

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

LUCIANO TAVARES DA COSTA

**Simulação Computacional de Eletrólitos Poliméricos baseados em Poli
(oxietileno) e Líquidos Iônicos.**

**Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em
Química (Físico-Química)**

Depositado na SPG: 05 de julho de 2007.

São Paulo

LUCIANO TAVARES DA COSTA

**Simulação Computacional de Eletrólitos Poliméricos baseados em Poli
(oxietileno) e Líquidos Iônicos.**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título de
Doutor em

Química (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro

São Paulo

2007

*Esta Tese é dedicada à minha esposa Dirlane,
pela paciência, perseverança e amor.*

*Minha mãe Sirlene Tavares Teixeira, pela sua vida
de luta e dedicação aos filhos, pelo seu amor.*

Com carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela fé, saúde e perseverança.

Ao Professor Mauro Carlos Costa Ribeiro, mestre e orientador, mas também amigo, permitindo liberdade de comunicação e participando ativamente das etapas do trabalho, estando sempre presente.

Aos amigos do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM). Para não ser injusto com alguns, agradeço a todos pelo ambiente agradável de trabalho.

Aos amigos Leonardo, Ary, Sérgio Urahata e Luis Gustavo pelas constantes discussões sobre o trabalho.

Aos Professores do LEM, pelo aprendizado adquirido, pela amizade e informalidades do cafezinho cultural.

Aos funcionários do LEM, em especial dona Euzita, Paulinho, Nivaldo, Marcelo Morlotti.

Aos funcionários do Instituto de Química, desde os colegas da portaria, seguranças, até aos membros da SPG, responsáveis diretos pela Pós-Graduação.

Aos amigos Marisi, João Paulo e Doriguetto pelos anos de confiança, amizade e apoio.

A Sissy por me receber em sua casa quando fiz o exame de seleção para o Doutorado.

A Professora Elizabeth Arêas, por participar da fase inicial como Orientadora no Doutorado, pela sua compreensão e amizade.

A Professora Glaura Silva por abrir as portas do laboratório na UFMG e permitir uma colaboração frutífera de pesquisa. Aos seus alunos, em especial aos amigos que conquistei: Rodrigo, Raquel, Halen, João Paulo, Alexandre.

Aos amigos de São Carlos, pelas noites de sinuca e amizade: Edcarlos, Osmair, Manu, Conceição.

Aos amigos do CRUSP, bloco G, em especial Simone, Augusto, Sérgio, Lúcio Flávio, Robson e Rosângela.

Ao Eudes e família, bem como todo o grupo de amigos da Física, presentes nos Congressos.

A Cléber e Melissa, amigos e conselheiros, um porto seguro em Juiz de Fora.

A minha vó, matriarca de coração imenso, pela força e fé.

A minha família, mas sobretudo minha querida esposa Dirlane, que participa direta e indiretamente deste projeto desde seu início. A minha mãe e irmão (Rodrigo), e minha sobrinha Júlia.

Ao Baltazar, Margarida e família, pelo afeto e carinho, pela acolhida em seu lar. Aos meus novos sobrinhos: Douglas, Rafael, Ana Caroline e Guilherme.

Ao CNPq e FAPESP, financiadores e responsáveis diretos pelo trabalho realizado.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| Lista de Figuras..... | iv |
| Lista de Tabelas..... | x |
| Lista de Abreviaturas e Siglas..... | xi |
| Resumo | xiv |
| Abstract..... | xv |
| 1. Das Considerações Iniciais..... | 1 |
| 1.1 Eletrólitos poliméricos..... | 1 |
| 1.2 Líquidos iônicos..... | 3 |
| 1.3 Objetivos..... | 4 |
| 1.4 Referências Bibliográficas..... | 5 |
| 2. Dos Fundamentos e Modelos..... | 6 |
| 2.1 Técnicas Experimentais..... | 6 |
| 2.1.1 Introdução..... | 6 |
| 2.1.2 Análises Térmicas..... | 7 |
| 2.1.3 Difração de raio-X..... | 7 |
| 2.1.4 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS)..... | 9 |
| 2.1.5 Detalhes experimentais..... | 10 |
| 2.2 Técnicas Computacionais..... | 11 |
| 2.2.1 Introdução..... | 11 |
| 2.2.2 Dinâmica Molecular (MD)..... | 11 |
| 2.2.3 Função de energia potencial (Campo de Força)..... | 12 |
| 2.2.4 Potencial intramolecular..... | 13 |
| 2.2.4.1 Estiramento da ligação..... | 13 |
| 2.2.4.2 Deformação de ângulo..... | 14 |
| 2.2.4.3 Torção de ângulo diedro..... | 15 |
| 2.2.5 Potencial intermolecular..... | 16 |
| 2.2.5.1 Interação de Lennard-Jones..... | 16 |
| 2.2.5.2 Interação de Coulomb..... | 18 |

| | |
|---|----|
| 2.2.6 Algoritmos de Integração..... | 19 |
| 2.2.6.1 Algoritmo de Verlet e Velocity Verlet..... | 19 |
| 2.2.7 Temperatura e Pressão..... | 21 |
| 2.2.8 Condição periódica de contorno e convenção de imagem mínima..... | 21 |
| 2.2.9 Esquema de uma Simulação por Dinâmica Molecular (MD)..... | 24 |
| 2.3 Modelos e Detalhes das Simulações..... | 24 |
| 2.3.1 Estruturas e configurações iniciais..... | 24 |
| 2.4 Referências Bibliográficas..... | 29 |
| 3. Dos Cálculos de Propriedades..... | 31 |
| 3.1 Propriedades Estruturais..... | 32 |
| 3.2 Propriedades Dinâmicas..... | 35 |
| 3.2 Referências Bibliográficas..... | 39 |
| 4. Das Propriedades Experimentais..... | 40 |
| 4.1 Introdução..... | 40 |
| 4.2 Parte experimental..... | 42 |
| 4.3 Resultados e Discussão..... | 43 |
| 4.3.1 Termogravimetria (TG) e calorimetria por varredura diferencial (DSC)... | 43 |
| 4.3.2 Difração de raio-X..... | 48 |
| 4.3.3 Espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS)..... | 49 |
| 4.4 Conclusões..... | 52 |
| 4.5 Referências Bibliográficas..... | 53 |
| 5. Das Propriedades Estruturais..... | 56 |
| 5.1 Introdução..... | 56 |
| 5.2 Objetivos..... | 58 |
| 5.3 Resultados e discussão..... | 58 |
| 5.3.1 Equilíbrio da energia..... | 58 |
| 5.3.2 Estrutura..... | 60 |
| 5.4 Conclusões..... | 74 |
| 5.5 Referências Bibliográficas..... | 75 |
| 6. Das Propriedades Dinâmicas..... | 78 |
| 6.1 Introdução..... | 78 |

| | |
|--|-----|
| 6.2 Objetivos..... | 81 |
| 6.3 Resultados e discussão..... | 81 |
| 6.3.1 Processos de Relaxação Estrutural..... | 96 |
| 6.4 Conclusões..... | 109 |
| 6.5 Referências Bibliográficas..... | 110 |
| 7. Das Considerações Finais..... | 117 |
| 7.1 Conclusões..... | 117 |
| 7.2 Perspectivas..... | 118 |
| APÊNDICE A..... | 119 |

