsto tomando-se como base a localização dos elementos na tabela periódica, e de algum modo também as propriedades das substâncias a serem formadas podem ser relacionadas ao tipo de ligação.

Um conceito-chave na discussão da ligação química é o de molécula. Moléculas são as menores unidades dos compostos que podem existir. Uma propriedade das moléculas que pode ser prevista com um grau razoável de sucesso é sua geometria. Geometrias moleculares são de considerável importância para o entendimento das reações que os compostos podem realizar e, assim, há um elo entre ligação e reatividade química.

A despeito dos modelos simples de ligação serem úteis como regras de racionalização da existência de compostos e de suas propriedades físicas e químicas, bem como das estruturas das moléculas, eles necessitam ser justificados apelando-se a descrições mais sofisticadas. Além disso, existem alguns aspectos sobre as estruturas moleculares que estão acima do escopo destas simples teorias. Para entender esta colocação, é necessário que se recorra a uma descrição plena da mecânica quântica. As aproximações numéricas, usando-se a mecânica quântica, têm fornecido informações importantes sobre as ligações químicas.

Quando a distância interatômica é muito pequena, as nuvens eletrônicas dos átomos se superpõem, surgindo daí uma força repulsiva que determina o quanto um átomo pode chegar perto do outro. Estas forças também são de origem quântica e não têm até o momento uma forma

precisa que descreva o potencial de interação neste caso. Observa-se que o único comportamento necessário seja um rápido crescimento do potencial a curtas distâncias.

Uma grande quantidade de potenciais, formas e funcionais, aplicados a haletos alcalinos pode ser visto no artigo de Sangster e Dixon<sup>12</sup>. Neste artigo os autores fazem uma importante revisão sobre potenciais interiônicos e simulações MD de sais fundidos, incluindo o cálculo de propriedades estáticas e dinâmicas de líquidos.

O potencial intermolecular  $U(r)$  que usamos neste trabalho foi um potencial do tipo Born-Mayer combinado com o potencial de Coulomb. Este potencial foi inicialmente desenvolvido para aplicação em haletos alcalinos<sup>11</sup> e tem sido utilizado com sucesso no estudo de misturas de sais fundidos:<sup>12</sup>

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + b \left( 1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j} \right) \exp[-(\alpha_i + \alpha_j - r_{ij})] \quad 3.11$$

onde  $e$  é a unidade de carga elétrica,  $z_i$  é a carga do íon  $i$ ,  $\sigma_i$  é a medida do raio do íon,  $n_i$  é o número de elétrons da camada externa do íon,  $\alpha$  é um parâmetro de “dureza” e  $b$  um termo pré-exponencial.<sup>13</sup>

O modelo para o  $\text{CO}_3^{2-}$  desconsidera o tratamento de qualquer potencial de torção ou vibração, isto é, é um modelo de corpo rígido. Este é um modelo que se aplica muito bem a moléculas pequenas, onde o fator mais importante reside nas interações entre pares.

A Tabela 3.1 mostra os valores iniciais utilizados no modelo não-polarizável e subsequentemente para o modelo polarizável.

Tabela 3.1. Parâmetros<sup>13</sup> para o modelo de potencial de pares  $M^+ - CO_3^{2-}$  ( $b = 3,38 \cdot 10^{-20} J$ ,  $\alpha = 34,5 \text{ nm}^{-1}$ ).

Átomo	$Z/e$	$n$	$\sigma / nm$
C	1,54	2,46	0,110
O	-1,18	7,18	0,133
Li	1,00	2,00	0,077
K	1,00	8,00	0,139

### 3.4 - Modelos Polarizáveis e o Método da Carga Flutuante

Em simulações computacionais, a energia potencial do sistema,  $U(\{\vec{r}\})$ , é normalmente assumida como o resultado de uma soma de interações entre pares de partículas:

$$U(\{\vec{r}\}) = \sum_{i \neq j} U(r_{ij}) \quad 3.12$$

onde  $r_{ij}$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ . Esta aproximação é particularmente útil sob o ponto de vista computacional e, com potenciais de interação otimizados pela reprodução de propriedades experimentais, é razoável para o cálculo de propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas dos mais variados sistemas. As simulações usualmente envolvem um termo potencial de curto alcance (*short-range*),  $U(r_{ij})$ , e um termo de longo alcance devido às interações eletrostáticas. O termo  $U(r_{ij})$  pode ser, por exemplo, um potencial do tipo Lennard-Jones, embora em sistemas iônicos é comum um potencial do tipo Born-Mayer.<sup>11</sup>

Em sistemas iônicos, a presença de espécies carregadas favorece a indução dinâmica de multipolos de tal modo que tais interações não possam ser descritas por uma aproximação de soma de interações entre pares de partículas. Um dos modelos polarizáveis mais utilizados no caso de sistemas iônicos é o chamado modelo de camadas (*shell-model*),<sup>12,13</sup> onde efeitos de polarização são obtidos pela inclusão de uma esfera carregada em torno dos íons, a qual é ligada aos mesmos por uma constante de força. A simulação da indução de dipolos é feita quando se considera o deslocamento relativo entre o centro de massa do íon e a camada carregada. Madden e colaboradores<sup>14</sup> desenvolveram modelos que incluem os efeitos de muitos corpos ao considerar graus de liberdade relacionados à dinâmica dos elétrons, além dos graus de liberdade translacionais dos íons. Graus de liberdade extras são computados como multipolos e o potencial

é acrescentado dos termos de interação correspondentes. As novas variáveis são atualizadas junto com as coordenadas dos íons a cada instante da simulação, ou seja, um procedimento análogo do método de Car-Parrinello, o qual atualiza a função de onda eletrônica do sistema. Nos modelos de Madden e colaboradores,<sup>14</sup> os dipolos induzidos são considerados como os graus de liberdade eletrônicos importantes, os quais seguem a evolução das coordenadas iônicas pela condição que é garantida pela escolha apropriada de uma massa (pequena) fictícia associada a esses graus de liberdade adicionais. As coordenadas translacionais e os dipolos evoluem ao longo da simulação por equações clássicas de movimento com os dipolos ajustando-se adiabaticamente às posições iônicas. Este procedimento apresenta grande eficiência computacional em comparação com o método alternativo onde os dipolos são obtidos, em cada instante da simulação, por um procedimento de minimização das interações.<sup>12</sup>

Os modelos polarizáveis resumidos acima têm sido utilizados para simulação de sistemas iônicos envolvendo íons atômicos, enquanto que sistemas poliatômicos têm sido simulados com modelos não-polarizáveis, os chamados modelos de íons rígidos (RIM = *rigid ion model*). Em sistemas poliatômicos, as interações eletrostáticas são representadas por meio de cargas parciais distribuídas pela molécula.<sup>15</sup> Neste caso, além do termo de curto alcance do potencial,  $U(r_{ij})$  (eq. 3.11), há a adição de um termo de Coulomb para a interação eletrostática entre as cargas  $q_i$  e  $q_j$  separadas por  $r_{ij}$ ,  $q_i q_j / r_{ij}$ .

Estamos utilizando o modelo polarizável de cargas flutuantes (FC) desenvolvido previamente por Rick *et al.*<sup>16</sup> para simulação de água, pois é um modelo adequado para o caso do íon poliatômico com o qual estamos envolvidos nesta tese. No FC, as cargas parciais não são fixas, ao contrário elas são consideradas como graus de liberdade adicionais e variam sob a condição de neutralidade da molécula, ou, no presente caso de íons poliatômicos, a carga total do íon. As cargas parciais são atualizadas ao longo da simulação simultaneamente com os graus de

liberdade translacionais e rotacionais do sistema, onde a equação de movimento que determina a evolução das cargas é obtida do método EEM discutido na seção 2.4.

Na simulação de MD, as cargas fluem de um sítio atômico para outro de acordo com os respectivos valores de eletronegatividade instantâneos. A eletronegatividade é dada pela derivada da energia eletrostática em relação à carga,  $q_{ia}$ ,<sup>17</sup> onde a energia eletrostática é aproximada por uma expansão em série das cargas (eq.2.17). O valor instantâneo de  $\chi_{ia}$  em um passo da simulação de MD determina a flutuação da carga no sítio  $a$ , pois um sítio com  $\chi_{ia}$  acima da média da eletronegatividade da molécula  $i$ ,  $\langle \chi_i \rangle$ , receberá carga negativa dada por outro sítio com eletronegatividade abaixo de  $\langle \chi_i \rangle$ . (Se a molécula estivesse isolada, as eletronegatividades de todos os sítios seriam iguais de acordo com o EEM). A equação de movimento para as cargas parciais é:

$$m_q \frac{d^2 q_{ia}}{dt^2} = -(\chi_{ia} - \langle \chi_i \rangle) \quad 3.14$$

onde  $m_q$  é uma massa “fictícia” associada às cargas, a qual deve ser escolhida de forma que seja suficientemente pequena para que as cargas ajustem-se instantaneamente aos movimentos dos íons, no nosso caso  $0,30 \cdot 10^{-10} \text{ Js}^2\text{C}^{-2}$ . Em outras palavras, as cargas devem se ajustar adiabaticamente à nova configuração do líquido. A eq. (3.14) mostra que a carga parcial de um determinado átomo modifica-se de acordo com a diferença da eletronegatividade deste átomo em relação à eletronegatividade média da molécula.

### 3.5 – Algoritmos

Dado um conjunto de posições atômicas num instante  $t$ , as posições no passo seguinte podem ser obtidas por uma expansão de Taylor de  $\vec{r}_i(t)$ :



$$\bar{r}_i(t + \delta t) = \bar{r}_i(t) + \dot{\bar{r}}_i(t)\delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\bar{r}}_i(t)\delta t^2 + \dots \quad 3.12$$

Do mesmo modo obtém-se as posições no passo anterior a  $\bar{r}_i(t)$  :

$$\bar{r}_i(t - \delta t) = \bar{r}_i(t) - \dot{\bar{r}}_i(t)\delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\bar{r}}_i(t)\delta t^2 - \dots \quad 3.13$$

onde  $\delta t$  representa o passo de tempo. Se somarmos as duas equações anteriores obtemos o algoritmo de Verlet para a propagação das posições:<sup>18</sup>

$$\bar{r}_i(t + \delta t) = 2\bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(t - \delta t) + \ddot{\bar{r}}_i(t)\delta t^2 \quad 3.14$$

As trajetórias obtidas a partir das equações de Verlet estão sujeitas a imprecisões numéricas pelo fato de, para cada átomo, tomar-se a diferença entre duas posições, que são quantidades grandes, com o objetivo de se alcançar o incremento posterior, que é uma quantidade pequena. Uma forma de evitar este problema surgiu com o algoritmo de meio-passo *leap-frog*<sup>18</sup>, que é uma versão modificada do algoritmo de Verlet<sup>18,19</sup>. As velocidades de meio-passos,  $t + \frac{\delta t}{2}$  e  $t - \frac{\delta t}{2}$ , podem ser definidas desmembrando-se a equação da velocidade onde a propagação das posições é obtida diretamente da equação;

$$\dot{\bar{r}}_i(t + \delta t) = \dot{\bar{r}}_i(t) + \ddot{\bar{r}}_i(t + \frac{1}{2}\delta t)\delta t \quad 3.15$$

a qual apresenta resultados mais precisos por não lidar com diferenças entre valores grandes, comparados às pequenas variações nas posições atômicas ente  $t$  e  $t + \delta t$ . Para se obter a energia cinética do sistema no instante  $t$ , determina-se as velocidades em  $t$  pela média;

$$\dot{\vec{r}}_i(t) = \frac{1}{2} \left[ \dot{\vec{r}}_i(t + \frac{1}{2} \delta t) + \dot{\vec{r}}_i(t - \frac{1}{2} \delta t) \right] \quad 3.16$$

Uma das vantagens de se usar o algoritmo *leap-frog* é que ele é menos susceptível a erros numéricos e ocupa menos espaço de armazenamento em disco, sendo estável, simples e eficiente, podendo ser aplicado em sistemas simples ou a macro moléculas. Outra vantagem da sua utilização é o fato de as velocidades aparecerem no cálculo das novas posições, o que torna o sistema acoplável a um banho térmico por correções nas velocidades. Como a energia potencial é uma função das posições e a variação destas depende das velocidades, controlar as velocidades significa controlar indiretamente, além da energia cinética, também a energia potencial e conseqüentemente a energia total do sistema.

Numa caixa com moléculas rígidas, temos que tratar não somente as coordenadas translacionais (centro da massa), mas também as rotacionais. Na simulação de moléculas rígidas, é possível introduzir, para cada molécula, um sistema de coordenadas de forma que o tensor de inércia para a molécula seja diagonal. As equações básicas a serem resolvidas são aquelas que relacionam as derivadas do momento angular com respeito ao torque total que age na molécula. Conhecendo-se a relação entre as coordenadas de vetores no laboratório e no sistema de coordenada molecular, pode-se escrever equações para os componentes da velocidade angular como também para os autovalores do tensor de momento de inércia. A orientação da molécula, que é geralmente descrita usando os ângulos de Euler, evolui de acordo com a derivada dos ângulos  $(\phi, \theta, \psi)$ .

É interessante salientar que as equações que envolvem os ângulos de Euler se tornam singulares quando  $\phi \rightarrow 0$ . Esta não é uma singularidade física, mas relaciona-se ao fato que neste limite dois dos três ângulos de Euler descrevem a mesma rotação. Portanto, pode haver um efeito indesejável em toda a integração numérica. Para evitar os problemas devido a esta divergência,

$$\dot{\vec{r}}_i(t) = \frac{1}{2} \left[ \dot{\vec{r}}_i(t + \frac{1}{2} \delta t) + \dot{\vec{r}}_i(t - \frac{1}{2} \delta t) \right] \quad 3.16$$

Uma das vantagens de se usar o algoritmo *leap-frog* é que ele é menos susceptível a erros numéricos e ocupa menos espaço de armazenamento em disco, sendo estável, simples e eficiente, podendo ser aplicado em sistemas simples ou a macro moléculas. Outra vantagem da sua utilização é o fato de as velocidades aparecerem no cálculo das novas posições, o que torna o sistema acoplável a um banho térmico por correções nas velocidades. Como a energia potencial é uma função das posições e a variação destas depende das velocidades, controlar as velocidades significa controlar indiretamente, além da energia cinética, também a energia potencial e conseqüentemente a energia total do sistema.

Numa caixa com moléculas rígidas, temos que tratar não somente as coordenadas translacionais (centro da massa), mas também as rotacionais. Na simulação de moléculas rígidas, é possível introduzir, para cada molécula, um sistema de coordenadas de forma que o tensor de inércia para a molécula seja diagonal. As equações básicas a serem resolvidas são aquelas que relacionam as derivadas do momento angular com respeito ao torque total que age na molécula. Conhecendo-se a relação entre as coordenadas de vetores no laboratório e no sistema de coordenada molecular, pode-se escrever equações para os componentes da velocidade angular como também para os autovalores do tensor de momento de inércia. A orientação da molécula, que é geralmente descrita usando os ângulos de Euler, evolui de acordo com a derivada dos ângulos  $(\phi, \theta, \Psi)$ .

É interessante salientar que as equações que envolvem os ângulos de Euler se tornam singulares quando  $\phi \rightarrow 0$ . Esta não é uma singularidade física, mas relaciona-se ao fato que neste limite dois dos três ângulos de Euler descrevem a mesma rotação. Portanto, pode haver um efeito indesejável em toda a integração numérica. Para evitar os problemas devido a esta divergência,

onde  $\alpha$  é um parâmetro ajustável,  $\text{erfc}(\alpha r) = 1 - \text{erf}(\alpha r)$ ,  $\text{erf}$  é a função erro e  $k$   
 $2\pi L^{-1}[k_x, k_y, k_z]$  é um vetor no espaço recíproco e  $L$  é o lado da caixa cúbica. Neste modelo, é  
possível impor condições de raio de corte no espaço real e truncar a soma no espaço de Fourier.

Referências:

- 1 – Hilczer M., Tachiya, M., *J. Mol. Liq.*, **64**, 113 (1995); Almeida, K.J, Coutinho, K., Almeida, W.B., Rocha, W.R., Canuto, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1583 (2001).
- 2 – Kuk, S.T., Song, Y.S., Kim, K., *J. Power Sources*, **83**, 50 (1999).
- 3 – Ehrenfest, P., T. Ehrenfest; *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*, Trad. By M.J. Moravicsik, Cornell U.P. (1959).
- 4 – Alder, B.J., Wainwright, T.F., *J. Chem. Phys.*, **27**, 1207(1957).
- 5 – Karplus, M., G.A. Petsko, *Nature*, **347**, 631 (1990).
- 6 – Israelachvili, J. ; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press. (1991).
- 7 – Maitland G., M. Rigby, E. Smith, W. Wakeham; *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*, Oxford University Press, New York (1981).
- 8 – Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, R. B. Bird; *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York (1954).
- 9 – Keeson, W.H., *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **18**, 636 (1915).
- 10 – London, F., *Trans Faraday Soc.*, **33**, 8 (1937).
- 11 – Fumi, F.G., Tosi, M.P., *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 31 (1964).
- 12 – Sangster, M. J. L., Dixon, M., *Adv. Phys.* **25**, 247 (1976).
- 13 – Matsui, M., *J. Chem. Phys.* **108**, 3304 (1998).
- 14 – Wilson, M., Madden, P. A., *J. Phys.: Condens. Matt.* **5**, 2687 (1993).; *Chem. Soc. Rev.* **25**, 339 (1996).
- 15 – Allen, M. P., Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford, (1987).
- 16 – Rick, S. W., Stuart, S. J., Berne, B. J., *J. Chem. Phys.* **101**, 6141 (1994).
- 17 – Rappé, A. K., Goddard III, W. A., *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991).

- 18 – Verlet, L., *Phys. Rev.*, 159,98(1967).; Binder *et al.*, *J.Phys., Condens. Matter*, **16**, S249 (2004); van Gunsteren, W. F., Berendsen H. J. C., *Mol. Simulation*, **1**, 173 (1988)
- 19 – Hochney, R. W., *Methods Comput. Phys.*, **9**, 136 (1970).
- 20 – Rapaport, D., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*; Cambridge University Press, (1995).

## 4 - DETALHES COMPUTACIONAIS

### 4.1 - Química Quântica

A obtenção e o tratamento de dados advindos de cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) tem se tornado uma prática constante em trabalhos que envolvem simulação de sistemas gasosos, sólidos e líquidos. Valores de cargas, comprimentos de ligação, energia de ligação, calores de formação, estados de transição e muitas outras propriedades são obtidas via Química Quântica. A estratégia utilizada nesta tese exigiu cálculos *ab initio*, onde utilizamos o programa Gaussian98<sup>1</sup> com a intenção de obter as cargas parciais do ânion carbonato em fase gasosa e também na presença de cargas teste distribuídas ao seu redor. As cargas atômicas foram calculadas com os métodos de Mulliken<sup>2</sup> e ChelpG<sup>3</sup>.