Lista de Figuras

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 2.1 | Exemplo de feixe de raio-X incidente (1 e 2), ilustrando a similaridade do fenômeno da difração com a reflexão, em planos paralelos P1 e P2 da rede cristalina..... | 8 |
| Figura 2.2 | Ilustração da lei de Bragg e desvio de 2θ causando interferências construtivas (A) ou destrutivas (B)..... | 8 |
| Figura 2.3 | Potencial de estiramento da ligação C – O com $k_{CO}^b = 2583 \text{ kJ/mol.Å}^2$ e $r_{eq} = 1,53 \text{ Å}$ | 14 |
| Figura. 2.4 | Potencial de deformação do ângulo entre as ligações C-O-C com $k_{COC}^\theta = 103,523 \text{ kJ/mol.rad}^2$ e $\theta_{eq} = 112,230$ | 15 |
| Figura. 2.5 | Potencial de torção do ângulo entre as ligações O-C-C-O com $k_{OCCO}^\phi = 52,99 \text{ kJ/mol}$ | 16 |
| Figura. 2.6 | Potencial de Lennard-Jones para a interação O-O no modelo de POE..... | 17 |
| Figura. 2.7 | Representação de um sistema com condições periódicas de contorno. As partículas podem entrar ou sair da caixa atravessando qualquer um dos lados da caixa. No sistema cúbico, tridimensional, as partículas podem atravessar qualquer uma das faces do cubo..... | 22 |
| Figura 2.8 | Representação de um sistema cuja aresta da caixa é L com condições periódicas de contorno e raio de corte R_c , aplicando-se a técnica da convenção de imagem mínima. Somente as partículas no interior do raio de corte são levadas em consideração no cálculo da função potencial..... | 23 |
| Figura 2.9 | Cátions $[\text{dmim}]^+$ e $[\text{bmim}]^+$ ilustrados em um modelo de átomos unidos..... | 26 |
| Figura 2.10 | Estrutura esquemática do cátion 1-butil-3-metil imidazólio com átomos numerados. Modelo de átomos unidos foi usado, em que átomos de hidrogênio não são explícitos..... | 26 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 3.1 | Representação de um líquido atômico em que as esferas ilustram as partículas ou átomos do sistema e os círculos as camadas. A distância r define o raio da primeira camada de vizinhos, enquanto δr é definido pela distância entre duas camadas consecutivas. A esfera no centro representa uma partícula i e todas as outras a vizinhança j | 33 |
| Figura 3.2 | Representação da função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para um modelo de líquido monoatômico ilustrado na Fig 3.1. O círculo em vermelho representa uma dada partícula i na origem dos eixos. A $g(r)$ revela a distância dos vizinhos j em relação à partícula i centrada na origem..... | 33 |
| Figura 4.1 | Representação do procedimento experimental no preparo das amostras. O líquido iônico (LI nesta figura) é adicionado, sob atmosfera de N_2 , ao PEGdME fundido..... | 42 |
| Figura 4.2 | Curvas TG do LI, poli (etileno glicol) dimetiléter (PEGdME) e das amostras EP6 e EP21..... | 44 |
| Figura 4.3 | Curvas DSC para PEGdME puro, LI puro e alguns eletrólitos poliméricos..... | 45 |
| Figura 4.4 | Curvas obtidas por DSC modulada, mostrando a T_g para PEGdME puro, LI puro e alguns eletrólitos poliméricos..... | 47 |
| Figura 4.5 | Difratogramas de raio-X para PEGdME puro e os eletrólitos poliméricos EP6 e EP29 a temperatura ambiente..... | 49 |
| Figura 4.6 | Gráfico de Arrhenius de condutividade para LI puro e eletrólitos poliméricos PEGdME-[bmim]PF ₆ . As linhas são apenas guia aos olhos..... | 50 |
| Figura 5.1 | Estrutura esquemática do cátion 1-butil-3-metil imidazólio com átomos numerados. Modelo de átomos unidos foi usado, em que átomos de hidrogênio não são explícitos..... | 58 |
| Figura 5.2 | Energia potencial média (painel A) e flutuação da energia (painel B) para o sistema P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ a 400 K..... | 59 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 5.3 | Função de distribuição radial, $g(r)$, para o par C3 – PF ₆ ⁻ no sistema P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ a 400 K..... | 60 |
| Figura 5.4 | Funções de distribuição radial calculada, $g_{\alpha\beta}(r)$, do LI [dmim]PF ₆ (linhas finas) e P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ (linhas em negrito) a 400 K. Do painel superior ao inferior, são mostradas a $g_{\alpha\beta}(r)$: ânion-ânion, cátion-cátion e cátion-ânion, em que o átomo do anel de imidazólio é o C3..... | 61 |
| Figura 5.5 | Função $g_{\alpha\beta}(r)$ calculada entre ânions e átomos de carbono do anel imidazólio em P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ (painel superior) e P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ (painel inferior) a 400 K..... | 62 |
| Figura 5.6 | Função $g_{\alpha\beta}(r)$ parcial entre átomos C3 (painel superior) ou C6 (painel inferior) do anel imidazólio com átomos de carbono (linhas finas) e oxigênio (linhas em negrito) da cadeia de POE em P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ | 63 |
| Figura 5.7 | Função $g_{\alpha\beta}(r)$ parcial entre átomos C3 (painel superior) ou C6 (painel inferior) do anel imidazólio com átomos de carbono (linhas finas) e oxigênio (linhas em negrito) da cadeia de POE em P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ . A função $g_{\alpha\beta}(r)$ parcial entre átomos de oxigênio ou átomos de carbono da cadeia de POE com átomos de carbono da cadeia butil dos cátions [bmim] ⁺ é mostrada no detalhe da Fig. 5.7..... | 64 |
| Figura 5.8 | Mapas de densidade de probabilidade da ocorrência de ânions em torno dos cátions [dmim] ⁺ em P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ . O painel ao lado direito mostra uma vista superior ao plano do anel imidazólio e o painel esquerdo mostra uma vista quase na direção do plano do anel. Áreas em vermelho mostram regiões de alta probabilidade de ocorrências de ânions ao redor do cátion. Veja texto para maiores detalhes..... | 65 |
| Figura 5.9 | Mapas de densidade de probabilidade da ocorrência de átomos de oxigênio da cadeia de POE em torno dos cátions [dmim] ⁺ em P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ | 66 |
| Figura 5.10 | Mapas de densidade de probabilidade da ocorrência de ânions em torno dos cátions [bmim] ⁺ em P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ | 66 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 5.11 | Mapas de densidade de probabilidade da ocorrência de átomos de oxigênio da cadeia de POE em torno dos cátions [bmim] ⁺ em P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ | 67 |
| Figura 5.12 | Imagens arbitrárias de uma configuração simulada de P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ mostrando uma cadeia de POE em torno de um cátion [bmim] ⁺ . A localização de dois ânions está mostrada pelas esferas maiores. O painel esquerdo e direito são vistas no plano e acima do anel imidazólio..... | 69 |
| Figura 5.13 | Distribuição $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (painel superior) e $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (painel inferior) calculadas para P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ (linha em negrito) e P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ (linhas finas) a 400 K..... | 70 |
| Figura 5.14 | Fator de estrutura estático total, $S(k)$, do P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ (linha em negrito) e P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ (linha fina) a 400 K. O $S(k)$ do POE puro é mostrado no detalhe..... | 72 |
| Figura 5.15 | Função $S_{\alpha\beta}(k)$ parcial do P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ (painel superior) e P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ (painel inferior) a 400 K. Em cada painel, é mostrado $S_{\alpha\beta}(k)$ parcial: cátions (linhas tracejadas), ânions (linhas finas) e cadeias de POE (linhas em negrito). A função $S_{\alpha\beta}(k)$ parcial incluindo átomos do anel imidazólio (linha em negrito) e átomos da cadeia 1-butil do cátion [bmim] ⁺ é mostrada no detalhe..... | 73 |
| Figura 6.1 | Função de autocorrelação de velocidade (ACF), $C_v(t)$, do íon [dmim] ⁺ nos sistemas P(OE) _n -[dmim]PF ₆ , onde $n=8, 16$ e 31 . Em detalhe $C_v(t)$ para os íons [dmim] ⁺ e PF ₆ ⁻ no sistema P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ | 84 |
| Figura 6.2 | Função de autocorrelação de velocidade (ACF) do cátion [bmim] ⁺ nos sistemas [bmim]PF ₆ e P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ , e no detalhe $C_v(t)$ para o ânion PF ₆ ⁻ | 85 |
| Figura 6.3 | DOS total obtida para o cátion [bmim] ⁺ no eletrólito polimérico (linha grossa em negrito) e no LI puro (linha grossa em vermelho), para o ânion PF ₆ ⁻ no eletrólito polimérico (linha fina em negrito) e no LI puro (linha fina em vermelho). Em detalhe a DOS para cátion e ânion no sistema P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ | 86 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 6.4 | Deslocamento quadrático médio (MSD) para CH ₂ e O da cadeia nos sistemas POE puro e P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ | 88 |
| Figura 6.5 | Deslocamento quadrático médio (MSD) para os íons PF ₆ ⁻ , [dmim] ⁺ e [bmim] ⁺ (painel superior). O eixo à direita refere-se ao ânion (linhas tracejadas), enquanto à esquerda o MSD dos cátions. MSD coletivo dos sistemas P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ e P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ (painel inferior). A unidade do MSD está em Å ² | 89 |
| Figura 6.6 | Estrutura esquemática do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio com átomos numerados. Como referência das componentes vetoriais, mostramos a direção ao longo da cadeia (NN), perpendicular à direção NN através do átomo C3 (NN _⊥), e normal ao plano do anel..... | 93 |
| Figura 6.7 | MSD das componentes vetoriais do cátion [bmim] ⁺ no sistema P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ a 400K..... | 93 |
| Figura 6.8 | Função de autocorrelação (ACF) reorientacional, C _r (t), das componentes vetoriais do cátion [bmim] ⁺ no LI puro e no sistema P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ , ambos em 400 K..... | 94 |
| Figura 6.9 | Função de autocorrelação (ACF) para os diedros do radical butil no cátion [bmim] ⁺ : LI puro (linha fina), eletrólito polimérico (linha em negrito). No detalhe, C _d (t) do diedro OCCO da cadeia no POE puro e no P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ | 95 |
| Figura 6.10 | Comparação de algumas funções de correlação no tempo do cátion [bmim] ⁺ no P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ . A figura mostra as ACFs de velocidade do centro de massa do cátion, C _v (t), do ângulo diedro da cadeia 1-butyl, C _d (t), a projeção reorientacional normal ao plano do anel, C _r [⊗] , e o MSD do centro de massa do cátion. Deve ser notado que a escala do MSD está à direita na figura..... | 96 |

- Figura 6.11** Auto-termo da função de espalhamento intermediária, $F_s(k,t)$, para o sistema P(OE)₈-[dmim]PF₆ e POE puro fundido a 400 K (painel A), e $F_s(k,t)$ para os sistemas P(OE)₈-[bmim]PF₆ e P(OE)₁₆-[bmim]PF₆ a 400 K (painel B). Os círculos no painel B são o melhor ajuste, no regime de relaxação alfa, pela função KWW..... 98
- Figura 6.12** Auto-termo da função de espalhamento intermediária, $F_s(k,t)$, para o sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆ em tempo reduzido (t/τ) (painel A), e $F_s(k,t)$ para o sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆ dependente da temperatura (painel B) 101
- Figura 6.13** Variação do inverso do tempo de relaxação τ^{-1} para POE puro e P(OE)₈-[bmim]PF₆ a 400 K, calculado a partir do $F_s(k,t)$ 104
- Figura 6.14** Tempo de relaxação como função de k para a cadeia de POE no sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆, em 298 e 400 K. Em detalhe a dependência $\beta(k)$ 106
- Figura 6.15** Tempo de relaxação como função de k para as correlações da cadeia lateral do cátion [bmim]⁺ e do anel imidazólio no sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆, a 298 K. Em detalhe a dependência $\beta(k)$ 107
- Figura 6.16** Função de correlação parcial de van Hove, $G_s(r,t)$, para cátion e ânion no sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆ a 400 K. Em detalhe $G_s(r,t)$ para a correlação C6 – C6 no cátion [bmim]⁺..... 108
- Figura 6.17** Termo distinto da função de correlação parcial van Hove, $G_d(r,t)$, para o sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆ a 400 K. Painel A mostra o termo distinto para o par C3 – PF₆⁻ e o painel B o par O – C6..... 109