Na primeira etapa, os cálculos foram efetuados nos níveis HF (Hartree-Fock)<sup>4</sup> e subsequentemente em MBPT2 (Teoria de Perturbação de Muitos corpos com substituições duplas)<sup>4</sup>, B3LYP (Teoria do Funcional Densidade – Becke3-Lee-Yang-Parr)<sup>4</sup> e CCD (Coupled Cluster com substituições duplas)<sup>4</sup> e também com vários conjuntos de funções base, a fim de saber qual a melhor escolha para a obtenção das cargas. A estrutura utilizada para o ânion carbonato foi a  $D_{3h}$  (planar), onde os comprimentos de ligação utilizados foram obtidos de dados experimentais<sup>5</sup> [ $R_{\text{co}}=1,27 \text{ \AA}$ ]. Devemos observar que otimização, via cálculo *ab initio*, da molécula de  $\text{CO}_3^{2-}$  isolada, fornece comprimentos diferentes para as ligações C-O, ou seja, a molécula adquire uma assimetria das ligações.

Além das cargas parciais, obtivemos os momentos de quadrupolo utilizando a expressão,

$$\Theta_{xx} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 q_i (3x_i x_i - r_i^2), \quad 4.1$$

onde  $q_i$  é a carga do átomo  $i$  (oxigênio) e  $r_i$  é a distância entre o carbono e um átomo de oxigênio.  $x_i$  deve assumir neste caso os valores de  $r_i$  e  $r_i \cos \theta$ . Procuramos qual conjunto de cargas de Mulliken reproduziria o momento de quadrupolo obtido via carga ChelpG, por considerarmos o momento de quadrupolo um teste mais sensível do que simplesmente a carga.

Os primeiros cálculos quânticos serviram para estimar qual cálculo e com qual conjunto de funções bases faríamos em seguida novos cálculos para a obtenção das cargas atômicas para a simulação. Os cálculos foram feitos para o ânion carbonato em fase gasosa, primeiramente sem cargas de prova e subseqüentemente com cargas ao seu redor. O motivo de não usarmos cargas de prova nos primeiros cálculos é que queremos saber por comparação qual é o resultado das cargas de Mulliken que mais se aproxima do resultado obtido pelo método de ChelpG. A justificativa para este procedimento é o fato que os melhores resultados para cargas calculadas para os sistemas  $\text{CN}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  foram obtidos<sup>7</sup> usando-se a aproximação ChelpG. Um detalhe relevante que também nos impulsionou a usar o método de Mulliken foi o fato que o ânion carbonato tem carga total (-2) e, usando o método ChelpG juntamente com as cargas de prova, encontramos valores de cargas inconsistentes.

Feita a comparação entre os modelos Mulliken e ChelpG, várias cargas de prova foram distribuídas em posições ao redor do ânion, Figura 4.2, para observarmos o fluxo de carga quando submetido a um potencial externo gerado por estas cargas externas. Cada carga de prova tem valor  $+1e$ . Várias posições e disposições das cargas de prova foram utilizadas, contemplando os eixos principais da molécula e em variações angulares ao longo dos mesmos. Na Figura 4.2, podemos ver algumas das posições contempladas com as cargas de prova. Um total de 13 posições foram utilizadas para o cálculo do fluxo de cargas em torno do ânion  $\text{CO}_3^{2-}$ . O ânion carbonato foi colocado na presença de várias cargas de prova com a finalidade de se observar o comportamento do sistema quando há uma redistribuição de carga do sistema. Com essa



redistribuição, a obtenção e ajuste dos parâmetros de eletronegatividade, dureza e integrais de superposição são feitos simultaneamente.

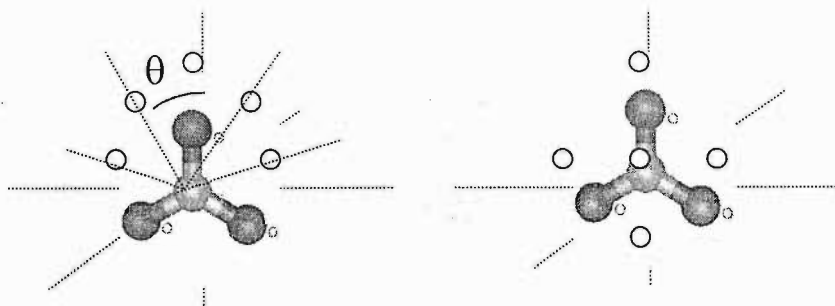


Figura.4.2 Cargas testes ao redor do ânion  $\text{CO}_3^{2-}$

Com as cargas parciais calculadas, passamos para a obtenção dos parâmetros para o modelo FC. Usamos uma planilha para ser depositária dos resultados para o fluxo de cargas encontrados via Química Quântica e consecutivo cálculo dos parâmetros de dureza e eletronegatividade. A carga no oxigênio dada pelo EEM é calculada a partir da equação<sup>8</sup>:

$$q_{Oa}^{EEM} = \frac{-\Delta\chi_{O,C}^0 + 2(J_{OO} - J_{CO}) + (J_{OO} + J_{CC}^0 - 2J_{CO})q_C - \sum_i \left( \frac{q_i}{r_{Oa}^i} - \frac{q_i}{r_{Ci}^i} \right)}{r_0} \quad 4.2$$

onde  $q_i$  é a carga de prova,  $r_{Oai}$  e  $r_{Ci}$  são as distâncias entre a carga de prova  $i$  e os átomos de oxigênio e carbono, respectivamente.

O primeiro cálculo a ser feito foi o cálculo das integrais de superposição  $J_{\alpha\beta}(r_{i\alpha\beta})$ , eq. 2.20, usando funções do tipo Gaussianas, mais precisamente as que descrevem Orbitais tipo Slater com base mínima, comumente chamadas de STO-LG<sup>4</sup> (STO-3G, neste caso), onde L significa uma combinação linear de G, funções Gaussianas.

Como primeira aproximação, utilizamos os parâmetros atômicos sugeridos por Rappé e Goddard<sup>8</sup> para as eletronegatividades,  $\chi_{\alpha}^{\circ}$  equação (2.19), e dureza  $J_{\alpha\alpha}^{\circ}$ . Em seguida, pelo processo de tentativa e erro, ajustamos os parâmetros até encontrarmos um conjunto que satisfizesse a condição de representar o conjunto de cargas obtido via cálculo *ab initio*.

## 4.2 - Dinâmica Molecular

O sistema escolhido consiste em misturas correspondentes a 25-75, 38-62, 62-38 e 75-25 mol% Li/KCO<sub>3</sub>. Estas proporções foram utilizadas devido à existência de resultados de dinâmica molecular para coeficiente de difusão e de resultados experimentais para a condutividade do eletrólito usado em Células a Combustível. Como a pressão no ensemble NVE estava acima do esperado (~10 kbar) para a densidade experimental, fizemos também as mesmas simulações mantendo  $N$ ,  $P$  e  $T$  constantes, para verificar o efeito da diminuição da densidade sobre as propriedades de transporte.

As Tabelas 4.1 e 4.2 abaixo dão as concentrações, lado da caixa, densidades e temperaturas utilizadas nas simulações NVE e  $N,P,T$ .

Tabela 4.1. NVE, n<sup>o</sup>.de íons, densidade e comprimento da caixa, T<sub>1</sub> = 1200K e T<sub>2</sub> = 1073K.

% Li/K	Li/K	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\rho.g/cm^3$ , T <sub>1</sub>	$\rho.g/cm^3$ , T <sub>2</sub>	$L$ (Å), T <sub>1</sub>	$L$ (Å), T <sub>2</sub>
25-75	64 - 192	128	1,86	1,92	24,09	23,84
38-62	97 - 159	128	1,84	1,89	23,61	23,36
50-50	128 - 128	128	1,82	1,87	23,16	22,92
62-38	159 - 97	128	1,81	1,87	22,60	22,37
75-25	192 - 64	128	1,79	1,85	22,02	21,80

Tabela 4.2.  $N,P,T$ , n<sup>o</sup>.de íons, densidade e comprimento da caixa, T<sub>1</sub> = 1200K e T<sub>2</sub> = 1073K.

% Li/K	Li/K	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\rho.g/cm^3$ , T <sub>1</sub>	$\rho.g/cm^3$ , T <sub>2</sub>	$L$ (Å), T <sub>1</sub>	$L$ (Å), T <sub>2</sub>
25-75	64 - 192	128	1,44	1,54	26,20	25,62
38-62	97 - 159	128	1,41	1,53	25,80	25,10
50-50	128 - 128	128	1,34	1,51	25,64	24,61
62-38	159 - 97	128	1,37	1,48	24,78	24,18
75-25	192 - 64	128	1,43	1,46	23,70	23,58

As configurações iniciais foram geradas sob a forma de um cristal do tipo FCC (cúbica de face centrada). É comum em simulações de MD a utilização de etapas de equilíbrio para se chegar à temperatura desejada. A idéia é que o sistema atinja de forma sistemática a temperatura escolhida. Utilizamos 60 pico-segundos (60 ps) com passos de 1 femto-segundo (1 fs) na etapa de equilíbrio. Após a etapa de equilíbrio, somente a última configuração é considerada para a simulação, contendo 60 ps em passos de 1 fs, onde as posições e velocidades atômicas são salvas para posterior análise de dados. As simulações foram feitas a uma temperatura de 1200 K para comparação dos resultados de simulação existentes na literatura.<sup>9</sup>

Utilizamos os *ensembles* NVE e NPT, numa caixa com condições periódicas de contorno. No *ensemble* microcanônico ou (NVE), o número de partículas, volume e energia do sistema são constantes. Neste caso as dimensões da caixa foram obtidas através do valor da densidade para cada concentração. No caso do *ensemble* NPT, partimos das mesmas condições utilizadas no *ensemble* NVE, e esperamos a estabilização da pressão para cada concentração. Mesmo com a temperatura equilibrada previamente no *ensemble* NVE, refizemos todos os cálculos no *ensemble* NPT reequilibrando a temperatura, pois queremos observar o quanto o tamanho da caixa deve variar.

Na seqüência, repetimos os cálculos para a temperatura de 1073 K, onde obtivemos resultados de condutividade para comparação com dados experimentais.

No *ensemble* NPT, o volume da caixa de simulação deve ser controlado de tal modo que sua variação não seja demasiadamente exagerada ou muito pequena. Neste sentido, estão implementados, no programa FORTRAN que utilizamos, o termostato e o barostato propostos por Berendsen *et al.*,<sup>10</sup> onde o controle de temperatura e da pressão é obtido pelo acoplamento do sistema a um banho externo. Neste método, as velocidades e as coordenadas são corrigidas em cada passo da simulação pelos fatores  $\lambda$  e  $\mu$ , respectivamente:

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_o}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad 4.4$$

$$\mu = \left[ 1 - \frac{\Delta t}{\tau_P} (P_o - P) \right]^{1/3}, \quad 4.5$$

onde  $T_o$  e  $P_o$  são a temperatura e a pressão desejadas, e  $\tau_T$  e  $\tau_P$  são parâmetros ajustáveis que determinam o acoplamento do termostato e do barostato, respectivamente. Se os valores de  $\tau_T$  e  $\tau_P$  são elevados, obtém-se o caso original de simulações no *ensemble* NVE.

### 4.2.1 - Funções de Correlação

#### Estruturais

As correlações de dois corpos são determinadas em termos das funções de correlações de pares parciais<sup>s</sup>,  $g_{ij}(r)$ , definidas através de

$$\langle n_{ij}(r) \rangle \Delta r = 4\pi c_j g_{ij}(r), \quad 4.6$$

onde  $\langle n_{ij}(r) \rangle \Delta r$  é o número de partículas da espécie  $j$  dentro de uma casca esférica entre  $r$  e  $r + \Delta r$  em torno de uma partícula da espécie  $i$ .  $\langle \dots \rangle$  representa tanto a média de ensemble como a média sobre todas as partículas das espécie  $j$ . Deste modo,  $g_{ij}(r)$  está associado à probabilidade de se encontrar uma partícula do tipo  $j$  a uma distância  $r$  de uma dada partícula do tipo  $i$ . A densidade total é  $\rho = N/V$  com  $N = N_i + N_j$ , a concentração  $c_j = N_j/N$ , e  $V$  é o volume do sistema. A função de correlação dos pares é definida como

$$g(r) = \sum_{ij} c_i c_j g_{ij}(r) \quad 4.7$$

O número de coordenação  $C_{ij}(r)$  definido como o número de partículas  $j$ , vizinhas de uma partícula  $i$ , é obtido calculando-se a área sob a curva de distribuição de pares parciais correspondente:

$$C_{ij}(r) = 4\pi\rho \int_0^r g_{ij}(x)x^2 dx \quad 4.8$$

O fator de estrutura estático pode ser obtido a partir de fatores de estrutura parciais, obtidos a partir das transformadas de Fourier das correspondentes funções de correlações de pares parciais, ou seja,

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + 4\pi\rho (c_i c_j)^2 \int_0^{L/2} r^2 (g_{ij}(r) - 1) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} W(r/L) dr \quad 4.9$$

A função janela,  $W(r/L) = \text{sen}(2\pi r/L)/(2\pi r/L)$ , onde  $L$  é o comprimento da aresta do cubo de simulação, é usualmente introduzida para reduzir o efeito de truncar a integral com um limite superior finito. Uma vez obtidos  $S_{ij}(q)$ , o fator de estrutura total é dado por

$$S(q) = \sum_{ij} (c_i c_j)^{1/2} S_{ij}(q) \quad 4.10$$

e o fator de estrutura estático<sup>11</sup> de raios-X por

$$S_x(q) = \frac{\sum_{ij} b_i b_j (c_i c_j)^{1/2} S_{ij}(q)}{\sum_i b_i^2 c_i} \quad 4.11$$

sendo  $b_i$  os fatores de forma de raios-X<sup>12</sup>. A função de estrutura estático para espalhamento de nêutrons pode ser obtida de forma análoga a partir dos fatores de estrutura parciais ponderados por comprimentos do espalhamento coerente de nêutrons.

### Dinâmicas

O conhecimento do espaço de fase permite-nos obter além das propriedades estruturais do sistema, como as descritas anteriormente, todas as propriedades dinâmicas que se queira. A função de auto-correlação de velocidades (FCV)<sup>13</sup> é definida como

$$C_v(t) = \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle \quad 4.12$$

sendo  $v_i(t)$  a velocidade da partícula  $i$  no tempo  $t$ . A densidade de estados vibracionais,  $G(\omega)$ , pode ser obtida através da transformada de Fourier da função de auto-correlação de velocidades, ou seja,

$$G_a(\omega) = \frac{6N_a}{\pi} \int_0^{\infty} C_v(t) \cos(\omega t) dt \quad 4.13$$

O valor finito de  $G(\omega)$ , para  $\omega = 0$ , está relacionado com o coeficiente de auto-difusão<sup>14</sup> dado por

$$D = \frac{k_B T}{m_a} \int_0^{\infty} C_V(t) dt \quad 4.14$$

As trajetórias no espaço de fase permitem-nos calcular também a função de autocorrelação corrente-corrente, cuja transformada de Fourier fornece a condutividade iônica<sup>15</sup>, ou seja,

$$\sigma = (3Vk_B T)^{-1} \int_0^{\infty} \frac{\langle J(t) \cdot J(0) \rangle}{\langle |J^2(0)|^2 \rangle} dt, \quad 4.15$$

sendo a densidade de corrente definida como  $\mathbf{J}(t) = \sum_i Z_i e \mathbf{v}_i(t)$ .

A relação de Einstein<sup>16</sup> relaciona o coeficiente de difusão e a condutividade:

$$D_a(T) = \frac{Vk_B T}{(C_V e)^2 N_a} \sigma \quad 4.16$$

Além das grandezas dinâmicas definidas acima, outras funções dependentes do tempo podem ser obtidas, tais como a condutividade térmica, viscosidade de cisalhamento, a partir do conhecimento das trajetórias no espaço de fase.



Referências:

1. – Frisch, M. J., 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, Ö. 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, P. Salvador, J. J. Dannenberg, 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. Komáromi, 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 98* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
2. – Mulliken, R.S., *J.Chem. Phys.*, **23**, 1933 (1955); *J.Chem. Phys.*, **36**, 3428 (1962).
3. – Breneman, C.M.; Wiberg, K.B.; *J. Comput. Chem.* **11**, 361 (1990).
4. – Szabo, A., Ostlund, N.S., *Modern quantum chemistry*; McGraw-Hill, NY. (1982).
5. – Zarzycki, J., *Disc. Faraday Soc.*, **32**, 38 (1961).
6. – Stone, A. J., *The Theory of Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford (1996).
7. – Ribeiro, M.C.C., *Phys. Rev. B*, **61**, 3297 (2000).
8. – Rappé, A. K., Goddard III, W. A., *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991).
9. – Janssen, G. J. M., Tissen, J. T. W. M., *Mol. Simul.* **5**, 83 (1990).
10. – Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gusteren, W. F., DiNola, A., Haak, J. R., *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
11. – Kadanoff, L.P. , Martin, P.C., *Ann. Phys.*, NY, **24**, 419 (1963).
12. – Vashishta, P., Kalia, R.K., Rino, J.P., Ebbsjö, I., *Phys. Rev. B.*, **41**, 12197 (1990).
13. – Allen, M. P., Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford, 1987.
14. – Lewis, J.W.E., Singer, J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **71**,41 (1975).
15. – Kato, T., S. Hayashi, M. Oobatake, K. Machida, *J. Chem. Phys.* **99**, 3966 (1993).
16. – Hansen J.P., McDonald, I.R., *J. Phys.C. Solid State Phys.*, **7**, L384 (1974).

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1- Cargas parciais no ânion $CO_3^{2-}$

Os resultados de cálculos quânticos apresentados nesta tese têm sua contribuição estabelecida na obtenção e ajuste de parâmetros para o cálculo de MD. Uma vez que estamos interessados nas cargas parciais dos íons envolvidos na simulação, os cálculos apresentados deveriam refletir as interações de força do meio em que estamos interessados. Ainda estamos longe de conseguir uma simulação quântica de líquidos onde o número de átomos explícitos seja contemplado com um conjunto de funções base. Em nossas simulações, as partículas interagem umas com as outras através de um potencial (tipo Bohr-Mayer) e as cargas obtidas via Química Quântica devem fazer com que as partículas reflitam as interações intermoleculares. Sendo assim, um estudo sistemático de cargas parciais foi feito utilizando vários métodos *ab initio* com vários conjuntos de função base, a fim de reproduzir as interações de muitos corpos.

Nossa primeira observação indica que o efeito de correlação eletrônica é desprezível sobre os valores dos momentos de quadrupolo, para o ânion  $CO_3^{2-}$ , mas não os conjuntos de funções base (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. Momentos de Quadrupolo ( $ea_0^2$ ) do  $\text{CO}_3^{2-}$  com uma carga de prova com diferentes métodos e funções base. O eixo x localiza-se ao longo de uma ligação C-O e o eixo z é normal ao plano do  $\text{CO}_3^{2-}$ .