Lista de Tabelas

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Tabela 2.1 | Parâmetros de carga (q) para o potencial eletrostático, σ e ε para o potencial Lennard-Jones do POE..... | 27 |
| Tabela 2.2 | Parâmetros para o potencial intramolecular do POE, estiramento e deformação de ângulo..... | 27 |
| Tabela 2.3 | Parâmetros para o potencial intramolecular torsional do POE..... | 27 |
| Tabela 2.4 | .Parâmetros Lennard-Jones e cargas parciais para os cátions 1-alkil-3-metilimidazólio e o ânion PF_6^- . As unidades são: ε em 10^{-20} J; σ em Å; q em elétrons..... | 28 |
| Tabela 4.1 | Eletrólitos poliméricos preparados segundo conteúdo de líquido iônico..... | 43 |
| Tabela 4.2 | Propriedades térmicas (a partir das curvas por DSC) do PEGdME puro, LI puro e amostras de eletrólitos poliméricos..... | 46 |
| Tabela 4.3 | Condutividade do [bmim]PF ₆ puro e eletrólitos poliméricos baseados em PEGdME-[bmim]PF ₆ | 51 |
| Tabela 5.1 | População de ângulos diedros em conformação gauche ($0 \leq \psi \leq 120^\circ$) em eletrólitos poliméricos de líquidos iônicos..... | 68 |
| Tabela 5.2 | Distância media cabeça-cauda, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, e raio de giro, $\langle s^2 \rangle^{1/2}$, em eletrólitos poliméricos de líquido iônico a 400 K. (a) Valores correspondentes a 500 K são dados em parênteses..... | 69 |
| Tabela 6.1 | Coefficientes de difusão D e condutividade κ calculados para os sistemas P(OE) _{n} -[dmim]PF ₆ , P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ e [bmim]PF ₆ a 400 K..... | 91 |
| Tabela 6.2 | Coefficientes de difusão D e condutividade κ calculados para o sistema P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ em diferentes temperaturas..... | 92 |
| Tabela 6.3 | Parâmetros do ajuste da função $F(k,t)$ pelas equações 6.1 e 6.2..... | 100 |
| Tabela 6.4 | Parâmetros do ajuste da função $F(k,t)$ pelas equações 6.1 e 6.2 para os sistemas P(OE) ₈ -bmimPF ₆ e P(OE) ₁₆ -bmimPF ₆ , em 298 e 400 K..... | 103 |
| Tabela 6.5 | Parâmetros do ajuste da ACF do diedro pelas equações 6.1 e 6.2 para os sistemas P(OE) ₈ -bmimPF ₆ e POE puro, a 400 K..... | 103 |

Lista de Abreviaturas e Siglas

- ***Abreviaturas***

POE – polioxietileno.

LI – líquido iônico.

MD – Dinâmica Molecular.

ttt – conformação *trans – trans – trans*.

tgt – conformação *trans – gauche – trans*.

TG – *Termogravimetry*.

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*.

EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*.

XRD – *X-ray Diffraction*.

AC – corrente alternada.

DTA – *Differential Termogravimetric Analysis*.

PEG – polietileno glycol.

PEGdME – polietileno glycol dimetil éter.

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

dmim – dimetilimidazólio.

bmim – 1-butil-3-metilimidazólio.

emim – etilimidazólio.

IRO – *intermediate range order*.

ACF – *auto correlation function*.

LEM – Laboratório de Espectroscopia Molecular.

EPS – eletrólitos poliméricos sólidos.

PAN – poli (acrilonitrila).

PVA – poli (vinil álcool).

EP – eletrólito polimérico.

T_{amb} – temperatura ambiente.

bPyr – butil pirrolidínio.

BF_4^- – ânion tetrafluorborato.

PF_6^- – ânion hexafluorofosfato.

TA^- – ânion trifluoracetato.

HB^- – ânion heptafluorobutanoato.

TfO^- – ânion triflato.

Tf_2N^- – ânion bis(trifil)amida.

NfO^- – nonaflato.

bmpim – 1-butil-1-metil-pirrolidínio.

TFSI – bis(trifluorometano sulfonil)amida.

HFP – hexafluorpropileno.

PVdF – fluoropolivinilideno.

PMMA – Polimetilmetacrilato.

T_g – temperatura de transição vítrea.

T_m – temperatura de fusão.

NpT – *ensemble* onde número de partículas, pressão e temperatura são constantes.

NVT – *ensemble* onde número de partículas, volume e temperatura são constantes.

NVE – *ensemble* onde número de partículas, volume e energia são constantes.

$g(r)$ – função de distribuição radial de pares.

$g_{\alpha\beta}(r)$ – função de distribuição radial parcial.

$S(k)$ – fator de estrutura estático.

$F(\mathbf{k}, t)$ – função de espalhamento intermediária.

$G(r, t)$ – função de *van Hove*.

$C(t)$ – função de correlação no tempo.

$C_A(t)$ – função de correlação no tempo para uma dada propriedade A .

$C_v(t)$ – função de (auto)correlação de velocidade.

$C_d(t)$ – função de (auto)correlação de ângulos diedros.

$C_r(t)$ – função de (auto)correlação reorientacional.

MSD – *mean square displacement*.

$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ – raio de giro ou raio de giração.

$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ – distância cabeça-cauda.

- **Siglas**

α e β – partículas do sistema (podendo ser átomos ou íons).

ρ – densidade das partículas.

θ_{ijk} – ângulo de deformação angular entre três átomos ligados consecutivamente, ou no caso da aplicação da lei de Bragg para difração de raio-X, ângulo de desvio da luz nos planos cristalinos.

φ_{ijkl} – ângulo diedro.

δ – função Delta de Dirac.

π – constante pi (3,141592).

ϕ ou δ – deslocamento de fase.

ϵ_0 – constante de permissividade eletrostática.

ϵ – parâmetro de energia correspondente ao poço de energia potencial para a distância de equilíbrio (r_{eq}).

σ_{ij} – parâmetro relativo à distância mínima de interação entre partículas.

λ – comprimento de onda da luz.

ω – frequência.

ν – número de onda.

σ ou κ – condutividade.

τ_T – parâmetro de acoplamento na equação do *Termostato de Berendsen*.

τ_P – parâmetro de acoplamento na equação do *Barostato de Berendsen*.

τ_α – tempo de relaxação alfa.