HF	6-31G	6-31G*	6-31+G	6-31+G*	6-311G	6-311G**
$\Theta_{XX}$	-9,9589	-9,5885	-13,5909	-13,3246	-10,3788	-9,7902
$\Theta_{YY}$	-17,4424	-17,2293	-18,9200	-18,7899	-17,7033	-17,4947
$\Theta_{ZZ}$	-26,9210	-25,6540	-28,3806	-27,4570	-27,1018	-26,1319
MP2						
$\Theta_{XX}$	-9,6462	-9,3589	-14,9148	-14,4745	-10,2491	-9,5786
$\Theta_{YY}$	-17,6185	-17,3951	-19,8592	-19,6107	-17,9950	-17,6836
$\Theta_{ZZ}$	-26,5177	-25,3734	-29,0252	-28,0913	-26,8497	-25,8383
B3LYP						
$\Theta_{XX}$	-9,1935	-9,0573	-14,9031	-14,7345	-9,9969	-9,5485
$\Theta_{YY}$	-17,3295	-17,1594	-19,5133	-19,4130	-17,7837	-17,6005
$\Theta_{ZZ}$	-26,0098	-25,0038	-28,5331	-27,8172	-26,5146	-25,7114
CCD						
$\Theta_{XX}$	-9,7717	-9,4541	-14,5531	-14,1014	-10,3377	-9,6461
$\Theta_{YY}$	-17,5956	-17,3637	-19,6289	-19,3577	-17,9466	-17,6240
$\Theta_{ZZ}$	-26,6915	-25,4947	-28,9167	-27,9019	-26,9931	-25,9377

Podemos observar na Tabela 5.1 que o conjunto de funções base afeta de forma significativa os resultados acima quando percorremos a tabela no sentido horizontal, entretanto no sentido vertical a diferença é desprezível. Em todos os casos acima foi utilizada uma carga de prova (carga esta que não assume o conjunto de funções base aplicado ao ânion), para assegurar que todos os elétrons ficariam presos no ânion carbonato. Vale a pena ressaltar que os momentos de quadrupolo apresentados na Tabela 5.1 mostram que a simetria do ânion ( $D_{3h}$ ) foi quebrada com a inclusão da carga de prova. Esta carga de prova foi colocada a 2,3Å de um oxigênio ao longo de direção de uma ligação C-O.

Com base nesta primeira verificação, restringimos os cálculos de forma mais sistemática usando apenas os métodos HF e MP2. Os resultados são listados na Tabela 5.2 para o ânion  $\text{CO}_3^{2-}$  em fase gasosa, agora sem a carga de prova. Neste ponto, estamos interessados em saber por comparação qual é o resultado  $\Theta_{XX}$  calculado pelas cargas de Mulliken que mais se aproximam de  $\Theta_{XX}$  obtido pelas cargas ChelpG e  $\Theta_{XX}$  *ab initio*. Nossa verificação mostrou que

com a carga de prova junto ao ânion, a redistribuição de carga feito pelo método de ChelpG é completamente inconsistente do ponto de vista numérico. O método DFT (B3LYP) fornece valores inconsistentes para as cargas parciais, quando o ânion carbonato é colocado junto com a carga de prova, provavelmente porque este método usa em seu escopo um parâmetro relativo a gás de elétrons, fazendo com que as cargas parciais do ânion  $\text{CO}_3^{2-}$  sejam superestimadas. Portanto, devemos utilizar para este sistema as cargas parciais advindas do método de Mulliken. Observando os valores das cargas contidas na Tabela 5.2 podemos notar que o resultado que mais aproxima os dois métodos (Mulliken e ChelpG) é aquele que está em destaque (19).

Tabela 5.2. Momentos de Quadrupolo  $\Theta_{xx}(ea_0^2)$  do  $\text{CO}_3^{2-}$  e cargas parciais dos Oxigênios( $e$ ).

	$\Theta_{xx}$ Mulliken	$\Theta_{xx}$ ChelpG	$\Theta_{xx}$ ab initio	$q$ ChelpG	$q$ Mulliken	Método/Base
1	-2,6175	-5,0092	-6,5917	-1,1596	-0,6059	HF/ D95(3DF)
2	-1,6850	-4,8589	-6,4434	-1,1248	-0,3900	MP2/ D95(3DF)
3	-3,3836	-4,6848	-6,1846	-1,0845	-0,7832	HF/ cc-pvdz
4	-2,9034	-4,4190	-5,8644	-1,0229	-0,6721	MP2/ cc-pvdz
5	-4,0894	-5,3327	-6,8476	-1,2345	-0,9466	HF/ 6-31+G*
6	-3,4807	-5,3862	-6,961	-1,2468	-0,8057	MP2/ 6-31+G*
7	-3,4686	-5,3397	-6,8589	-1,2361	-0,8029	HF/ 6-311+G*
8	-2,8658	-5,3740	-6,9461	-1,2440	-0,6634	MP2/ 6-311+G*
9	-3,4686	-5,3373	-6,8589	-1,2355	-0,8029	HF/ 6-311++G**
10	-2,8658	-5,3740	-6,9461	-1,2440	-0,6634	MP2/6-311++G**
11	-3,4231	-5,3020	-6,9387	-1,2273	-0,7924	HF/ d95
12	-2,9341	-5,0574	-6,6457	-1,1707	-0,6792	MP2/ d95
13	-3,3531	-4,8455	-6,3251	-1,1217	-0,7762	HF/ d95*
14	-2,9128	-4,6365	-6,08	-1,0733	-0,6743	MP2/ d95*
15	-5,1856	-5,2103	-6,6855	-1,2061	-1,2004	HF/ 6-31++(3DF)
16	-4,4436	-5,2490	-6,7943	-1,2151	-1,0286	MP2/ 6-31++(3DF)
17	-3,5158	-5,2462	-6,7485	-1,2144	-0,8139	HF/ 6-31+(2DF)
18	-3,0010	-5,2787	-6,8372	-1,2219	-0,6947	MP2/ 6-31+(2DF)
<b>19</b>	<b>-5,1856</b>	<b>-5,2103</b>	<b>-6,6859</b>	<b>-1,2061</b>	<b>-1,2004</b>	<b>HF/ 6-31+(3DF)</b>
20	-4,4436	-5,2490	-6,7943	-1,2151	-1,0286	MP2/ 6-31+(3DF)

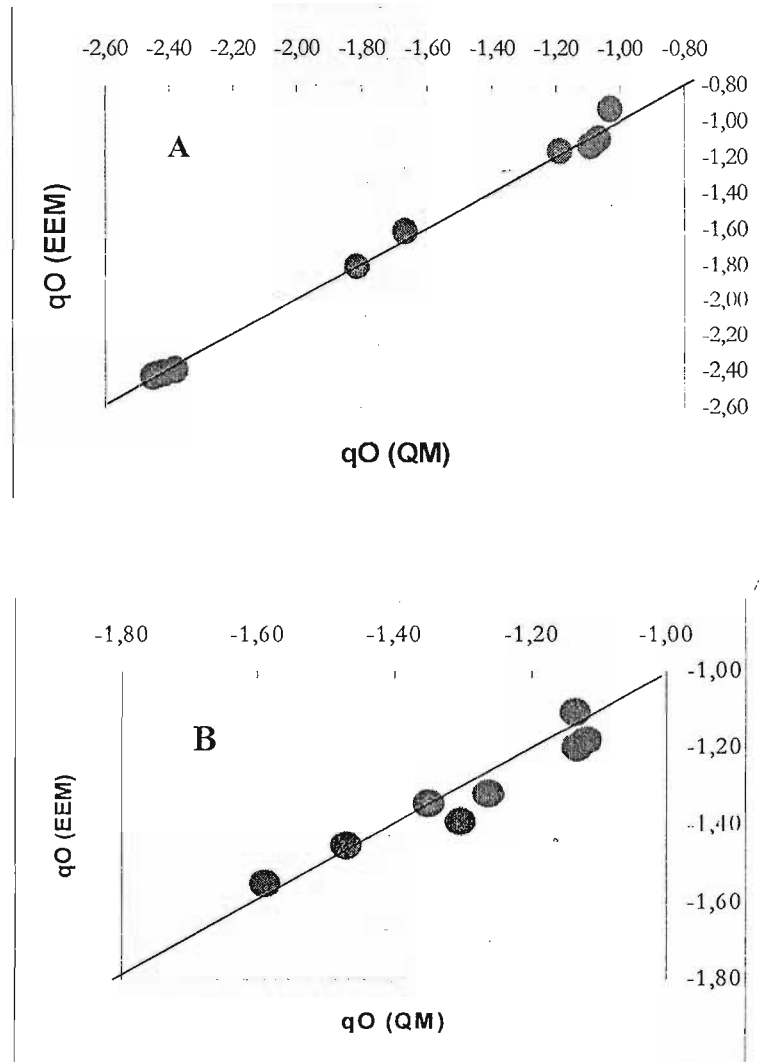
Como primeira aproximação, utilizamos os parâmetros atômicos sugeridos por Rappé e Goddard<sup>1</sup> para as eletronegatividades,  $\chi_{\alpha}^o$ , e dureza,  $J_{\alpha\alpha}^o$ , equação 2.19. Os valores iniciais e otimizados podem ser observados na Tabela 5.3, onde, para efeito de comparação, colocamos os valores dos parâmetros do ânion nitrato,  $\text{NO}_3^-$ .<sup>2</sup> A análise dos resultados após o ajuste pode ser observado na Figura 5.1, onde comparamos as cargas do átomo de oxigênio obtidas via *ab initio*,  $q_o(\text{QM})$ , com as cargas usando EEM,  $q_o(\text{EEM})$  (eq.4.2). A Figura 5.1.A representa o ajuste obtido quando temos uma única carga de prova colocada em várias posições em torno do ânion carbonato, e a Figura 5.1.B quando colocamos duas cargas de prova, também em várias posições em torno do ânion. Vale lembrar que a Figura 5.1 foi obtida após os ajustes dos parâmetros no modelo FC, eq.(4.2), onde podemos observar excelente concordância entre as cargas parciais *ab initio* e EEM.

Uma questão a ser levantada é se existe outro conjunto de parâmetros que pode reproduzir a relação entre as cargas satisfatoriamente. De fato, a posição escolhida para as cargas de prova pode alterar o conjunto de parâmetros. Além disso, o acréscimo ou diminuição na diferença entre as eletronegatividades, com consecutivo aumento ou diminuição do parâmetro de dureza, também alterariam ligeiramente os valores para os parâmetros do modelo FC.

Tabela 5.3. Parâmetros para o modelo FC para o  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ ,<sup>5,2</sup> valores em eV.

Parâmetros	$\text{CO}_3^{2-}$ - Iniciais	$\text{CO}_3^{2-}$ - Otimizados	$\text{NO}_3^-$
$\chi_o^o - \chi_c^o$	3,398	5,762	6,64
$J_{cc}^o$	10,126	8,119	11,76
$J_{oo}^o$	13,364	15,751	16,71
$J_{co}(r_{co})$	6,088	8,749	7,90
$J_{oo}(r_{oo})$	7,682	8,289	6,16

Figura 5.1. Relação entre as cargas,  $q_0(\text{EEM})$  e  $q_0(\text{QM})$ , obtidas via *ab initio*,  $\text{HF}/6-31+(3\text{DF})^3$ , e pelo método EEM (eq.4.2): A, uma carga de prova; B, duas cargas de prova.



## **5.2 - Simulações MD de LiKCO<sub>3</sub>**

A proposta inicial foi simular o sistema que consiste em uma mistura correspondente a 62/38mol% Li/KCO<sub>3</sub> devido à existência de resultados experimentais para valores de condutividade. Em seguida, acrescentamos 4 novas proporções, a saber: 25/75, 38/62, 50/50 e 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, para comparação de resultados de coeficiente de difusão (obtidos na literatura por MD) e de condutividade (experimentais).

### **5.2.1 - MODELO NÃO POLARIZÁVEL (NP)**

#### **5.2.1.1 – Ensemble NVE**

A primeira informação extraída das simulações são as funções de distribuição radial de pares, RDF, que normalmente são denominadas por  $g_{ij}(r)$ . As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4. mostram funções de distribuição radial de pares  $g_{ij}(r)$  para o modelo NP nas temperaturas  $T = 1200\text{K}$  e  $1073\text{K}$ .

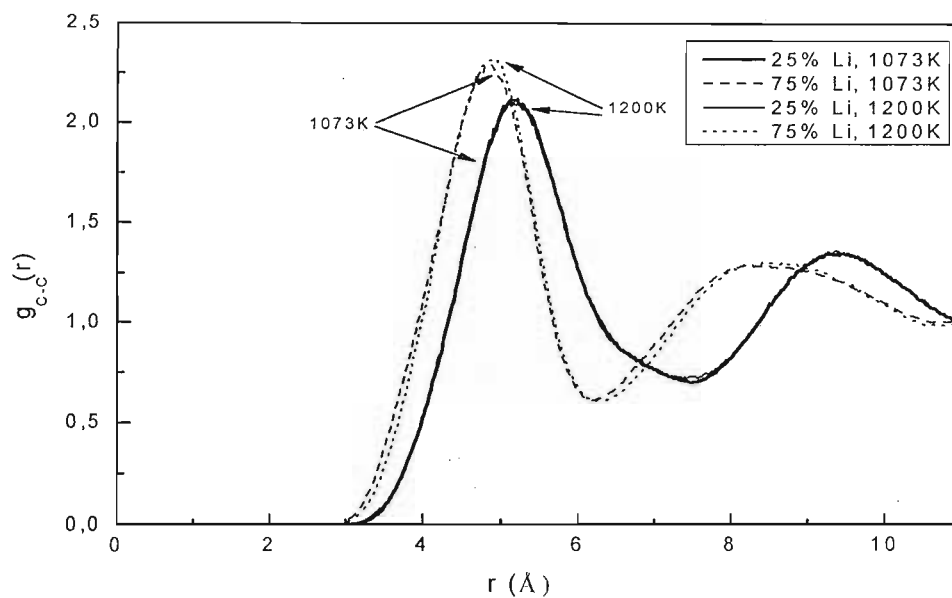


Figura 5.2.  $g_{C-C}(r)$ , NVE, modelo NP, 25/75 e 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, T = 1200K e 1073K.

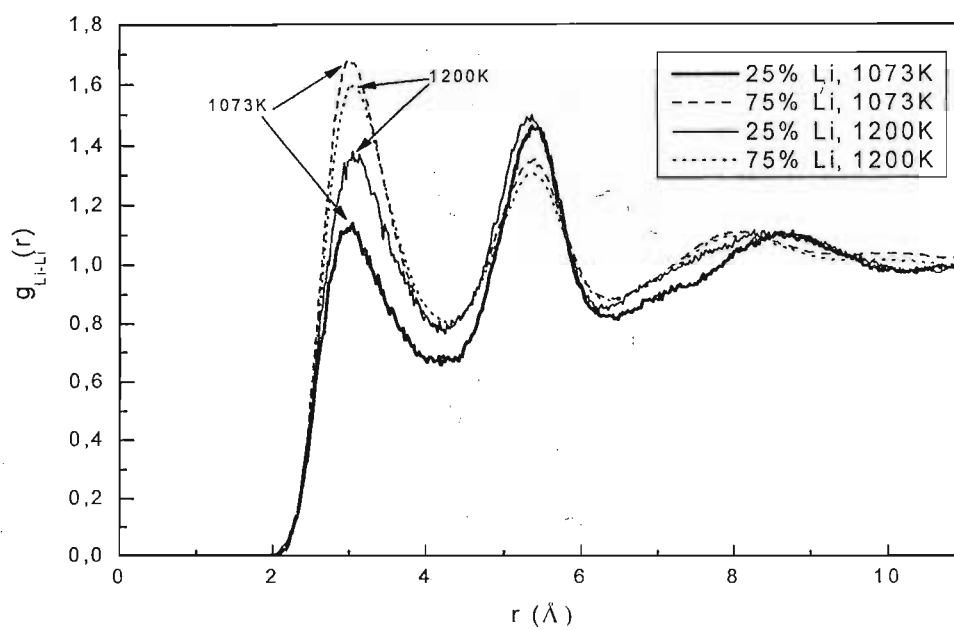


Figura 5.3.  $g_{Li-Li}(r)$ , NVE, modelo NP, 25/75 e 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, T = 1200K e 1073K.



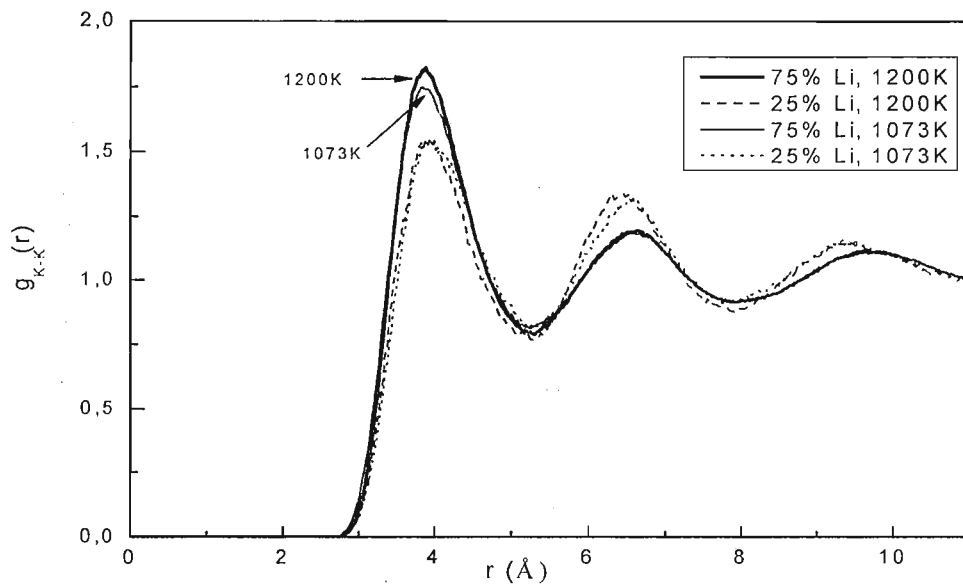


Figura 5.4.  $g_{K-K}(r)$ , NVE, modelo NP, 25/75 e 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, T = 1200K e 1073K.

Como podemos observar a partir da Figura 5.2, as temperaturas não resultam em grandes variações nas intensidades dos picos das RDF's. Entretanto, o efeito de concentração é bem pronunciado e podemos ver claramente um aumento nos picos e um deslocamento dos mesmos na  $g_{C-C}(r)$ , implicando em um acréscimo no número de vizinhos na concentração de 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>. Comparando as Figuras 5.3 e 5.4 o efeito de temperatura é significativo para  $g_{Li-Li}(r)$ .

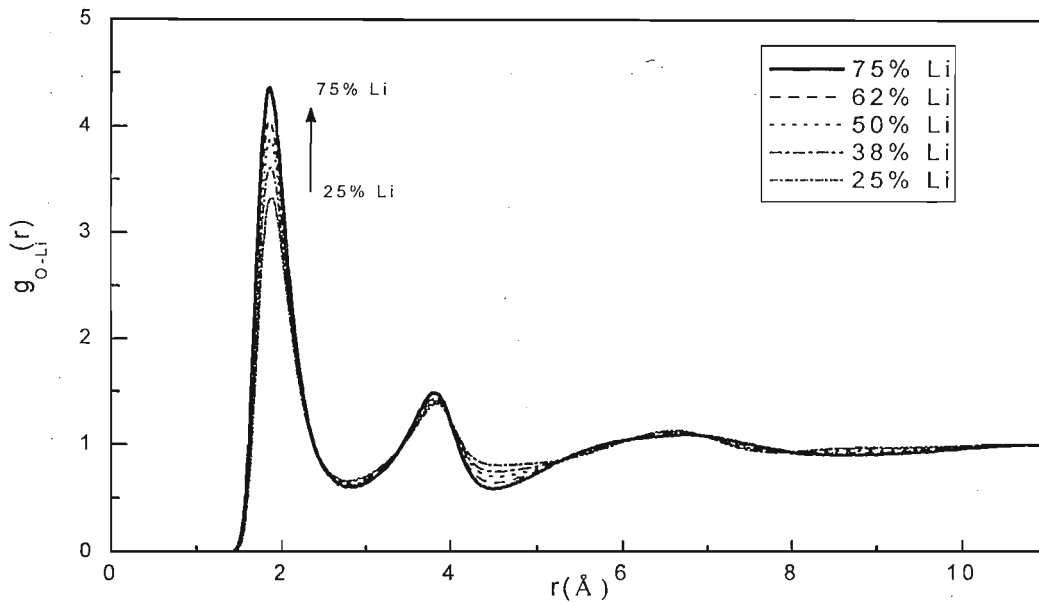


Figura 5.5.  $g_{O-Li}(r)$ , 25/75 38/62, 50/50 e 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, T = 1200K.