τ – tempo de relaxação característico na função de ajuste exponencial.

Γ – função Gamma.

\mathbf{k} – vetor de onda ($|\mathbf{k}|=2\pi/L$, onde L representa, por exemplo, o lado da caixa de simulação).

\mathbf{r} – coordenada de posição.

\mathbf{p} – coordenada de velocidade.

r – módulo da distância.

k – módulo do vetor de onda.

R_c – raio de corte.

RESUMO

COSTA, L. T.(2007) Simulação Computacional de Eletrólitos Poliméricos baseados em Poli (oxietileno) e Líquidos Iônicos. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Simulações por Dinâmica Molecular (MD) de eletrólitos poliméricos baseados em poli (oxietileno), POE, e líquidos iônicos derivados do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio e ânion hexafluorofosfato foram realizadas. Os parâmetros do potencial intermolecular e intramolecular foram obtidos de simulações MD prévias, a partir de um modelo de átomos unidos para POE e cátions imidazólio, ou seja, átomos de hidrogênio não são considerados explicitamente. Investigação sistemática da concentração de líquido iônico (LI), temperatura, e comprimento da cadeia 1-alkil, [1,3-dimetilimidazólio]PF₆ e [1-butil-3-metilimidazólio]PF₆, bem como seus efeitos sobre a estrutura de equilíbrio foram realizadas, constatando completa dispersão dos líquidos iônicos na matriz polimérica. Foram observadas mudanças conformacionais na cadeia de POE, devido à interação POE-LI. Além disso, os sistemas apresentaram ordem em escala intermediária (IRO) similar aos eletrólitos poliméricos de sais inorgânicos simples. Estes resultados foram motivadores para realização de ensaios experimentais com de poli (etileno glicol) dimetil éter, PEGdME, e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, caracterizado por análises térmicas TG e DSC, difração de raio-X e espectroscopia por impedância eletroquímica. Correlações com a previsão teórica foram reveladas, em especial quanto à coordenação POE-LI, que ocorre principalmente na fase amorfa. Condutividades da ordem de 10⁻³ S.cm⁻¹ a altas temperaturas foram observadas. O estudo computacional sobre a dinâmica dos sistemas revelou mobilidade iônica em POE/[bmim]PF₆ maior que em POE/[dmim]PF₆, além de mostrar que a adição de líquido iônico ao polímero causa diminuição na dinâmica das cadeias de POE. Condutividades calculadas para POE/[bmim]PF₆ estão em concordância qualitativa com as obtidas para o sistema PEGdME-[bmim]PF₆. A redução dos pares iônicos frente aos eletrólitos poliméricos de sais inorgânicos é a distinta evolução no tempo da função de van Hove para ânions e cátions, bem como a razão κ/κ^{NE} maior, por exemplo, em comparação ao sistema POE-LiClO₄.

Palavras-chave: dinâmica molecular, eletrólitos poliméricos, líquidos iônicos, polioxietileno, condutividade.

ABSTRACT

COSTA, L. T.(2007) Computer Simulation of Polymer Electrolytes based on Poly (oxyethylene) and Ionic Liquids. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Molecular dynamics simulations of polymer electrolytes based on poly (oxyethylene), POE, and ionic liquids derived from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate were performed. We used united atom models, *i.e.* hydrogen atoms of the PEO chain and 1,3-dialkylimidazolium cations are not explicitly considered. All of the potential parameters for intramolecular terms can be found in previous MD simulations of POE-LiClO₄ and ionic liquids systems. A systematic investigation of ionic liquid concentration, temperature, and the 1-alkyl-chain length, [1,3-dimethylimidazolium]PF₆ and [1-butyl-3-methylimidazolium]PF₆, effects on resulting equilibrium structure is provided. It is shown that the ionic liquid is dispersed in the polymeric matrix and conformational changes on PEO chains upon addition of the ionic liquid are identified. Long-range correlations are assigned to non-uniform distribution of ionic species within the simulation box. Experimental data were obtained from thermal analysis, x-ray diffraction and electrochemical impedance spectroscopy from poly (ethylene glycol) dimethyl ether, PEGdME, and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. Correlations with previous theoretical results were revealed and coordination of the IL by the polymer occurs mainly in the amorphous phase. It has been obtained ionic conductivity $\kappa \sim 10^{-3}$ S.cm⁻¹ for polymer electrolytes at high temperatures. Ionic mobility in PEO/[bmim]PF₆ is higher than in PEO/[dmim]PF₆ and the structural relaxation in PEO/[dmim]PF₆ and PEO/[bmim]PF₆ also indicated that the material containing the smaller cation [dmim]⁺ exhibits more significant slowing down on the dynamics of PEO chains. Clear indications of reduced strength in ion correlations are the distinct time evolution of van Hove correlation functions for anions and cations, and the higher $\kappa/\kappa^{\text{NE}}$ ratio in comparison with, for instance, the PEO/LiClO₄.

Palavras-chave: molecular dynamics, polymer electrolytes, ionic liquids, polyoxyethylene, conductivity.

*Aquele que duvida e não investiga
torna-se não só infeliz mas também injusto.*

(Blaise Pascal, 1623 - 1662)

1. Das Considerações Iniciais

Aspectos gerais e fundamentais sobre eletrólitos poliméricos e líquidos iônicos serão apresentados, enfatizando o contexto histórico. O escopo da Tese está organizado em capítulos cujo conteúdo são baseados nos trabalhos publicados, em uma seqüência de resultados experimentais, estrutura e dinâmica dos sistemas estudados. Uma revisão da literatura mais detalhada está presente na introdução de cada capítulo.

1.1 Eletrólitos poliméricos

Originalmente, eletrólito polimérico é definido por sal inorgânico dissolvido em uma matriz polimérica. Complexo polímero-sal condutor foi primeiramente estudado no início da década ¹ de 70 e adotado pela comunidade eletroquímica na elaboração de dispositivos eletroquímicos. Do ponto de vista eletroquímico, a disponibilidade dos eletrólitos poliméricos em termos práticos envolve certas propriedades,² tais como: 1) condutividade, ou seja, o eletrólito polimérico deve possuir condutividade iônica suficiente para permitir uma densidade de corrente razoável. Segundo Armand,³ $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ seria um valor mínimo aceitável a temperatura ambiente; 2) estabilidade eletroquímica: o eletrólito polimérico não deve sofrer reduções ou oxidações em ampla janela de potencial aplicado ao material; 3) compatibilidade: deve ser compatível química e eletroquimicamente com materiais eletrodo; 4) estabilidade térmica; 5) estabilidade mecânica:

principal fator na concepção de materiais com aplicação tecnológica; 6) disponíveis quanto ao custo, não podendo ser inviável economicamente.