Na Figura 5.5, mostramos  $g_{O-Li}(r)$  para todas as concentrações em T=1200K para uma visualização do efeito de concentração. Um dado esperado é o ordenamento de cargas que pode ser visto na Figura 5.6.

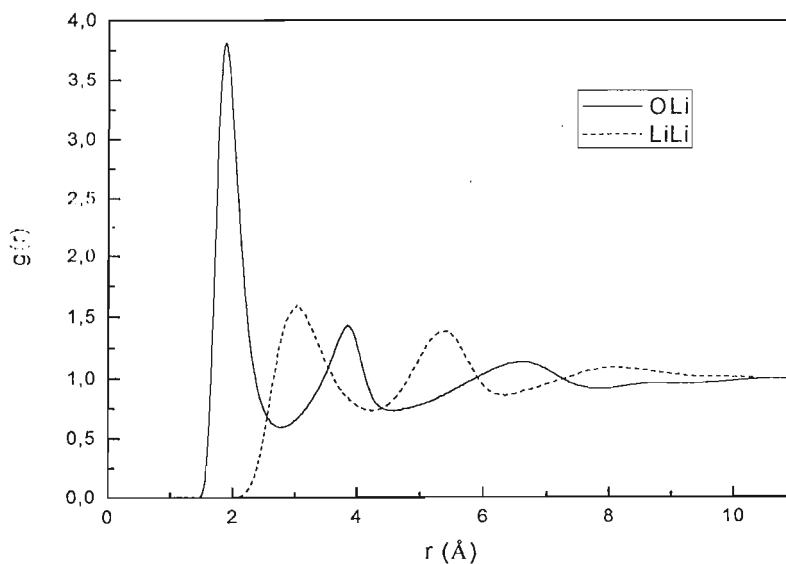


Figura 5.6  $g_{O-O}(r)$  e  $g_{Li-Li}(r)$ , NVE, modelo NP, T=1200K, 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>.

A distância  $r_{\text{mim}}$  para a qual a função  $g_{ij}(r)$  tem seu primeiro mínimo pode ser usada para definir a primeira camada de coordenação para o íon, e a integração da curva,

$$4\pi r^2 \rho g_{ij}(r) \quad 5.1$$

até este mínimo fornece o número de coordenação, onde  $\rho = (N/V)$ , é igual a densidade numérica de partículas do sistema, N é o número de partículas na caixa e V o volume da caixa. A posição do primeiro pico na  $g_{ij}(r)$  fornece a distância média entre as partículas do sistema. A Tabela 5.4 mostra as distâncias médias entre os íons, a distância para a primeira camada de coordenação e o número de coordenação para o sistema Li/KCO<sub>3</sub> usando o modelo não-polarizável.

Tabela 5.4. Sítios atômicos, distância média (Å), distância até o 1<sup>o</sup> mínimo e número de coordenação, para o modelo NP, 25/75, 62/38, 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, T=1200K.

Coord.	Distância média			1 <sup>o</sup> mínimo			N <sup>o</sup> de sítios		
	25/75	62/38	75/25	25/75	62/38	75/25	25/75	62/38	75/25
Li – O	1,86	1,88	1,88	2,8	2,8	2,8	2,4	2,1	2,0
K – C	3,31	3,36	3,33	4,9	4,9	4,9	3,3	3,0	2,9
K – O	2,70	2,76	2,76	3,8	3,8	3,8	2,3	2,0	2,0
Li – C	2,89	2,89	2,87	4,1	4,1	4,0	3,2	3,0	2,9
C – C	5,14	4,87	4,94	7,5	6,4	6,3	4,6	3,9	3,9
Li – Li	3,05	3,05	3,05	4,2	5,3	4,3	1,8	2,0	2,1
K – K	3,82	3,99	3,93	5,2	5,3	5,2	2,6	2,4	2,3

De acordo com nossos resultados temos em média 3 cátions Li e 2 cátions K, em torno de um ânion carbonato. Podemos perceber que tanto as distâncias médias de separação entre os íons, a posição do primeiro mínimo e os sítios são similares em diferentes concentrações. Apenas para a concentração de 25/75mol% para a distância entre C-C acontece um ligeiro deslocamento na posição do 1<sup>o</sup> mínimo e um acréscimo no número de coordenação.

A Figura 5.7 mostra os deslocamentos quadráticos médios necessários para os cálculos do coeficiente de difusão pela equação de Einstein,<sup>4</sup>

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6t} \quad 5.2$$

onde  $\langle \Delta r^2 \rangle$  é o deslocamento médio quadrático. A partir do regime linear em cada uma das curvas da Figura 5.7, obtém-se o coeficiente de difusão, cujos valores são mostrados na Tabela 5.5 e comparados com os encontrados na literatura. Não mostramos os gráficos para todas as concentrações pois são similares aos da Figura 5.7.

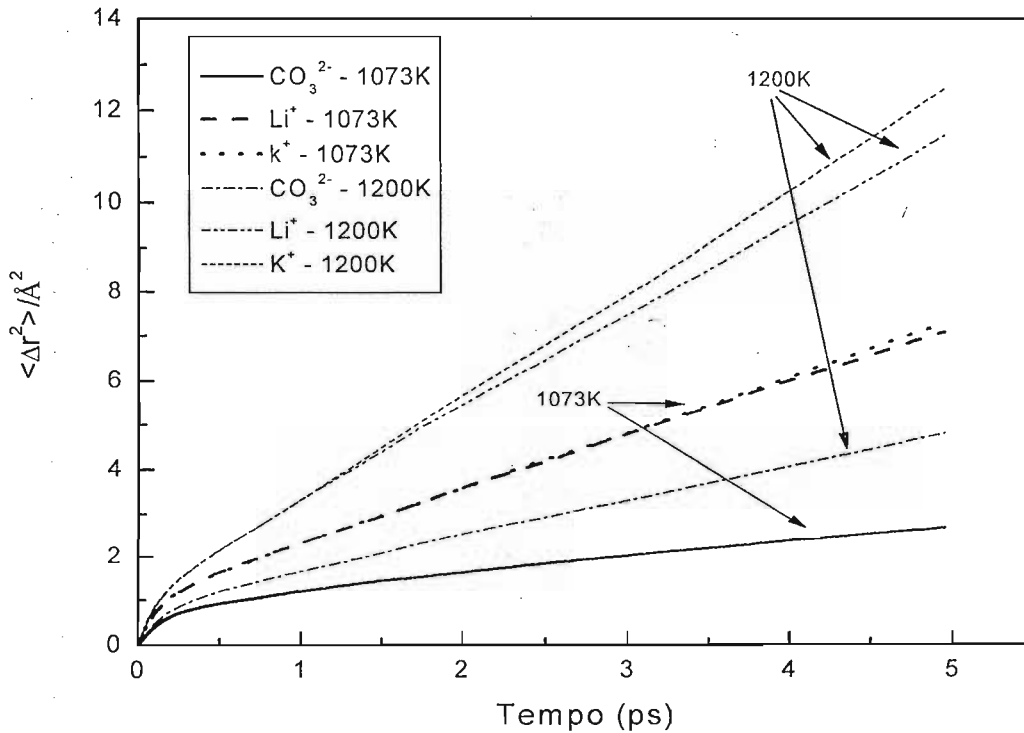


Figura 5.7. Deslocamento quadrático médio para o modelo NP, 25/75mol% Li/KCO<sub>3</sub>. T = 1073 e 1200K.

Tabela 5.5. Coeficiente de difusão, D, em  $10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ , T=1073 e 1200K, NVE, modelo NP.

% Li/K	Íon	T=1200K	T=1073K	Exp. T=1073K	Exp. T=1200K	MD T=1200K
25/75	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,31	0,61			
38/62	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,28	0,74			~ 0,25 <sup>c</sup>
50/50	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,76	0,59	~ 2,8 <sup>a</sup>	~ 4,7 <sup>a</sup>	
62/38	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,40	0,55	3,0 <sup>d</sup>	> 4,10 <sup>b</sup>	1,9 <sup>b</sup> , 0,75 <sup>c</sup>
75/25	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,96	0,77			
25/75	Li <sup>+</sup>	3,42	2,02			
38/62	Li <sup>+</sup>	4,08	2,70			~ 1,6 <sup>c</sup>
50/50	Li <sup>+</sup>	3,55	2,30			
62/38	Li <sup>+</sup>	5,38	2,55		> 4,20 <sup>b</sup>	4,3 <sup>b</sup> , ~ 2,8 <sup>c</sup>
75/25	Li <sup>+</sup>	5,36	3,63			
25/75	K <sup>+</sup>	3,96	2,10			
38/62	K <sup>+</sup>	3,85	2,40			~ 0,8 <sup>c</sup>
50/50	K <sup>+</sup>	2,67	1,83	~ 3,3 <sup>a</sup>	~ 5,7 <sup>a</sup>	
62/38	K <sup>+</sup>	3,82	1,65	3,27 <sup>d</sup>	> 4,24 <sup>b</sup>	4,6 <sup>b</sup> , ~ 1,55 <sup>c</sup>
75/25	K <sup>+</sup>	3,27	2,20			

<sup>a</sup>.ref[5.5], <sup>b</sup>.ref[5.6], <sup>c</sup>.ref[5.7], <sup>d</sup>.ref[5.8]

Embora as *RDF's* obtidas neste trabalho sejam similares aos resultados de simulações prévias<sup>6,9</sup>, os coeficientes de difusão para o ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e para o cátion K<sup>+</sup> são menores que o valor experimental. Tissen *et al.*,<sup>6</sup> para a concentração de (62/38%)mol de Li/KCO<sub>3</sub>, realizaram simulações com densidade 10% menor do que a experimental, afim de diminuir a pressão calculada (20kbar). A diminuição da densidade faz com que o comprimento da caixa utilizada seja maior do que quando se usa a densidade experimental, o que implica em uma maior mobilidade à mistura e consecutivamente um aumento para o valor do coeficiente de difusão.

Como pode ser visto na coluna 3 da Tabela 5.5, encontramos coeficientes de difusão para o ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e para o cátion K<sup>+</sup> abaixo do calculado por estes autores. A explicação para esta diferença está no tamanho da caixa que utilizamos na simulação, ou seja, nossa densidade é maior

do que a utilizada pelos outros autores. Tissen, Janssen e Vanderdeen<sup>6</sup> dão valores completamente diferentes para os coeficientes de difusão nos sistemas  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Estes valores podem ser vistos na coluna 6 da Tabela 5.5. Colocamos os valores aproximados para os coeficientes de difusão obtidos por Koishi et.al.<sup>7</sup> na Tabela 6 pois, embora as concentrações simuladas por eles sejam diferentes da que usamos, é possível estimar os valores, uma vez que são apresentadas curvas do coeficiente de difusão em função das concentrações utilizadas. Portanto, podemos perceber que uma diminuição de 10% no valor da densidade experimental muda os coeficientes de difusão de forma significativa.

### 5.2.1.2 – N, P e T Constantes

Nesta seção mostramos os resultados obtidos mantendo N, P e T constantes, enquanto o volume pode variar. O volume de equilíbrio para cada concentração pode ser visto na Tabela 4.2. Utilizamos o algoritmo de Berendsen<sup>5,10</sup> que acopla um banho térmico à caixa de simulação e não assumimos aqui, formalmente, o ensemble NPT pois nem mesmo os autores fazem isso em seu artigo. As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10. mostram funções de distribuição radial de pares  $g_{ij}(r)$ ,  $N, P, T$ , para o modelo NP nas temperaturas  $T = 1200\text{K}$  e  $1073\text{K}$ .

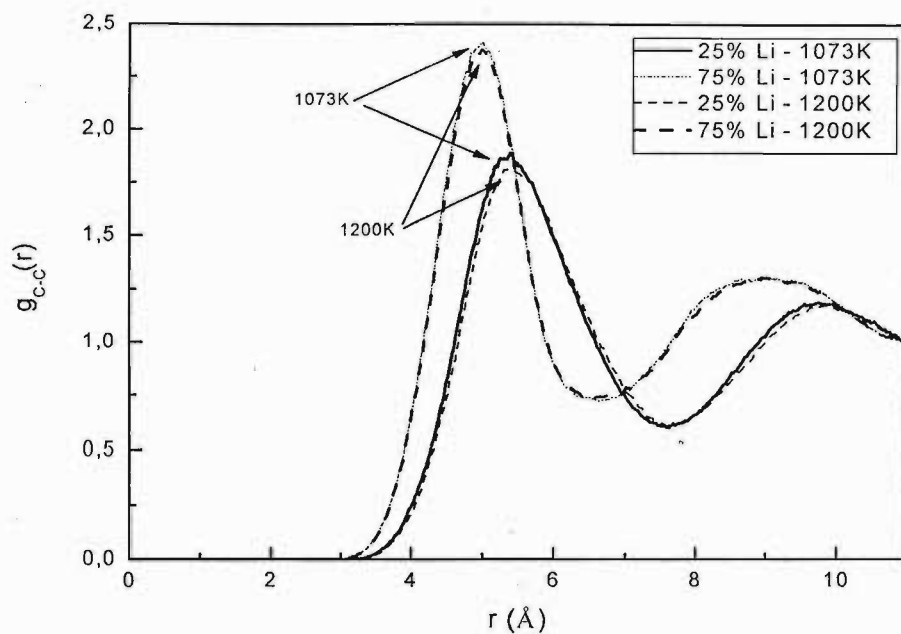


Figura 5.8.  $g_{C-C}(r)$ ,  $N,P,T$ , modelo NP, 25/75 e 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, T = 1200K e 1073K.

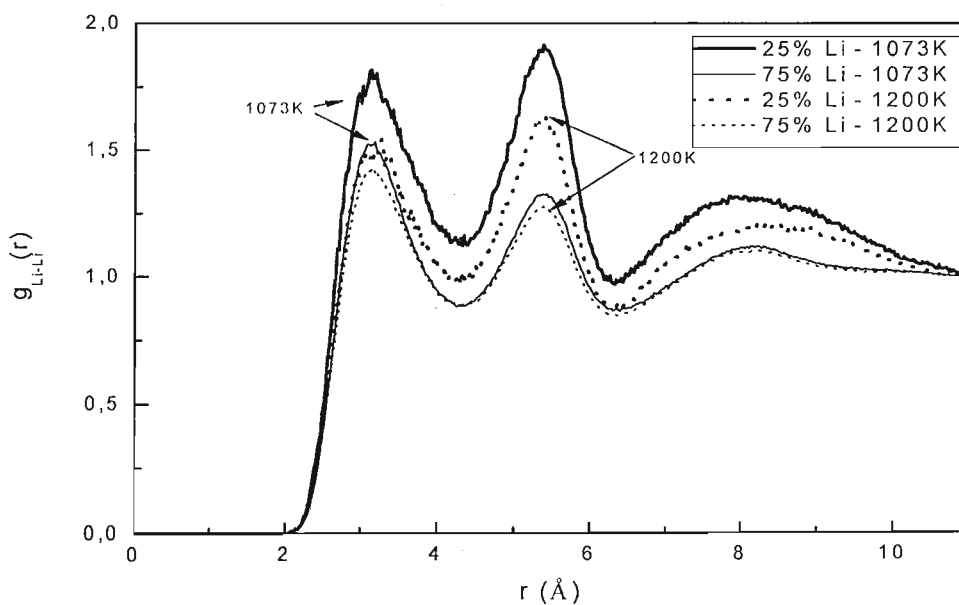


Figura 5.9.  $g_{Li-Li}(r)$ ,  $N,P,T$ , modelo NP, 25/75 e 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, T = 1200K e 1073K.

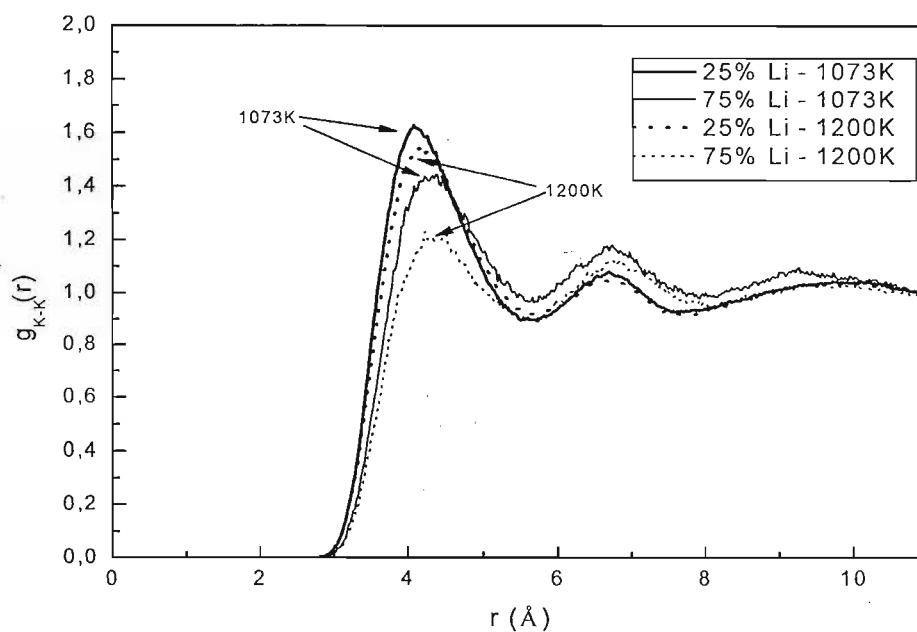


Figura 5.10.  $g_{K-K}(r)$ ,  $N,P,T$ , modelo NP, 25/75 e 75/25mol% de Li/KCO<sub>3</sub>, T=1200K e 1073K.

Os resultados mostram diferenças significativas em relação ao ensemble NVE. Por exemplo, a integração da curva da Figura 5.9 ( $N,P,T$ ) resulta no valor de 5,44 enquanto que para a Figura 5.3 (NVE) o valor é de 3,87, ou seja, um aumento de 40% no número de primeiros vizinhos. O efeito de temperatura é significativamente maior para o cátion Li do que para o cátion K, havendo uma visível diminuição na intensidade do pico quando  $T=1200K$ . O efeito de concentração é bem pronunciado, onde podemos ver claramente aumento nos picos e deslocamento dos mesmos. Na Figura 5.11, mostramos  $g_{O-Li}(r)$  para todas as misturas para uma visualização do efeito de concentração, o qual deve resultar em mudanças no número de coordenação com a concentração.



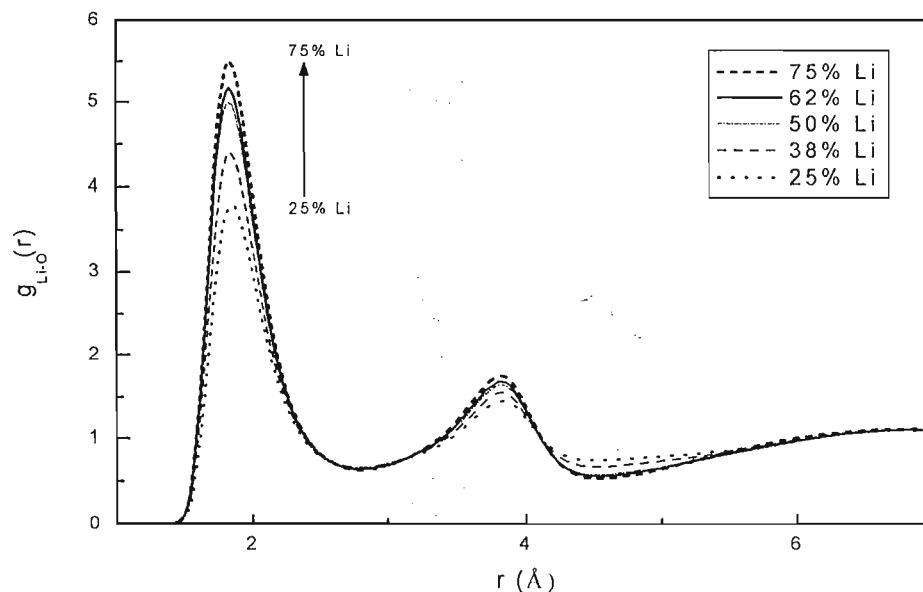


Figura 5.11.  $g_{\text{Li-O}}(r)$ , modelo NP, 25/75, 38/62, 50/50, 62/38 e 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, T=1200K.

Tabela 5.6. Sítios atômicos, distância média (Å), distância até o 1º mínimo e número de coordenação, para o modelo NP, 25/75, 62/38, 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, respectivamente, T=1200K,  $N, P, T$ .

Sítios	Distância média			1º mínimo			Nº de sítios		
	25/75	62/38	75/25	25/75	62/38	75/25	25/75	62/38	75/25
Li – O	1,84	1,84	1,86	2,8	2,8	2,8	2,9	2,5	2,2
K – C	3,40	3,44	3,44	5,0	4,9	4,9	3,5	3,1	3,0
K – O	2,70	2,04	2,76	3,8	2,8	3,8	2,3	2,8	2,0
Li – C	2,92	2,87	2,87	4,1	4,1	4,0	3,8	3,3	3,0
C – C	5,36	5,07	5,00	7,6	7,1	6,6	4,1	4,1	4,0
Li – Li	3,27	3,18	3,16	4,3	4,3	4,2	2,2	2,0	1,9
K – K	4,21	4,41	4,24	5,7	5,6	5,5	2,9	2,4	2,1

A Tabela 5.6 mostra as distâncias médias entre os íons, a distância para a primeira camada de coordenação e o número de coordenação para esta simulação. As distâncias médias de separação entre os íons, a posição do primeiro mínimo e o número de coordenação são bem

parecidos, para diferentes concentrações. Para C-C, o número de coordenação se mantém aproximadamente o mesmo nas diferentes concentrações, ao contrário do que aconteceu anteriormente no ensemble NVE. Por outro lado, temos agora 4  $\text{Li}^+$  e 3  $\text{K}^+$  ao redor de um dado  $\text{CO}_3^{2-}$ .

A Figura 5.12 mostra os deslocamentos quadráticos médios para os coeficiente de difusão usando a equação de Einstein (eq.5.2). Percebemos claramente que os valores para os coeficientes de difusão serão maiores do que no ensemble NVE (compare Figura 5.7). Os coeficientes de difusão são mostrados na Tabela 5.7. Mais uma vez não mostramos os gráficos para todas as concentrações.

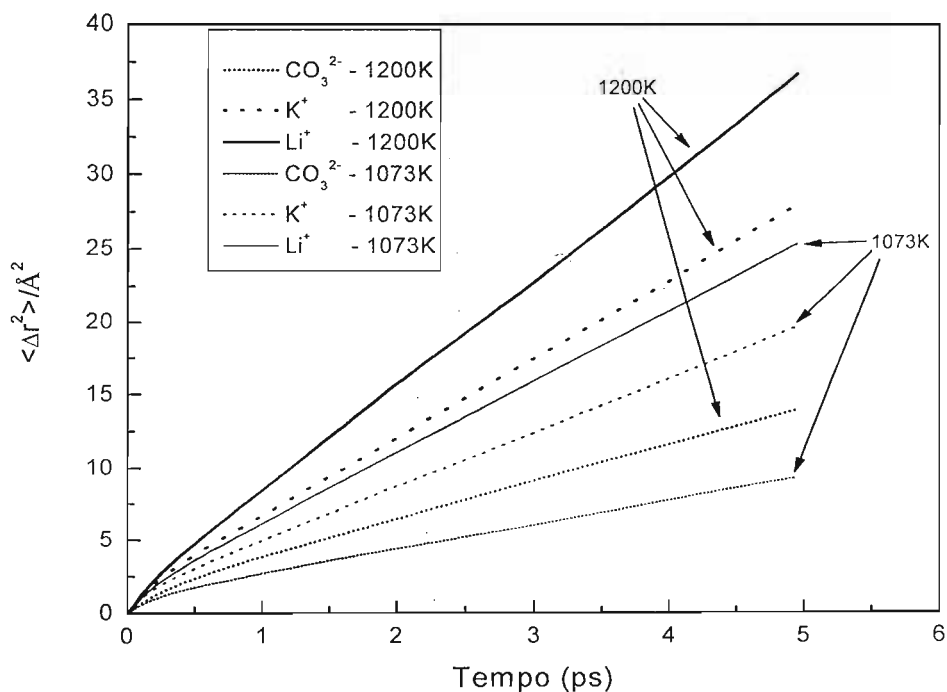


Figura 5.12. Deslocamento quadrático médio para o modelo NP,  $N,P,T$ , 25/75mol%  $\text{Li}/\text{KCO}_3$ ,  $T = 1073$  e  $1200\text{K}$ .

Tabela 5.7. Coeficiente de difusão, D, em  $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , T=1200 e 1073K, N,P,T, modelo NP.

% Li / K	Íon	T=1200K	T=1073K	Exp. T=1073K	Exp. T=1200K	MD T=1200K
25/75	$\text{CO}_3^{2-}$	3,78	2,21			
38/62	$\text{CO}_3^{2-}$	3,81	1,81			$\sim 0,25^c$
50/50	$\text{CO}_3^{2-}$	3,78	2,21	$\sim 2,8^a$	$\sim 4,7^a$	
62/38	$\text{CO}_3^{2-}$	3,63	1,74	$3,0^d$	$> 4,10^b$	$1,9^b, 0,75^c$
75/25	$\text{CO}_3^{2-}$	3,24	1,95			
25/75	$\text{Li}^+$	7,78	4,44			
38/62	$\text{Li}^+$	7,51	4,22			$\sim 1,6^c$
50/50	$\text{Li}^+$	7,58	5,06			
62/38	$\text{Li}^+$	8,47	4,69		$> 4,20^b$	$4,3^b, \sim 2,8^c$
75/25	$\text{Li}^+$	9,45	6,76			
25/75	$\text{K}^+$	10,85	7,44			
38/62	$\text{K}^+$	11,85	6,42			$\sim 0,8^c$
50/50	$\text{K}^+$	11,99	7,05	$\sim 3,3^a$	$\sim 5,7^a$	
62/38	$\text{K}^+$	11,09	6,42	$3,27^d$	$> 4,24^b$	$4,6^b, \sim 1,55^c$
75/25	$\text{K}^+$	11,24	7,69			

<sup>a</sup>.ref[5.5], <sup>b</sup>.ref[5.6], <sup>c</sup>.ref[5.7], <sup>d</sup>.ref[5.8]

A Tabela 5.7 mostra claramente que o aumento do volume (ver Tabelas 4.1 e 4.2), modifica bastante os valores dos coeficientes de difusão. Podemos perceber que para algumas concentrações os valores dos coeficientes de difusão oscilam, como é o caso do cátion Li para a temperatura de 1073K. O efeito de temperatura pode ser visto tanto no ânion quanto nos cátions. Na Tabela 5.7 o acréscimo no valor do coeficiente de difusão, em relação a variação de temperatura, para a concentração 62/38mol% Li/KCO<sub>3</sub>, chega a ser de 80% para o cátion K, 108% para o ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de 72% para o cátion Li<sup>+</sup>. Para o ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> valor do coeficiente de difusão se aproxima do valor experimental e para os cátions Li<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> os valores são bem maiores. Entretanto estes valores são mais coincidentes com os encontrados por Tissen e Janssen<sup>6</sup> e maiores que os valores encontrados por Koishi et. al.<sup>7</sup>. Deve-se salientar que os valores experimentais como está na referência[5.6] são citados como maiores que  $4,0 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Não encontramos na literatura valores mais recentes para o coeficiente de difusão.

## 5.2.2 - MODELO POLARIZÁVEL (P)

### 5.2.2.1 – Ensemble NVE

Os efeitos de temperatura e de concentração puderam ser observados no modelo NP. Mostramos agora o efeito da inclusão de polarização. As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13. mostram funções de distribuição radial de pares  $g_{ij}(r)$ , para os modelos P e NP, na temperatura  $T = 1200\text{K}$ .

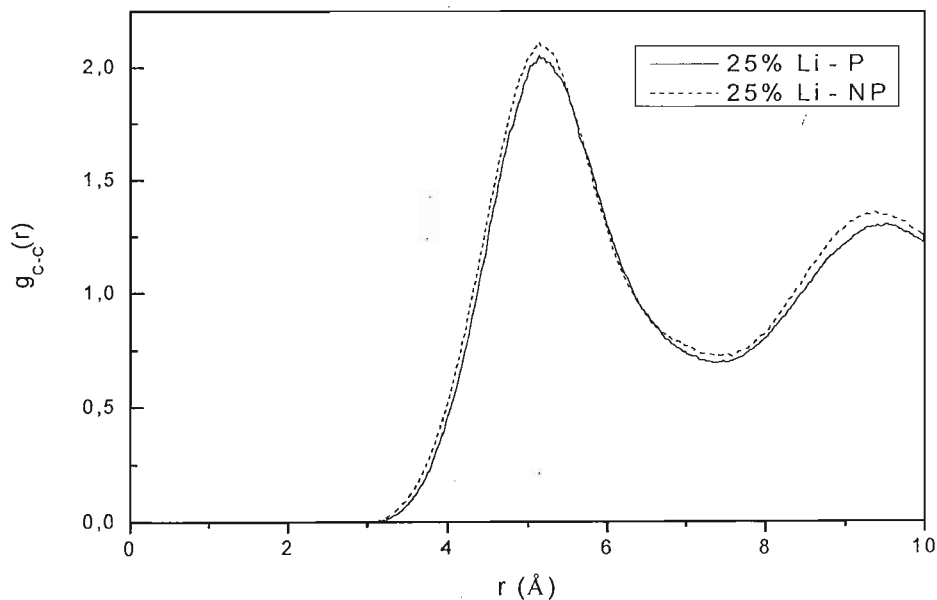


Figura 5.11.  $g_{c-c}(r)$ , NVE, modelos P e NP, 25/75mol% Li/KCO<sub>3</sub>,  $T = 1200\text{K}$ .

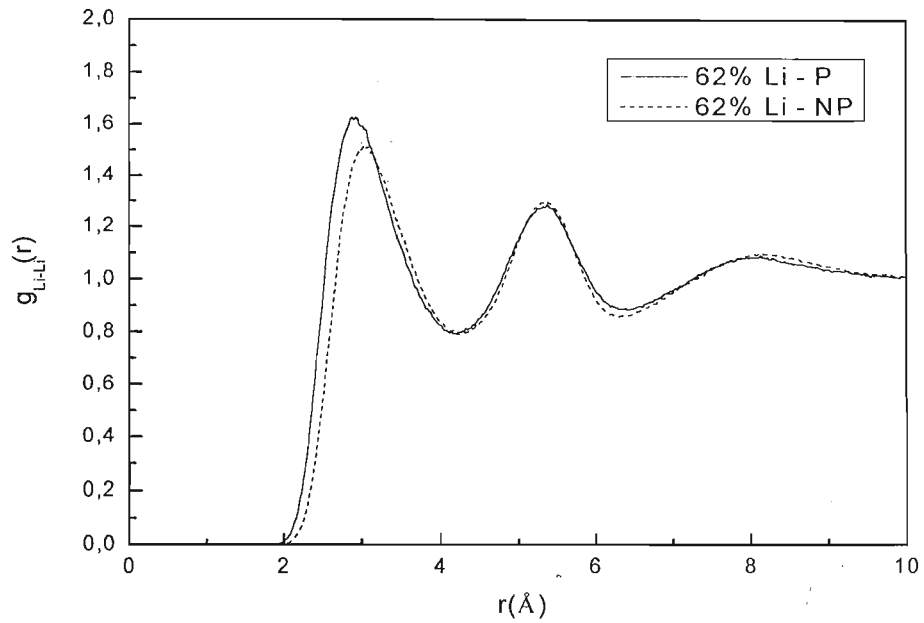


Figura 5.12.  $g_{\text{Li-Li}}(r)$ , NVE, modelos P e NP, 62/38% Li/KCO<sub>3</sub>, T = 1200K.

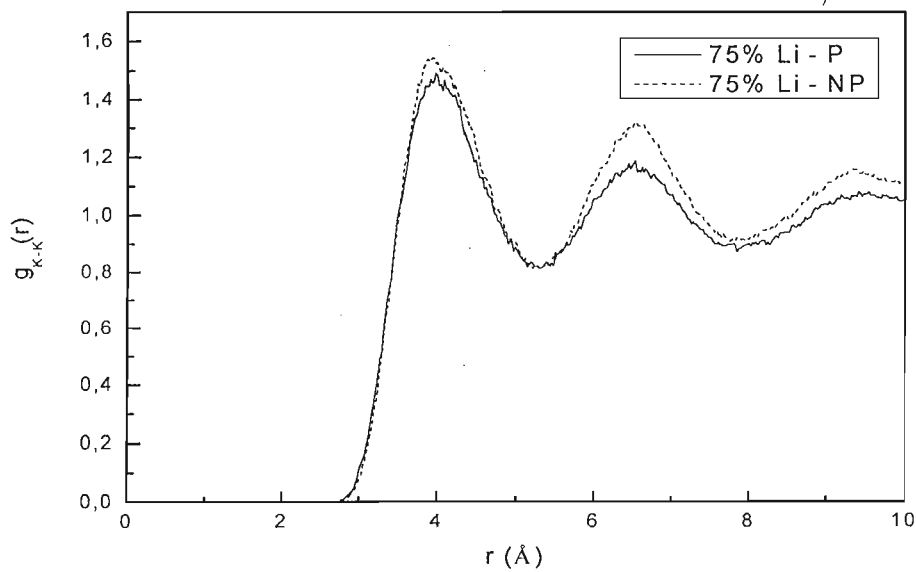


Figura 5.13.  $g_{\text{K-K}}(r)$ , NVE, modelos P e NP, 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, T = 1200K.

Como podemos observar nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13, de forma geral, a comparação entre os modelos P e NP mostra que a inclusão de polarização nas RDF's deve aumentar o

número de coordenação para  $g_{\text{Li-Li}}(r)$  e diminuir para  $g_{\text{C-C}}(r)$  e  $g_{\text{K-K}}(r)$ . As variações nas intensidades dos picos das RDF's são pequenas quando comparados os dois modelos.

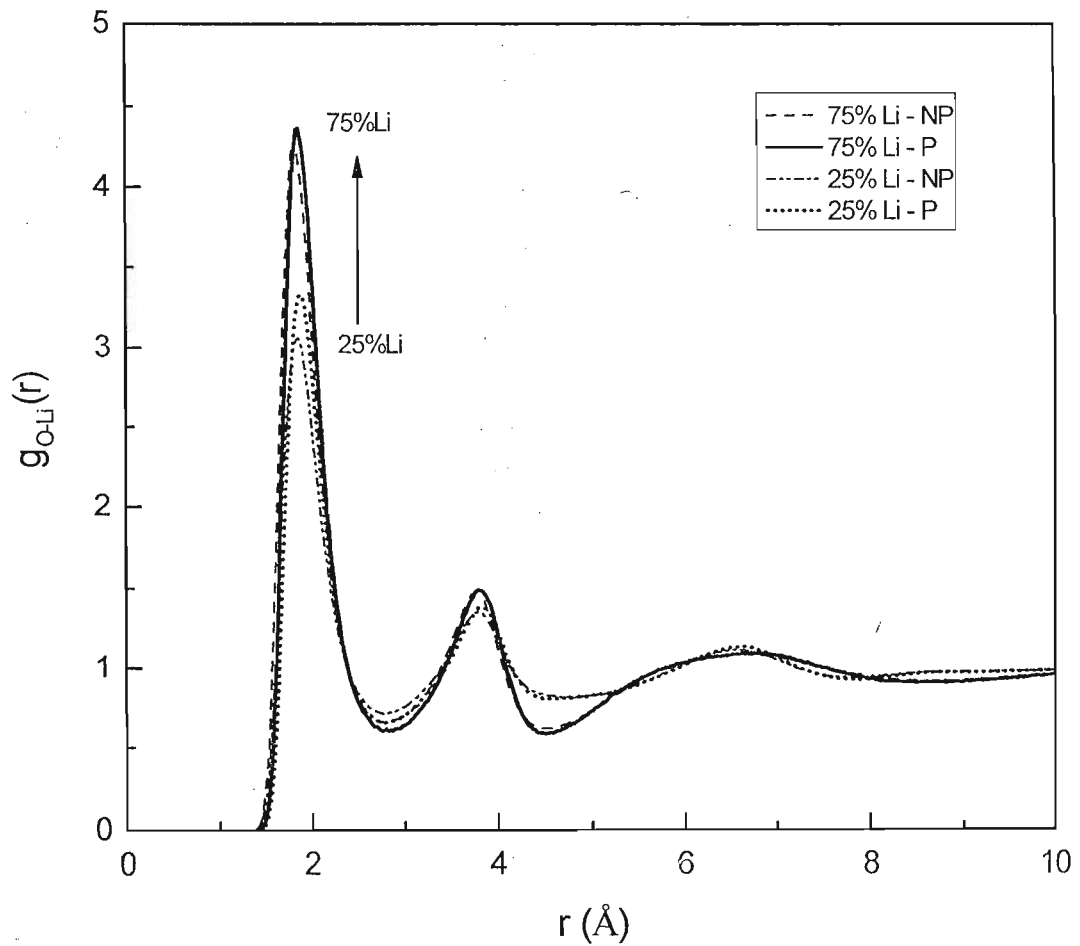


Figura 5.14.  $g_{\text{O-Li}}(r)$ , NVE, modelos P e NP, 25/75 e 75/25mol% Li/ $\text{KCO}_3$ ,  $T=1200\text{K}$

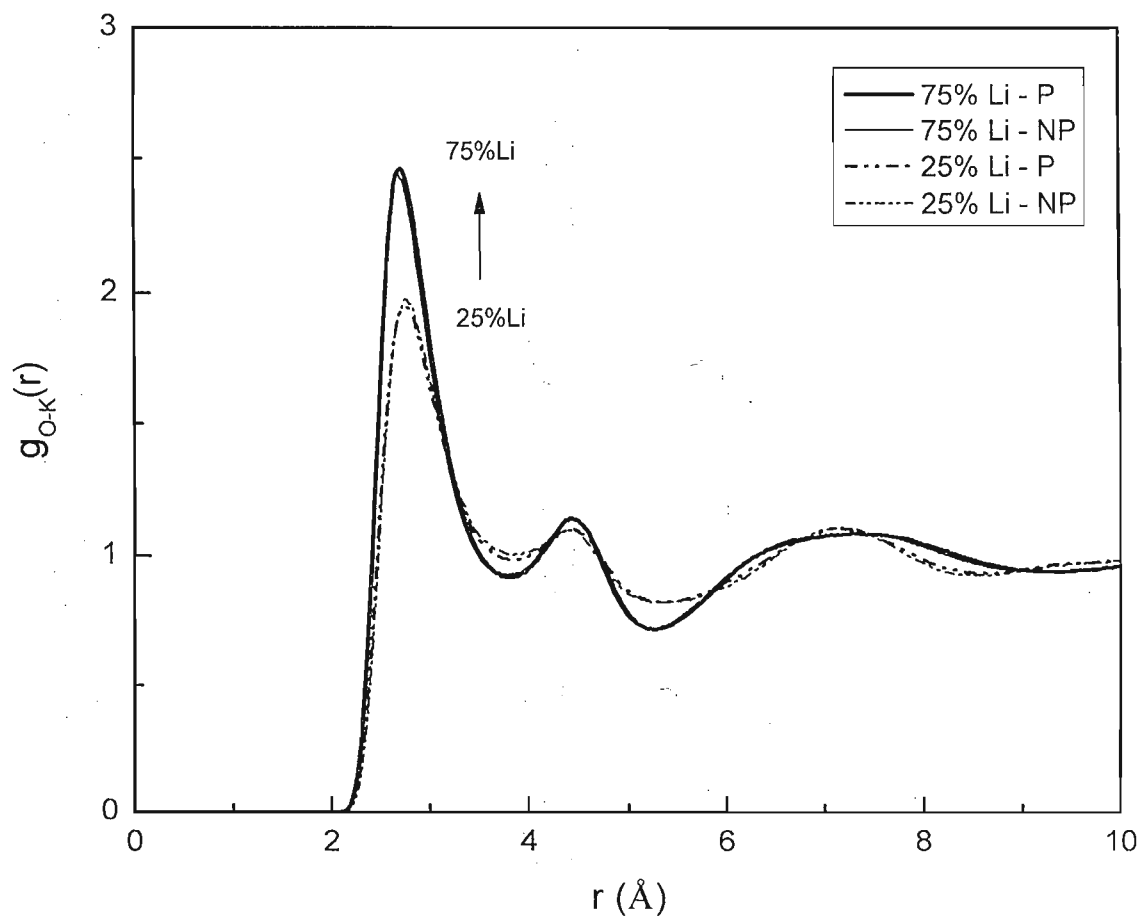


Figura 5.15.  $g_{O-K}(r)$ , NVE, modelos P e NP, 25/75 e 75/25mol% Li/ $KCO_3$ ,  $T=1200K$ .