Eletrólito polimérico pode ser classificado segundo algumas características ² em:

- Sistema livre de solvente, em que sais são dissolvidos em uma matriz de polímero de baixo ou alto peso molecular. Este é o sistema alvo de estudo neste trabalho.
- Gel eletrólito: sais dissolvidos em um solvente e adicionados à matriz polimérica, que serve de suporte mecânico.
- Eletrólito polimérico plastificado: constituído essencialmente de um gel eletrólito, acrescido de pequena quantidade de solvente com alta constante dielétrica, com a finalidade de promover aumento da condutividade.
- Borracha iônica: mistura de sais fundidos a baixas temperaturas com pequena quantidade de polímero de alto peso molecular. Possui alguns fatores em comum, a nível estrutural, com o gel eletrólito.
- Membrana ionomérica: materiais onde em geral polímeros de fluorcarbono são ligados a grupos de ácidos sulfônicos, exigindo sempre o uso de um solvente plastificante para promover maior desempenho quanto à condutividade.

Basicamente, as duas primeiras classes de materiais são empregadas na estocagem de carga em baterias de íon lítio, por exemplo. A primeira é denominada como eletrólito polimérico sólido (SPE, do inglês *solid polymer electrolyte*) e a última como eletrólito polimérico gel (GPE, do inglês *gel polymer electrolyte*). Desde os estudos iniciais realizados por Armand ³ até os dias de hoje eletrólitos poliméricos sólidos (SPEs) têm sido extensivamente investigados, em especial os que contêm polioxi-etileno (POE) como matriz polimérica. Infelizmente, SPEs que incluem propriedades mecânica e eletroquímica com potencial aplicação ainda não foram empregados, tendo esta classe de materiais maior importância na área acadêmica, servindo de modelo no estudo de propriedades estruturais e dinâmicas de eletrólitos poliméricos. É com esta perspectiva que a técnica de Dinâmica Molecular (MD) tem sido usada no auxílio às técnicas experimentais, possibilitando a compreensão dos mecanismos de transporte de íons e relaxação estrutural de eletrólitos poliméricos, sendo POE o modelo polimérico mais investigado nas últimas décadas. ²

1.2 Líquidos iônicos

Líquidos iônicos a temperatura ambiente, sistemas iônicos com baixa temperatura de fusão (*room temperature molten salts*), líquidos iônicos derivados de cátions orgânicos e ânions inorgânicos, são algumas das definições encontradas na literatura para os líquidos iônicos.⁴ Recentemente, devido sua notada aplicação como solvente em reações químicas a denominação solvente neotérico tem sido usada, por tratar-se de um solvente não aquoso que encontra agora novas aplicações após alguns anos no esquecimento. De fato, o primeiro líquido iônico foi observado na metade do século XIX,⁴ sendo sua estrutura investigada somente após o domínio da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN), sendo identificado como sais de heptacloroaluminatos. Pesquisas realizadas no início da década de 90, focadas na aplicação dos líquidos iônicos como eletrólitos para baterias, resultaram na preparação de diversos sistemas contendo sais de alquilpiridínios e alquilimidazólios, variando-se o contra-íon: BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- .⁴⁻⁵ Embora muitos líquidos iônicos sintetizados não tivessem aplicações imediatas como eletrólitos em baterias, foram empregados com sucesso como solventes em síntese orgânica, catálise, extração líquido-líquido, etc.⁵

Alta condutividade e ampla estabilidade eletroquímica, além de estabilidade térmica, são algumas propriedades que fazem dos líquidos iônicos candidatos em aplicações eletroquímicas.⁶ O desenvolvimento de líquidos iônicos estáveis em água e a possibilidade de rearranjar ânions e cátions em diferentes estruturas tem permitido condutividade de até 20 mS/cm.⁴ Além disso, a baixa pressão de vapor confere aos líquidos iônicos características limpas (*Green Chemistry*) como solvente. Seddon⁵ afirma que estas, entre outras propriedades, fazem dos líquidos iônicos um ambiente químico com características únicas.

Este trabalho une POE como modelo de polímero para eletrólitos poliméricos e líquidos iônicos, candidatos como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos tais como baterias, capacitores, etc. Embora o projeto original tenha sido a simulação por Dinâmica Molecular (MD) de eletrólitos poliméricos baseados em POE e líquidos iônicos derivados dos cátions 1-alkil-3-metilimidazólio e ânion hexafluorofosfato, o capítulo 4 mostra resultados experimentais de eletrólitos poliméricos de polietileno glicol dimetil éter (PEGdME) e hexafluorofostato de 1-butil-

3-metilimidazólio, [bmim]PF₆, enquanto nos capítulos 5 e 6 serão abordadas as propriedades estruturais e dinâmicas das simulações MD, respectivamente. Serão apresentados no capítulo 2 fundamentos teóricos das técnicas experimentais e mais em detalhe a técnica MD, enquanto que no capítulo 3 encontram-se os métodos de análise da estrutura e dinâmica das simulações MD. Um Apêndice finaliza o trabalho contendo conceitos e fundamentos das séries e transformada de Fourier, ferramenta tão útil em técnicas experimentais e computacionais.

1.3 Objetivos

Realizar simulações MD de eletrólitos poliméricos baseados em POE e líquidos iônicos derivados do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio, caracterizar o sistema do ponto de vista estrutural e dinâmico, bem como compreender os mecanismos de transporte e processos de relaxação estrutural. Além disso, confrontar resultados experimentais e computacionais, estabelecendo um paralelo entre os resultados obtidos e propriedades de eletrólitos poliméricos de sais inorgânicos e líquidos iônicos.

1.4 Referências Bibliográficas

1. Fenton DE, Parker JM, Wright PV. Complexes of Alkali-Metal Ions with Poly (Ethylene Oxide). *Polymer*. (Oxford). 1973; 14: 589.
2. Gray FM. *Polymer Electrolytes*. Cambridge: RSC Materials Monographs Cambridge; 1997.
3. Armand M. A history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics*. (Amsterdam). 1994; 69: 309 – 319.
4. Wilkes JS. A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*. (Washington). 2002; 4: 73.
5. Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. *Chem. Rev.* (Washington). 1999; 99: 2071.
6. Ohno H. Molten salt type polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*. (Oxford). 2001; 46: 1407 – 1411.