Nas Figuras 5.12 e 5.13,  $g_{Li-Li}(r)$  e  $g_{K-K}(r)$ , podemos perceber que, novamente, o efeito de concentração é bem pronunciado. Nas Figura 5.14 e 5.15,  $g_{O-Li}(r)$  e  $g_{O-K}(r)$ , o efeito de polarização é menos visível.

A Tabela 5.8 mostra as distâncias médias entre os íons, a distância para a primeira camada de coordenação e o número de coordenação para o modelo P, onde para comparação colocamos o número de coordenação do modelo NP.

Tabela 5.8. Sítios atômicos, distância média (Å), distância até o 1º mínimo e número de coordenação, para os modelos P e NP, 25/75, 62/38, 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, respectivamente, T=1200K, NVE.

Sítios	Distância média			1º mínimo			Nº de sítios P			Nº de sítios NP		
	25/75	62/38	75/25	25/75	62/38	75/25	25/75	62/38	75/25	25/75	62/38	75/25
Li – O	1,86	1,84	1,86	2,4	2,1	2,0	2,8	2,8	2,8	2,4	2,2	2,0
K – C	3,31	3,33	3,40	3,3	3,0	2,9	4,9	4,9	4,9	3,2	3,0	2,9
K – O	2,72	2,76	2,78	2,3	2,0	2,0	3,8	3,8	3,8	2,2	2,1	2,0
Li – C	2,83	2,83	2,83	3,2	3,0	2,9	4,1	4,1	4,0	3,3	3,5	2,9
C – C	5,14	4,90	4,85	4,6	3,9	3,9	7,5	6,4	6,3	4,4	3,8	3,7
Li – Li	2,85	2,89	2,98	4,1	4,2	4,2	2,3	2,2	2,2	1,8	2,0	2,1
K – K	3,91	3,97	3,97	5,3	5,2	5,3	2,6	2,4	2,3	2,6	2,4	2,3

De acordo com nossos resultados temos em média um total de 3 Li<sup>+</sup> e 3 K<sup>+</sup>, em torno de um dado CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Para as diferentes concentrações, as distâncias médias de separação entre os íons, a posição do primeiro mínimo e o número de coordenação são similares. A distância C-C segue a mesma tendência observada no modelo NP. Para todas as concentrações, podemos ver um aumento no número de coordenação do modelo P em relação ao modelo NP.

Os valores do coeficiente de difusão são mostrados na Tabela 5.9 e comparados com os encontrados na literatura. A Tabela 5.9 mostra que o efeito de polarização aumenta os valores do coeficiente de difusão para todas as concentrações. O coeficiente de difusão para o ânion carbonato fica bem próximo dos valores encontrados em simulações de MD, mas ainda menor que o resultado experimental. Para a concentração 62/38mol% Li/KCO<sub>3</sub> (T=1200K), o



coeficiente de difusão aumenta em 46% para o  $\text{Li}^+$ , 36% para o  $\text{K}^+$  e 37% para o  $\text{CO}_3^{2-}$  quando efeitos de polarização são incluídos nas simulações.

Tabela 5.9. Coeficiente de difusão,  $D$ , em  $10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $T=1073$  e  $1200\text{K}$ , NVE, modelo P.

% Li/K	ion	T=1200K	T=1073K	Exp. T=1073K	Exp. T=1200K	MD T=1200K
25/75	$\text{CO}_3^{2-}$	1,58	0,84			$\sim 0,25^c$
38/62	$\text{CO}_3^{2-}$	1,62	0,85	$\sim 2,8^a$	$\sim 4,7^a$	
50/50	$\text{CO}_3^{2-}$	1,92	1,05	$3,0^d$	$> 4,10^b$	$1,9^b, 0,75^c$
62/38	$\text{CO}_3^{2-}$	1,92	0,94			
75/25	$\text{CO}_3^{2-}$	1,79	0,85			
25/75	$\text{Li}^+$	5,28	2,62			$\sim 1,6^c$
38/62	$\text{Li}^+$	6,04	3,07			
50/50	$\text{Li}^+$	6,79	4,65		$> 4,20^b$	$4,3^b, \sim 2,8^c$
62/38	$\text{Li}^+$	7,87	4,42			
75/25	$\text{Li}^+$	9,67	5,47			
25/75	$\text{K}^+$	4,38	2,49			$\sim 0,8^c$
38/62	$\text{K}^+$	3,99	2,37	$\sim 3,3^a$	$\sim 5,7^a$	
50/50	$\text{K}^+$	4,80	3,22	$3,27^d$	$> 4,24^b$	$4,6^b, \sim 1,55^c$
62/38	$\text{K}^+$	5,21	2,61			
75/25	$\text{K}^+$	5,02	2,50			

<sup>a</sup>.ref[5.5], <sup>b</sup>.ref[5.6], <sup>c</sup>.ref[5.7], <sup>d</sup>.ref[5.8]

### 5.2.2.2 – N, P e T Constantes

As Figuras 5.16, 5.17 e 5.18. mostram funções de distribuição radial de pares  $g_{ij}(r)$ , na temperatura  $T = 1200\text{K}$ , para os modelos P e NP,  $N, P, T$ . Podemos ver que o efeito de polarização é mais intenso para o  $\text{K}^+$  do que para o  $\text{Li}^+$  e o  $\text{CO}_3^{2-}$ . A integração até o primeiro mínimo nas Figuras 5.17 e 5.18, fornece em média, 2,9 e 2,1 para  $\text{K}^+$  e 2,1 e 1,9 para  $\text{Li}^+$ , para os modelos P e NP, respectivamente. No caso do  $\text{CO}_3^{2-}$ , Figura 5.16, a integração fornece 3,9 e 4,0, respectivamente, para os modelos P e NP.

A Tabela 5.10 mostra a distância média entre os íons, a distância para a primeira camada de coordenação e o número de coordenação. Acrescentamos na tabela o número de coordenação do modelo NP para comparação. A comparação entre os modelos P e NP na Tabela 5.10 mostra que o número de coordenação é praticamente o mesmo para os dois modelos.

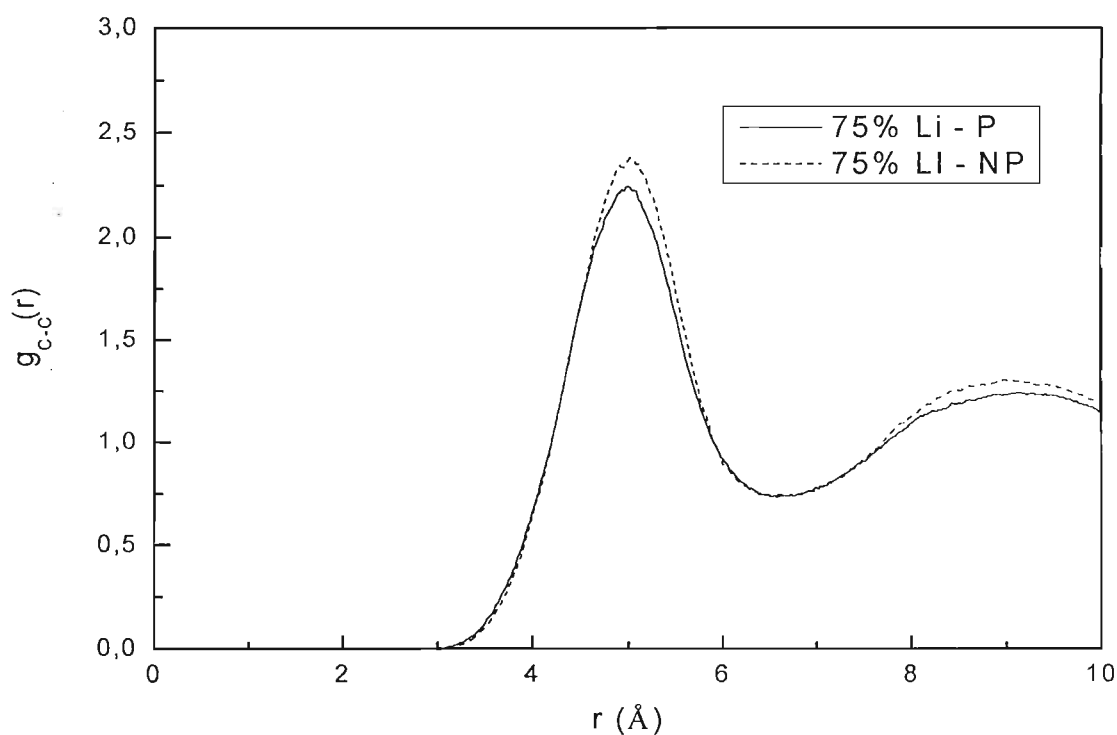


Figura 5.16.  $g_{c-c}(r)$ ,  $N, P, T$ , modelos P e NP, 75/25mol% Li/ $\text{KCO}_3$ ,  $T = 1200\text{K}$ .

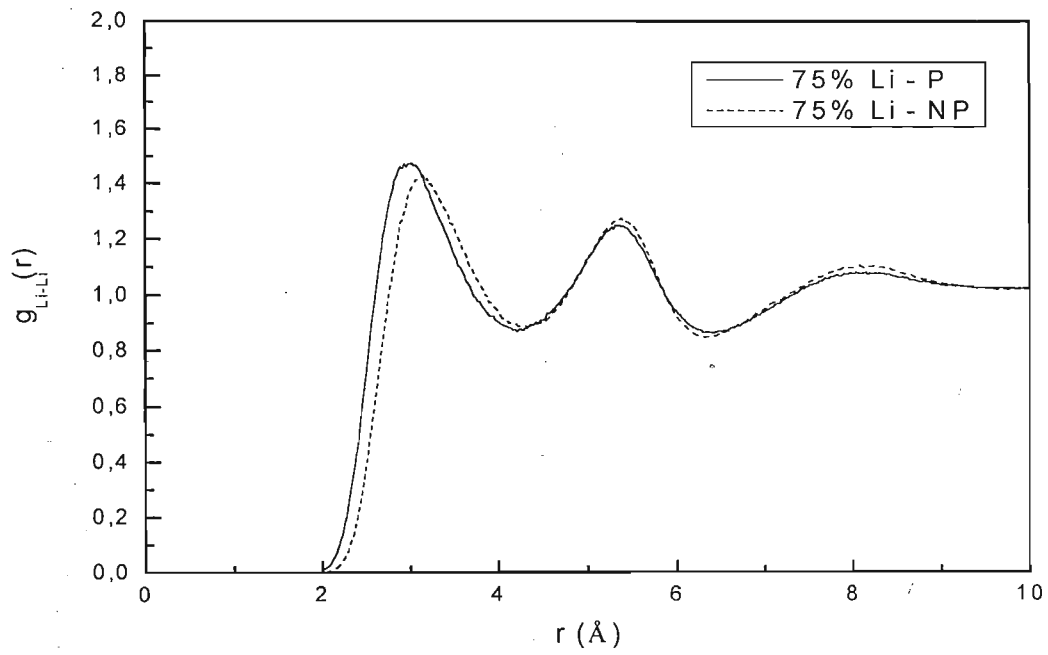


Figura 5.17.  $g_{\text{Li-Li}}(r)$ ,  $N, P, T$ , modelos P e NP, 75/25mol% Li/ $\text{KCO}_3$ ,  $T = 1200\text{K}$ .

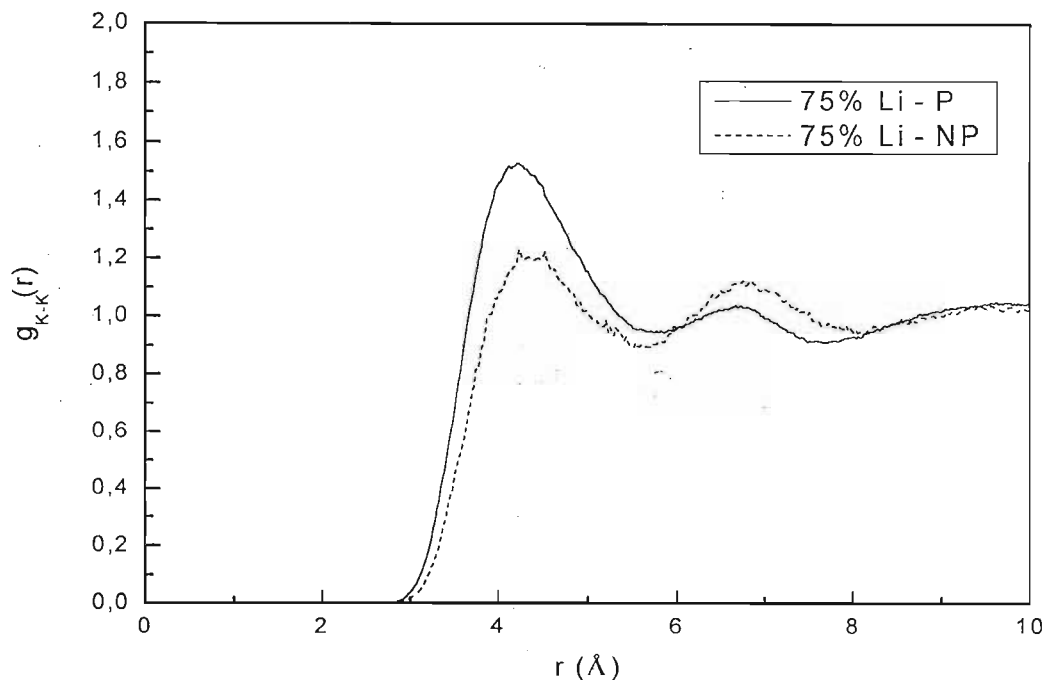


Figura 5.18.  $g_{K-K}(r)$ ,  $N, P, T$ , modelos P e NP, 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, T = 1200K.

Tabela 5.10. Sítios atômicos, distância média em (Å), distância até o 1º mínimo e número de coordenação, para o modelo P, 25/75, 62/38, 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>, respectivamente, T=1200K,  $N, P, T$ , número de coordenação NP.

Sítios	Distância média			1º mínimo			Nº de sítios P			Nº de sítios NP		
	25/75	62/38	75/25	25/75	62/38	75/25	25/75	62/38	75/25	25/75	62/38	75/25
Li - O	1,77	1,82	1,82	2,8	2,8	2,8	3,0	2,5	2,2	2,9	2,5	2,2
K - C	3,36	3,42	3,47	5,0	4,9	4,9	3,5	3,1	3,0	3,5	3,1	3,0
K - O	2,72	2,74	2,78	3,8	3,8	3,8	2,4	2,1	1,9	2,3	2,8	2,0
Li - C	2,81	2,83	2,81	4,1	4,0	4,1	3,7	3,3	3,1	3,8	3,3	3,0
C - C	5,34	5,00	5,00	7,7	7,1	6,7	4,1	4,0	3,9	4,1	4,1	4,0
Li - Li	2,83	2,89	3,03	4,2	4,3	4,2	2,3	2,2	2,1	2,2	2,0	1,9
K - K	4,23	4,30	4,23	5,8	5,9	5,8	2,9	2,7	2,9	2,9	2,4	2,1

A Figura 5.19 mostra os deslocamentos quadráticos médios, em  $N, P, T$ , utilizados para o cálculo dos coeficientes de difusão. Podemos observar claramente que os valores para os coeficientes de difusão, para o modelo P, devem ser maiores que para o modelo NP.