*Aquilo que guia e arrasta o mundo
não são as máquinas, mas as idéias.
(Vitor Hugo)*

2. Dos Fundamentos e Modelos

Neste capítulo serão discutidos aspectos fundamentais das técnicas experimentais e computacionais usadas durante o trabalho. Inicialmente, um breve resumo sobre as técnicas experimentais será apresentado. É importante salientar que o presente trabalho é de motivação teórica, sendo seus fundamentos mais detalhadamente descritos em seguida.

2.1 Técnicas Experimentais

2.1.1 Introdução

As técnicas experimentais usadas foram baseadas na análise térmica, estrutural e mobilidade iônica. Quanto à análise térmica das amostras estudadas utilizou-se a Termogravimetria (TG, do inglês *Termogravimetry*) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC, do inglês *Differential scanning calorimetry*).¹⁻³ Para o estudo estrutural foi usado a técnica de Difração de raio-X (XRD, do inglês *X-ray Diffraction*),⁴⁻⁵ enquanto o estudo sobre a mobilidade iônica teve o objetivo de calcular a condutividade a partir da impedância obtida através da Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*).⁶

2.1.2 Análises Térmicas

Entende-se por análises térmicas ou métodos térmicos um conjunto de técnicas que estuda a mudança das propriedades físicas de uma determinada substância com a variação ou controle programado da temperatura. Estes métodos incluem termogravimetria (TG) e calorimetria por varredura diferencial (DSC). Não é objetivo desta seção detalhar cada uma das técnicas, mas sim definir seus fundamentos e conceitos principais. Um estudo minucioso pode ser encontrado na literatura.²

A TG define a variação da perda de massa de uma dada amostra com aumento controlado da temperatura, ou seja, sua curva de decomposição térmica é levantada e pode-se analisar a estabilidade térmica de um determinado material. A DSC é definida como um método calorimétrico em que diferenças em energia são registradas a partir de um controle programado de temperatura. Geralmente, com o resultado prévio da análise por TG e, conseqüentemente, sabendo-se a temperatura de decomposição térmica de um dado material, pode-se programar uma análise por DSC dentro de uma faixa de temperatura de estabilidade térmica da substância. O princípio básico da técnica é que, quando uma amostra sofre transformação física, amostra e material de referência devem manter-se numa mesma temperatura.² Para tanto, um determinado fluxo de calor é necessário. É essencial que em DSC a amostra de referência tenha uma capacidade calorífica bem definida em toda faixa de temperatura. Transformações físicas típicas são transições de fase como fusão, cristalização e a transição vítrea.

2.1.3 Difração de raio-X

É propriedade fundamental de todas as ondas que, ao encontrar um obstáculo, ocorra difração. Este fenômeno é mais pronunciado quando o tamanho do obstáculo é da ordem do comprimento λ da onda. Portanto, nêutrons, raio-X, e toda matéria cujo comprimento de onda seja comparável às dimensões atômicas é factível ocorrer difração no estado condensado.⁴⁻⁵ Esta é a base da técnica de difração de raio-X, em que um feixe de energia determinada, ou comprimento de onda λ , é espalhado elasticamente a partir de planos regulares de átomos num sistema, segundo a condição de Bragg, em que $2d\sin\theta = n\lambda$, onde d é o espaçamento dos planos

e n um número inteiro.⁴ A Fig. 2.1 mostra esta relação. Ambos comprimentos de onda de nêutrons e raio-X são comparáveis à distância interatômica (~ 150 pm) e, portanto, são excelentes referências (*probe*) nesta escala.

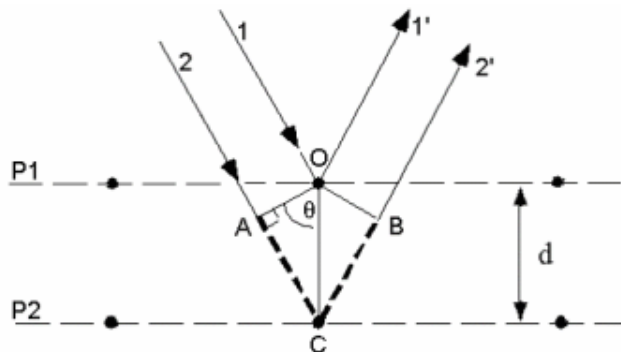


Figura 2.1 Exemplo de feixe de raio-X incidente (1 e 2), ilustrando a similaridade do fenômeno da difração com a reflexão, em planos paralelos P1 e P2 da rede cristalina.

Considerando um feixe de raio-X incidente em um par de planos paralelos, P1 e P2, com uma distância interplanar d , nota-se que o ângulo AOC e BOC (Fig. 2.1) é igual ao ângulo θ e uma ilustração⁷ (veja Fig. 2.2) dos planos como sendo formados pelos átomos numa rede cristalina mostra de forma clara que um desvio de 2θ pode causar interferências construtivas ou destrutivas que estão relacionadas ao deslocamento de fase, sendo este o padrão de difração de cada material.

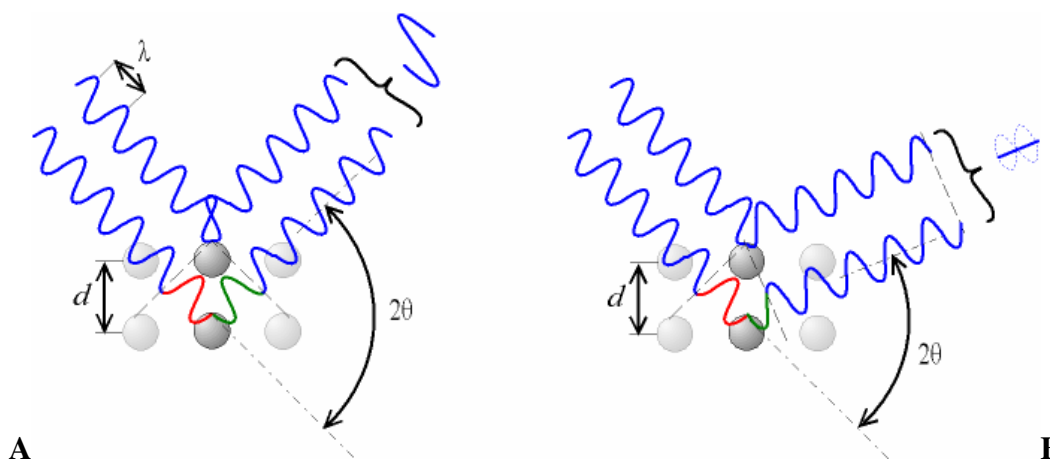


Figura 2.2 Ilustração da lei de Bragg e desvio de 2θ causando interferências construtivas (A) ou destrutivas (B).