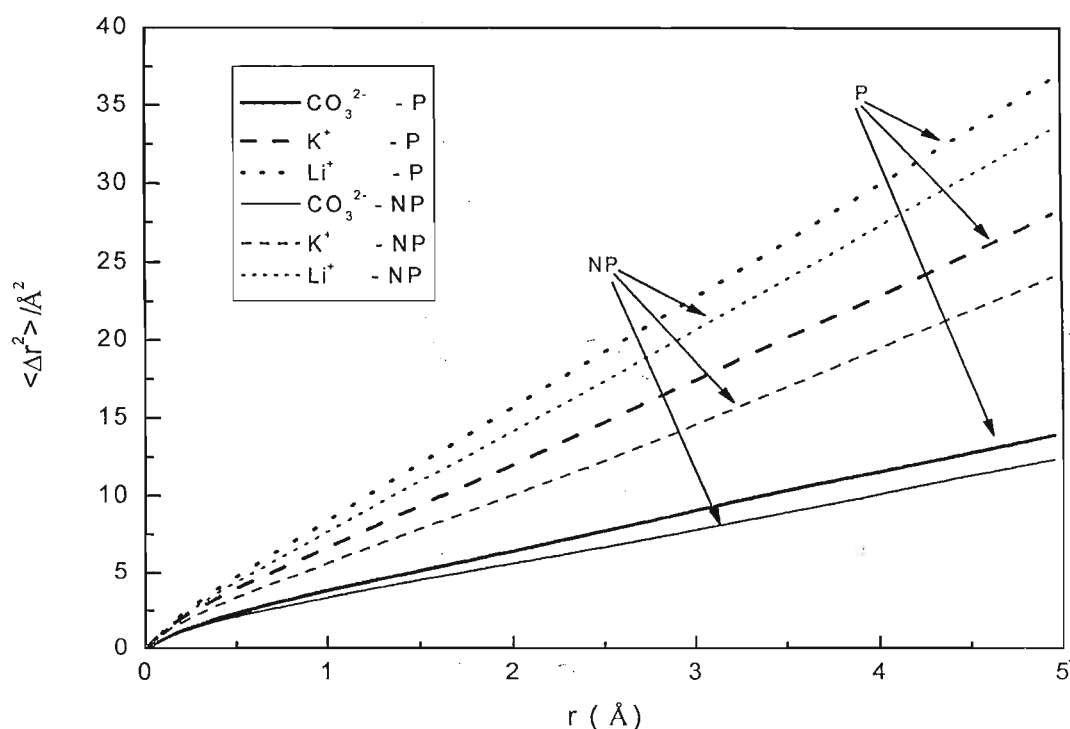


Figura 5.19. Distância média quadrática, 25/75mol% Li/KCO<sub>3</sub> para os modelos P e NP, T=1200K, N,P,T, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

A Tabela 5.11 mostra claramente o aumento do coeficiente devido ao efeito de polarização. Para o ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> o valor do coeficiente de difusão concorda bastante com o valor experimental, enquanto que para os cátions Li<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> os valores são maiores que no modelo P no ensemble NVE (ver Tabela 5.9). Pode-se notar um aumento do coeficiente de difusão do cátion Li<sup>+</sup>, partindo da concentração 25/75 até 62/38mol% Li/KCO<sub>3</sub> para T =1200K e uma oscilação para o mesmo cátion em T = 1073K. A diferença entre o valor do coeficiente de difusão experimental e o valor calculado via MD é significativo, chegando a 334% para Li<sup>+</sup> (linha 9 Tabela 5.11).

Mostramos na Tabela 5.12 o percentual de aumento relativo ao efeito de polarização para alguns valores de coeficiente de difusão da Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Coeficiente de difusão,  $D$ , em  $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $T=1200$  e  $1073\text{K}$ ,  $N,P,T$ , modelo P.

% Li/K	Íon	T=1200 K	T=1073K	Exp. T=1073K	Exp. T=1200K	MD T=1200K
25/75	$\text{CO}_3^{2-}$	4,26	2,80			
38/62	$\text{CO}_3^{2-}$	5,44	2,63			$\sim 0,25^c$
50/50	$\text{CO}_3^{2-}$	5,62	3,11	$\sim 2,8^a$	$\sim 4,7^a$	
62/38	$\text{CO}_3^{2-}$	4,60	3,28	$3,0^d$	$> 4,10^b$	$1,9^b, 0,75^c$
75/25	$\text{CO}_3^{2-}$	3,66	2,91			
25/75	$\text{Li}^+$	11,85	8,10			
38/62	$\text{Li}^+$	13,84	7,56			$\sim 1,6^c$
50/50	$\text{Li}^+$	15,54	8,64			
62/38	$\text{Li}^+$	14,03	10,42		$> 4,20^b$	$4,3^b, \sim 2,8^c$
75/25	$\text{Li}^+$	12,09	9,18			
25/75	$\text{K}^+$	8,99	6,18			
38/62	$\text{K}^+$	10,31	6,10			$\sim 0,8^c$
50/50	$\text{K}^+$	11,78	7,73	$\sim 3,3^a$	$\sim 5,7^a$	
62/38	$\text{K}^+$	11,33	8,93	$3,27^d$	$> 4,24^b$	$4,6^b, \sim 1,55^c$
75/25	$\text{K}^+$	11,83	9,95			

<sup>a</sup>.ref[5.5], <sup>b</sup>.ref[5.6], <sup>c</sup>.ref[5.7], <sup>d</sup>.ref[5.8]

Tabela 5.12. Percentual de aumento do coeficiente de difusão devido ao efeito de polarização.

% Li/K	íon	Efeito de Polarização	
		T=1200K	T=1073K
62/38	$\text{CO}_3^{2-}$	26,72%	88,51%
75/25	$\text{CO}_3^{2-}$	12,96%	49,23%
50/50	$\text{Li}^+$	105,01%	70,75%
62/38	$\text{Li}^+$	65,64%	122,17%
75/25	$\text{Li}^+$	27,94%	35,80%
62/38	$\text{K}^+$	2,16%	39,10%
75/25	$\text{K}^+$	5,25%	29,39%

### 5.2.3 – Condutividade

Utilizamos a equação de Nernst-Einstein (NE)

$$\kappa^{NE} = \left( v_+ z_+^2 D_+ + v_- z_-^2 D_- \right) \frac{cF^2}{RT} \quad 5.3$$

para estimar a condutividade,  $\kappa^{NE}$ , aproximada do sistema estudado. Na equação 5.3,  $F$  é a constante de Faraday,  $c$  a molaridade,  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura,  $D$  o coeficiente de difusão,  $Z_{+-}$  a carga do cátion/ânion e  $v_{+-}$  o número de cátion/ânion por fórmula unitária. Com os coeficientes de difusão do sistema Li/KCO<sub>3</sub>, calculamos a condutividade e comparamos os resultados usando os modelos P e NP. A Tabela 5.13 mostra as condutividades,  $\kappa^{NE}$ , calculadas para as misturas, onde observamos que os maiores aumentos de  $\kappa^{NE}$  ocorrem para as concentrações 50/50 e 62/38mol% Li/KCO<sub>3</sub>, chegando a 105% no ensemble NVE para a concentração 62/38mol% Li/KCO<sub>3</sub>.

Tabela 5.13,  $\kappa^{NE}$ , em S.cm<sup>-1</sup>, modelos P, NP e experimental<sup>a</sup>, N,P,T, NVE, para a mistura Li/KCO<sub>3</sub>, T=1200 e 1073K.

% Li/K	T (K)	N,P,T		NVE		MD <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>
		NP	P	NP	P		
25/75	1200	3,89	4,33	1,75	2,33	2,0	
38/62	1200	4,11	5,40	1,97	2,56	2,1	
50/50	1200	4,08	5,74	1,48	3,07	2,8	
62/38	1200	4,36	5,62	2,48	3,68	3,7	
75/25	1200	4,88	5,72	2,12	3,62	5,0	
25/75	1073	2,93	3,49	1,08	1,38		2,28
38/62	1073	2,58	3,45	1,39	1,51		2,36
50/50	1073	3,12	4,28	1,11	2,22		
62/38	1073	2,76	5,03	1,08	2,22		2,86
75/25	1073	3,68	5,27	1,49	2,75		3,84

<sup>a</sup>.ref.[5.7], <sup>b</sup>.ref.[5.12]

A equação de Nernst-Einstein considera o sistema como infinitamente diluído e portando a condutividade é calculada via coeficiente de difusão de cada partícula que compõe o sistema. O fato é que a condutividade,  $\kappa$ , é uma propriedade coletiva e para obtermos seu valor exato é preciso uma função de correlação coletiva ou seja, a função de correlação de corrente de carga:

$$J(t) = \left\langle \sum_i q_i v_i(0) \sum_j q_j v_j(t) \right\rangle \quad 5.4$$

De acordo com a teoria de resposta linear a condutividade é dada pela integral de  $J(t)$ .<sup>11</sup>

$$\kappa = \frac{1}{3k_b T} \int_0^{\infty} \langle J(t) \cdot J(0) \rangle dt \quad 5.5$$

O resultado obtido via equação de Nernst-Einstein é esperado, na maioria das vezes, ser maior que o modelo de corrente de carga. A tabela mostra os valores para as condutividades calculadas via MD (eq.5.5) utilizando os modelos NP e P. Como esperado podemos observar que os valores para a condutividade são maiores quando utilizamos o modelo polarizável. À medida que a concentração de  $K^+$  aumenta, o valor da condutividade decresce, com uma única exceção no modelo NP em NVE para  $T=1073K$  na concentração 75/25mol% Li/KCO<sub>3</sub>.



Tabela 5.15.  $\kappa$ , NP, P e experimental, Li/KCO<sub>3</sub>, N,P,T e ensemble NVE, T=1073 e 1200K.

		N,P,T		NVE			
% Li/K	T (K)	NP	P	NP	P	MD <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>
25/75	1200	1,83	2,04	0,83	1,10	2,0	
38/62	1200	3,14	4,04	1,78	2,65	2,1	
62/38	1200	3,81	5,00	1,82	2,37	3,7	
75/25	1200	4,52	5,30	1,96	3,35	5,0	
25/75	1073	0,93	1,11	0,34	0,44		2,28
38/62	1073	1,42	2,59	0,56	1,14		2,36
62/38	1073	2,48	3,32	1,34	1,45		2,86
75/25	1073	2,56	3,66	1,03	1,91		3,84

<sup>a</sup>.ref.[5.7], <sup>b</sup>.ref.[5.12]

A Figura 5.20 mostra os valores das condutividades para uma melhor visualização dos resultados. Podemos ver claramente na figura o efeito de polarização sobre as misturas.

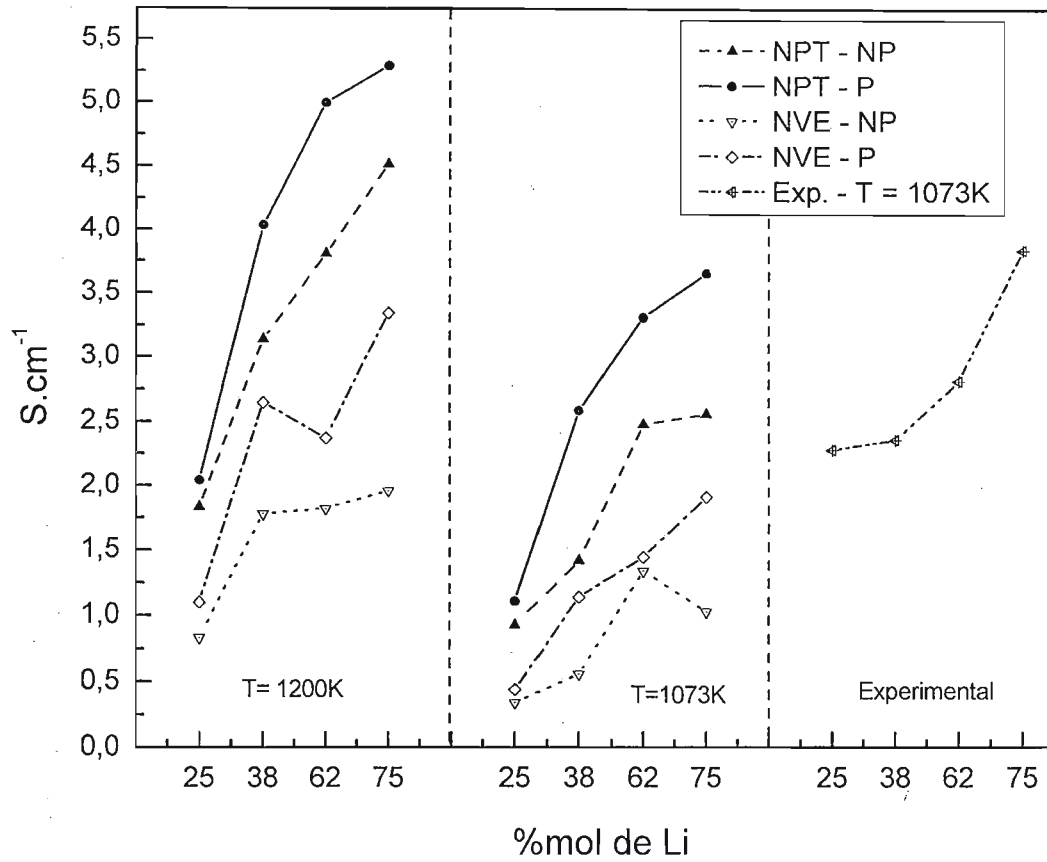


Figura 5.20.  $\kappa$ , NP, P e experimental<sup>b</sup>,  $Li/KCO_3$ ,  $N, P, T$  e NVE,  $T=1073$  e  $1200K$ .

## 5.2.4 – Efeito Chemla

Um efeito que ocorre em determinadas concentrações de misturas de sais fundidos é conhecido como “Efeito Chemla”, descoberto há mais de 40 anos quando Périe e Chemla<sup>13</sup>, trabalhando com enriquecimento de isótopos de Li no estudo da mobilidade relativa das misturas LiBr/KBr, usando o método proposto por Klemm et. al.<sup>14</sup>, descobriram que a mobilidade dependia fortemente da concentração da mistura<sup>15,17</sup>. Surpreendentemente, eles observaram a mobilidade interna do cátion maior, maior do que a mobilidade interna do cátion menor. As isotermas das mobilidades de dois cátions tem um ponto de cruzamento chamado de ponto de cruzamento Chemla<sup>15</sup>. O Efeito Chemla ocorre em muitas misturas de sais fundidos onde há uma composição de dois cátions monovalentes em comum com um ânion, por exemplo, misturas de sais alcalinos (haletos, nitratos, carbonatos, etc.) e também em misturas de cátions multivalentes ( $M^{2+}$  ou  $M^{3+}$ )<sup>15-17</sup>. Okada<sup>15</sup> tem classificado dois tipos de isotermas onde ocorre o efeito Chemla. No caso das isotermas do tipo 1 onde as isotermas dos cátions menores decrescem com o aumento da concentração dos cátions maiores, Okada sub-classifica em 5 tipos diferentes (Ia, Ib, Ic, Id e Ie). No segundo tipo, tem-se duas sub-classificações (IIa e IIb), onde as isotermas crescem com o aumento da concentração dos cátions menores.

Comparamos os resultados de nossas simulações com resultados experimentais para as mobilidades internas medidas usando célula de eletromigração de contracorrente (Método de Klemm<sup>18</sup>). Para cada experimento, determina-se por análise química a diferença entre as mobilidades internas dos dois cátions,  $b_{12} = b_1 - b_2$ , com o cátion menor enriquecendo-se no ânodo. Em geral,  $b_{\alpha\beta} = b_\alpha - b_\beta$ , onde  $\alpha$  e  $\beta$  pode ser encontrado como 1, 2 ou -, + onde  $b_{+-} = x_1b_1 + x_2b_2$ , e as mobilidade internas são dadas por :

$$b_1 = b_{+-} + x_2 b_{12} \quad 5.6$$

e

$$b_2 = b_{+-} - x_1 b_{12} \quad 5.7$$

Através da teoria de resposta linear, usando uma expressão de Green-Kubo, podemos relacionar a condutividade como uma integral no tempo de uma função de correlação de corrente de carga<sup>11</sup>. Klemm mostra que para calcular a mobilidade interna podemos usar a relação:

$$b_{\alpha\beta} = \frac{e}{KT} \int_0^{\infty} K_{\alpha\beta}(t) dt \quad 5.8$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $K$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. A função de correlação temporal  $K_{\alpha\beta}(t)$  é uma combinação de funções de correlação de velocidades coletivas:

$$K_{\alpha\beta}(t) = -C_{\alpha-}(t) + C_{\beta-}(t) + x_1 C_{\alpha 1}(t) + x_2 C_{\alpha 2}(t) - x_1 C_{\beta 1}(t) - x_2 C_{\beta 2}(t) \quad 5.9$$

onde  $C_{\alpha\beta}(t)$  é dado por :

$$C_{\alpha\beta}(t) = N_- \frac{1}{3} \left\langle \frac{1}{N_\alpha N_\beta} \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} v_i(t) \cdot v_j(0) \right\rangle, \quad 5.10$$

onde  $v_i(t)$  é a velocidade do íon  $i$  no tempo  $t$ , e  $N_\alpha$  é o número de espécies de íons  $\alpha$ . Para o cálculo de  $b_1$  e de  $b_2$  utilizamos as funções:

$$K_{12}(t) = -C_{1-}(t) + C_{2-}(t) + x_1 C_{11}(t) + x_2 C_{22}(t) + x_1 C_{12}(t) - x_2 C_{12}(t) \quad 5.11$$

$$K_{+-}(t) = -2x_1 C_{1-}(t) - 2x_2 C_{2-}(t) + (x_1)^2 C_{11}(t) + (x_2)^2 C_{22}(t) + 2x_1 x_2 C_{12}(t) + C_{--}(t) \quad 5.12$$

No caso das contribuições parciais obtidas para a mobilidade, o tempo de relaxação para cada função de correlação de velocidade foi calculado, utilizando a seguinte expressão:

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{e}{KT} \int_0^{\infty} C_{\alpha\beta}(t) dt, \quad 5.13$$

onde  $C_{\alpha\beta}(t)$  é dado pela eq.5.10.

As isotermas experimentais para as mobilidades internas de carbonatos alcalinos podem ser encontradas nas referências 5.17 e 5.18. A dificuldade em se obter a diferença entre as mobilidades dos cátions é que o valor de  $b_{12}$  pode ser um número bem pequeno comparado com os valores absolutos de cada contribuição. Evidentemente, quando menor o tempo de simulação, maior será o erro na propriedade calculada.

Nas misturas que estudamos, podemos observar o efeito Chemla nas isotermas das Figuras 5.21 e 5.22, onde mostramos as mobilidades de cada cátion,  $b_{Li}$  e  $b_K$ , como função da fração molar,  $X_K$ , do cátion  $K^+$ . Na figura podemos notar o ponto onde as isotermas se cruzam, ou seja, o ponto em que as mobilidades são iguais. A Tabela 5.16 mostra os valores para as mobilidades utilizando os modelos NP e P. Para pequenas concentrações de  $K^+$  podemos observar que  $b_K < b_{Li}$ , e para altas concentrações, temos  $b_K > b_{Li}$ , o que nos remete à confirmação do efeito Chemla. A Tabela 5.17 mostra as mobilidades obtidas via MD e experimental e podemos observar, quando  $X_K=0,25$ , que os valores calculados via MD representam 45 e 55% para  $b_{Li}$  e 38 e 57% para  $b_K$ , dos valores experimentais, nos modelos P e NP respectivamente.

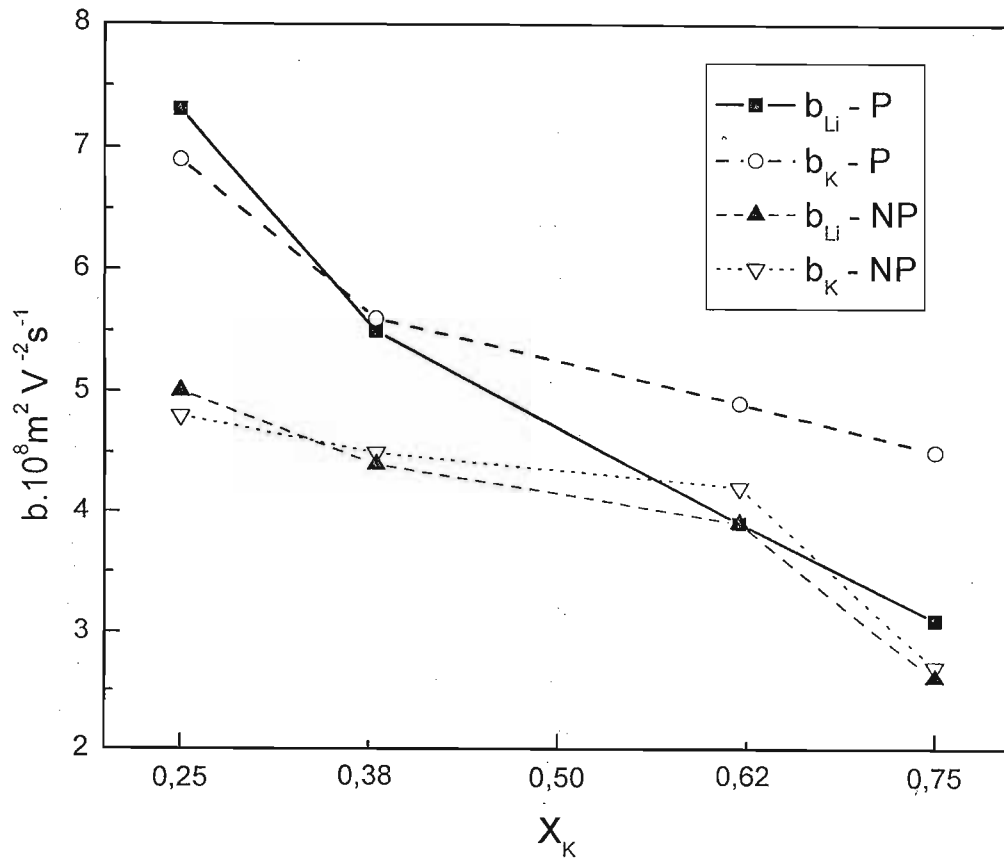


Figura 5.21. Isotermas para as mobilidades internas das misturas de Li/KCO<sub>3</sub>, modelos NP e P, T=1200K. A Figura é similar a classificação feito por Okada<sup>15</sup> como sendo do tipo Ia.

Tabela 5.16. Mobilidades calculadas para os modelos NP e P, T=1200K. Valores em  $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A incerteza no cálculo de b é  $\pm 0,097 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

		NP		P	
	(Li,K)CO <sub>3</sub>	$b_{Li}$	$b_K$	$b_{Li}$	$b_K$
1	$X_K = 0,75$	2,6	2,7	3,1	4,5
3	$X_K = 0,62$	3,9	4,2	3,9	4,9
4	$X_K = 0,38$	4,4	4,5	5,5	5,6
2	$X_K = 0,25$	5,0	4,8	7,3	6,9

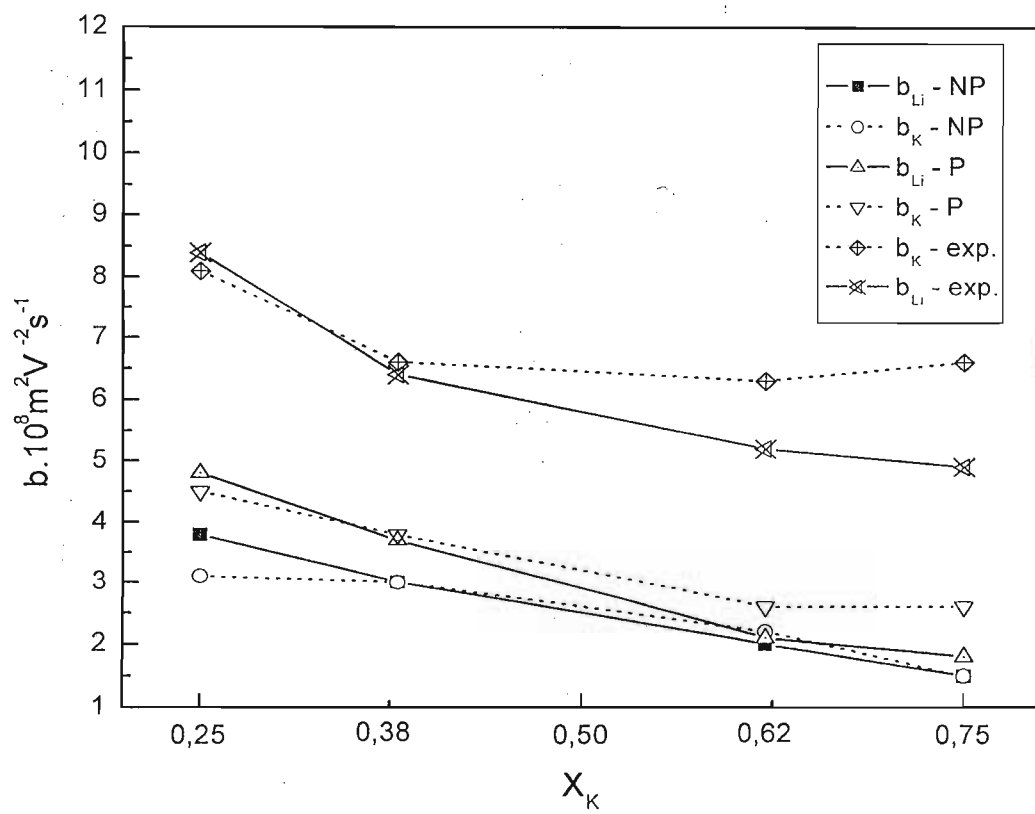


Figura 5.22. Isotermas para as mobilidades internas das misturas de Li/KCO<sub>3</sub>, modelos NP , P e experimental<sup>a</sup>, T=1073K.

Tabela 5.17. Mobilidades calculadas para os modelos NP e P, T=1073K. Valores em  $10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . A incerteza no cálculo de b é  $\pm 0,105 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>a</sup>

	(Li,K)CO <sub>3</sub>	NP		P		Exp. <sup>a</sup>	
		$b_{\text{Li}}$	$b_{\text{K}}$	$b_{\text{Li}}$	$b_{\text{K}}$	$b_{\text{Li}}$	$b_{\text{K}}$
1	$X_{\text{K}} = 0,75$	1,5	1,5	1,8	2,6	4,9	6,1
3	$X_{\text{K}} = 0,62$	2,0	2,2	2,1	2,6	6,3	6,5
4	$X_{\text{K}} = 0,38$	3,0	3,0	3,7	3,8	6,4	5,2
2	$X_{\text{K}} = 0,25$	3,8	3,1	4,8	4,5	8,4	8,1

<sup>a</sup>ref.[5.19]

Baseado nos resultados das Tabelas 5.16 e 5.17, podemos perceber que o efeito Chemla pode indicar tipos de estruturas responsáveis pela dependência das mobilidades internas com a proporção entre as misturas.



Referências:

- 5.1 – Rappé, A. K., Goddard III, W. A., *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991).
- 5.2 – Ribeiro, M.C.C., *Phys. Rev. B*, **61**,3297(2000).
- 5.3 – Szabo, A., Ostlund, N.S., *Modern quantum chemistry*; McGraw-Hill, New York (1982).
- 5.4 – Hansen J.P., McDonald, I.R., *J. Phys.C. Solid Stste Phys.*, **7**,L384(1974).
- 5.5 – Spedding, P.L., and Mills, R., *J. Electrochim. Act. Soc.*, **113**,599(1966).
- 5.6 – Tissen, J. T. W. M., Janssen, G. J. M., Van Der Eerden, J.P., *Mol. Simul.* **82**, 101(1993).
- 5.7 – Koishi, T., Kawase, S., Tamaki, S., and Ebisuzaki, T., *J. Phys. Soc. Japan*, **69**, 3291(2000).
- 5.8 – Janz, G.J., and Bansal, N.P., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol.11, **3**, 625(1982).
- 5.9 – Janssen, G. J. M., Tissen, J. T. W. M., *Mol. Simul.* **5**, 83 (1990).
- 5.10 – Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gusteren, W. F., DiNola, A., Haak, J. R., *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- 5.11 – Hansen, J. P., McDonald, I. R., *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, 1990.
- 5.12 – Janz, G.J., and Tomkins, R.P.T., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol.9, **4**, 625(1980).
- 5.13 – Périé, J., and Chemla, M., *C.R. Acad. Sci. URSS*, **250**, 3986(1960).
- 5.14 – Klemm, A., Hintenberg, H., and Hoernes, Z., *Naturforsch.*, **20**, 245(1947).
- 5.15 – Chemla, M., Okada, I., *Electrochim. Acta* **35**, 1761 (1990).
- 5.16 – Okada, I., *Electrochem.* **67**, 529 (1999).
- 5.17 – Okada, I., *J. Mol. Liq.* **83**, 5 (1999).
- 5.18 – Klemm, A., *Z. Naturforsch.* **39a**, 471 (1984).
- 5.19 – Yang, C., Tagaki, R., Kawamura, K., and Okada, I., *Electrochim. Acta.* **32**, 1607 (1987).

### 5.3 - Conclusões e Perspectivas

#### Conclusões:

Os resultados obtidos com o modelo não-polarizável estão em bom acordo com os resultados encontrados na literatura<sup>9-19</sup>.

As funções de distribuição radial de pares mostram que as simulações obtidas usando o modelo convencional (modelo NP) estão em bom acordo se analisados com os resultados da literatura. As funções de distribuição radial de pares obtidas usando o modelo P, refletem de forma visível a diferença imposta pela inclusão da polarização.

Diversas simulações utilizando Dinâmica Molecular tem sido feitas para sais fundidos com o intuito de se obter propriedades de transporte como o coeficiente de difusão a condutividade iônica desses sistemas e também as mobilidades internas que são obtidas via equação de Klemm. Temos vários exemplos para o cálculo de mobilidade utilizando modelos com e sem inclusão do efeito de polarização<sup>14</sup>. No nosso caso o modelo polarizável em todos os cálculos tem se mostrado mais eficiente no sentido em que os valores encontrados para os coeficientes de transporte estão mais próximos dos valores experimentais do que quando utilizamos o modelo não-polarizável, contrariando artigos anteriores onde os autores reportam a não necessidade da inclusão do efeito de polarização sobre as misturas de sais fundidos. De fato, quando construímos um modelo de íon rígido para cada concentração da mistura do sal e assim queremos dizer que se otimizamos os parâmetros do potencial de Born-Mayer em cada sistema e incorporamos efeitos de muitos corpos no potencial efetivo podemos reproduzir as propriedades de transporte sem a inclusão do efeito de polarização. Entretanto desta forma, toda vez que se desejar uma mistura diferente devemos reotimizar todos os parâmetros para o potencial.

Concluimos que o efeito de polarização deve estar incluso num conjunto de parâmetros que deve servir a qualquer concentração da mistura desejada. Desta forma, por exemplo, a

reprodução do efeito Chemla por Dinâmica Molecular pode ser obtido por um modelo simples de potencial onde se tem a inclusão do efeito de polarização.

Outro fato que talvez deva influenciar os resultados obtidos são os parâmetros de carga que utilizamos. Construímos os parâmetros para o modelo de carga flutuante (FC) para que ele pudesse reproduzir os parâmetros de carga que utilizamos. Aachamos que um novo estudo sobre estes parâmetros deva ser considerado em trabalhos futuros.

O efeito da inclusão de polarização sobre os sistemas estudados mostrou mais coerência na obtenção dos valores de coeficiente de difusão, condutividades e das mobilidades internas, em relação ao modelo NP quando comparados com os resultados encontrados na literatura.

Perspectivas:

O efeito de polarização sobre modos coletivos em líquidos, no nosso caso o sal fundido, deve ser mais evidenciado do que em sólidos uma vez que os íons num líquido devem ter mais liberdade de movimento. Uma descrição detalhada sobre a evolução temporal e espacial em líquidos requer uma introdução de dependência temporal em funções de auto-correlação estáticas de densidade-densidade.

Uma função de correlação de corrente de carga a ser calculada seria,

$$\vec{J}_{\vec{k}}(t) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)] \quad 5.14$$

no limite do vetor de onda  $\vec{k}$  tendendo a zero. Desta forma, obteríamos o fator de estrutura estático através das funções de distribuição radial de pares pode-se passar ao cálculo do fator de estrutura dinâmico definido como,

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{k}, t) \exp(i\omega t) dt \quad 5.15$$

onde  $F(\vec{k}, t)$  é definido da seguinte forma,

$$F(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_k(t) \rho_{-k} \rangle \quad 5.16$$

usualmente chamada de fator de espalhamento intermediário. Pode-se generalizar funções de correlação de corrente de carga associadas aos vetores de onda  $\vec{k}$  da seguinte forma,

$$C'_{AB}(k, t) = \frac{k^2}{N} \langle \vec{j}_{\vec{k}l}^A(t) \cdot \vec{j}_{-\vec{k}l}^B(t) \rangle \quad 5.17$$

e

$$C''_{AB}(k, t) = \frac{k^2}{2N} \langle \dot{j}_{\vec{k}l}^A(t) \cdot \dot{j}_{\vec{k}l}^B(t) \rangle \quad 5.18$$

onde  $l$  indica que o vetor velocidade está na direção do movimento das partículas indicando modos longitudinais e  $\perp$  indica que o vetor velocidade está na direção perpendicular ao movimento das partículas indicando modos transversais.

Assim, o procedimento para uma análise mais profunda requereria o cálculo destas funções de correlação de corrente de carga no domínio espaço-temporal.

## 5.4 - Apêndice A

Este apêndice mostra como foi obtido, numericamente, o coeficiente de difusão através dos dados obtidos via Dinâmica Molecular.

As posições e velocidades foram guardadas em disco para posterior análise. No caso do coeficiente de difusão foi feita uma regressão linear simples a partir do regime de linearização de cada sistema ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$ ).

Regressão linear:

Aplicamos o método de regressão linear para obter a expressão analítica da relação linear entre as variáveis  $x$  e  $y$ . Sendo assim, procuramos uma equação da forma

$$y = a x + b \quad (1)$$

que é a equação da reta média. O método consiste em minimizar os desvios (dispersões) em torno da reta média. Portanto, devemos minimizar a seguinte quantidade:

$$S = \sum_{i=1}^n [y_i - (ax_i + b)]^2 \quad (2)$$

onde  $n$  é o número de medidas (número de pares de valores na tabela de dados). Minimizar  $S$  corresponde a fazer  $\partial S/\partial a = 0$  e  $\partial S/\partial b = 0$ , o que gera as duas equações:

$$b \sum x_i + a \sum x_i^2 = \sum x_i y_i \quad (3)$$

$$nb + a \sum x_i = \sum y_i \quad (4)$$

Resolvendo simultaneamente (3) e (4), obtemos o valor dos coeficientes da reta:

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (5)$$

$$b = \frac{(\sum y_i)(\sum x_i^2) - (\sum x_i y_i)(\sum x_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (6)$$

Procuramos uma equação da forma  $y = a x + b$ . Para isso calculamos quantidades como indicadas na tabela abaixo.

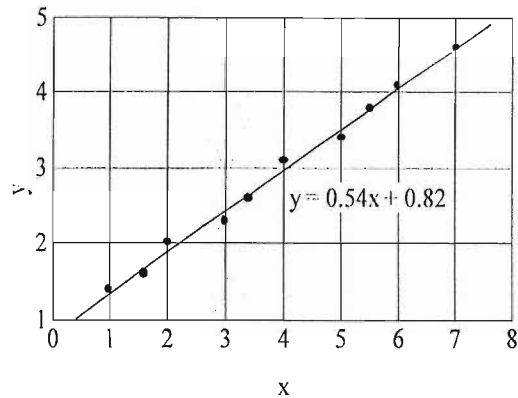
$x_i y_i$	$x_i^2$
1,40	1,00
2,56	2,56
4,00	4,00
6,90	9,00
8,84	11,6
12,4	16,0
17,0	25,0
20,9	30,3
24,6	36,0
32,2	49,0
$\sum x_i y_i = 130,8$	$\sum x_i^2 = 184,5$

A seguir determinamos o valor dos coeficientes linear e angular da reta através das Eqs. (5) e (6),

com  $n = 10$ :

$$a = \frac{(10)(130,8) - (38,5)(28,9)}{(10)(184,5) - (38,5)^2} = 0,54 \quad \text{e} \quad b = \frac{(28,9)(184,5) - (130,8)(38,5)}{(10)(184,5) - (38,5)^2} = 0,82$$

Portanto, a relação procurada é:  $y = 0,54x + 0,82$ , e o gráfico correspondente é



Observe que a reta média não passa necessariamente sobre os pontos no gráfico, nem mesmo sobre os pontos inicial e final. Também observe que as escalas são diferentes em ambos os eixos

Uma outra maneira de analisar os dados em um gráfico linear é traçar manualmente uma reta que visualmente melhor se ajuste aos pontos do gráfico e calcular a inclinação desta reta utilizando a expressão  $a = \frac{\Delta y}{\Delta x}$ , onde os valores de  $\Delta x$  e  $\Delta y$  são calculados utilizando pontos da reta traçada.

Um exemplo de cálculo através deste método pode ser visto abaixo na Figura 5.7

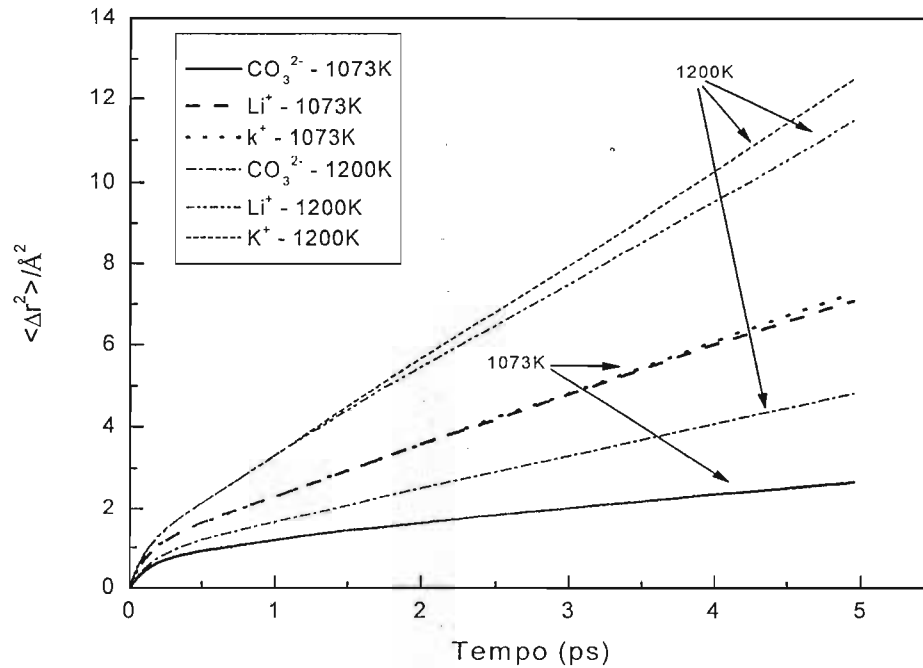


Figura 5.7. Deslocamento quadrático médio para o modelo NP, 25/75mol% Li/KCO<sub>3</sub>. T = 1073 e 1200K.

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X \quad \text{implica em } Y = 0,789X + 0,917$$

Parâmetro	Valor	Erro
A	0,91683	0,00651
B	0,78899	0,00204

R  
0,99974

Portanto da equação, 5.2,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d\langle \Delta r^2 \rangle}{dt}$$

teremos para o valor do coeficiente de difusão do carbonato,  $D_{CO_3}$ , o valor de  $7,89/6 \approx 1,31 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  conforme a tabela 5.5.