2.1.4 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS)

Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS) é definida a partir do desvio da idealidade da Lei de Ohm em que resistores reais não exibem a relação fundamental de resistência $R = V/I$, em que V é a voltagem e I a corrente que passa em um dado material resistor.⁶ Para tanto, o conceito de impedância torna-se mais geral, sendo definido de forma similar à resistência, como a habilidade de um certo material resistir ao fluxo de corrente.

A impedância eletroquímica é usualmente medida aplicando-se uma corrente alternada (AC) a uma célula eletroquímica, registrando-se o valor da corrente através da célula. Em geral, o potencial aplicado é do tipo senoidal, $E \sin(\omega t)$, e de baixo sinal de excitação, com frequência ω . A resposta ao sinal aplicado produz frequências de excitação e suas harmônicas que, num instrumento EIS, são analisadas através da soma de funções senoidais conhecidas como séries de Fourier, as quais têm importante destaque na solução de problemas relacionados a fenômenos físicos os mais diversos. (fundamentos das séries de Fourier serão mostrados no Apêndice A). A expressão análoga à Lei de Ohm que permite calcular a impedância do sistema é dada pela equação:⁶

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (1)$$

onde Z_0 expressa a magnitude da impedância, $\omega = 2\pi\nu$, e ϕ é o deslocamento de fase. Encontra-se na literatura dois métodos para o tratamento dos dados experimentais obtidos por EIS. Um deles é baseado em expressões-padrão de Nernst-Planck-Einstein, Poison, etc., e outro método consisti em atribuir componentes de um circuito elétrico aos processos eletroquímicos, na tentativa de simular a resposta produzida pelo sistema eletroquímico sob investigação. No caso do trabalho o objetivo foi obter as condutividades, não concentrando esforços na simulação do sistema eletroquímico. Descrição mais detalhada sobre estes métodos pode ser encontrada na literatura.⁶

2.1.5 Detalhes experimentais

A termogravimetria (TG) foi realizada no analisador TA INSTRUMENTS SDT 2960 TG/DTA simultâneo, na faixa de temperatura entre 25°C e 1000°C, em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 10°C/min e fluxo de gás de 100 mL/min em cadinho de alumina. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada no analisador TA INSTRUMENTS 2920 DSC em três experimentos: aquecimento de 25°C até 150°C (200°C para o líquido iônico (LI) puro), resfriamento de 150°C (ou 200°C) até -100°C e aquecimento de -100°C até 150°C (ou 200°C), com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de hélio (He) e fluxo de gás de 50 mL/min. A segunda corrida de aquecimento foi utilizada para determinar as transições de fase. Tanto medidas de TG e DSC, massas de 5 – 10 mg foram usadas. Análises por difração de raio-X foram acompanhadas em um difratograma SIEMENS usando Cu K α , $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, em intervalos de 0,05°, com taxa temporal de 15 s entre 2θ de 4 – 35°. O grau de cristalinidade foi calculado pela seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{PEG}^0} \quad (2)$$

onde ΔH_m é a entalpia de fusão aparente por grama de polietileno glicol (PEG) e ΔH_{PEG}^0 é o calor de fusão por grama de 100 % PEG cristalino, 196,8 J.g⁻¹.

Condutividade em função da temperatura foi obtida por medidas de impedância usando um analisador de frequência potenciostato/impedancímetro AUTOLAB PGSTAT30 ECO CHEMIE, em uma célula experimental composta de dois eletrodos bloqueadores de aço inox dentro de um sistema de aquecimento para controlar a temperatura entre 25°C e 100°C. A faixa de frequência empregada nos experimentos de impedância foi de 0,5 até 5×10^5 Hz. A condutividade foi calculada de acordo com a equação:

$$\sigma = \frac{L}{A.R} \quad (3)$$

onde L e A são, respectivamente, a espessura e área dos eletrólitos e R a resistência obtida.

2.2 Técnicas Computacionais

2.2.1 Introdução

O presente trabalho fundamenta-se, principalmente, no estudo computacional de eletrólitos poliméricos usando-se a técnica de Dinâmica Molecular (MD) clássica. Baseada na evolução temporal de coordenadas \mathbf{r} e momentum \mathbf{p} do sistema e aplicando-se a lei clássica de movimento sobre uma determinada partícula i , a técnica MD será descrita partindo-se dos fundamentos teóricos da Hamiltoniana clássica do sistema, a soma das energias cinética e potencial.⁸⁻¹⁰ Um estado do sistema é definido por um ponto no espaço de fase, $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, em que $\mathbf{r}_N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ e $\mathbf{p}_N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \dots, \mathbf{p}_N)$ é o conjunto de coordenadas \mathbf{r}_i , e momentum \mathbf{p}_i , das N partículas. A simulação MD possui uma série de fundamentos que estão inseridos no código de simulação e estes serão descritos nesta seção, desde a definição formal da técnica até a descrição dos parâmetros necessários para se executar um programa de MD. Ao final desta seção, serão apresentados os parâmetros do campo de força e os detalhes das simulações realizadas durante o trabalho.

2.2.2 Dinâmica Molecular (MD)

Simulações por Dinâmica Molecular (MD) consistem na solução numérica das equações clássicas de movimento, que para um sistema atômico pode ser escrita como:⁸

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \frac{-\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (4)$$

Outra forma de expressar a relação acima e de modo equivalente definir os fundamentos da MD é através das equações de Hamilton clássicas.^{8,9}

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\partial H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{\partial \mathbf{p}_i} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5)$$

Na equação (4) \mathbf{F}_i define a força exercida sobre a partícula i pelas restantes $N - 1$ partículas, derivada da energia potencial $U(\mathbf{r}^N)$, em que $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ representa o conjunto de $3N$ coordenadas atômicas, enquanto $H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ é definido por:

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N) \quad (6)$$

em que $H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ é o Hamiltoniano, ou seja, a soma das energias cinética e potencial do sistema. O suporte matemático e fundamental que permite, a partir da evolução temporal das coordenadas do sistema, tal como descrito acima, relacionar quantidades microscópicas a propriedades físicas macroscópicas é dado pela Mecânica Estatística.^{8,11-12} Uma vez conhecida a força, ou a energia potencial, a integração das equações de movimento permite calcular os microestados do sistema em instantes sucessivos, a partir de um microestado inicial, $[\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)]$. Enquanto a técnica de Monte Carlo⁸ é mais eficiente em amostrar o espaço de fase, o estudo temporal das propriedades é descrito pela MD. Algumas relações para o cálculo de propriedades estruturais e dinâmicas serão discutidas mais à frente. Por agora iremos nos ater à técnica de MD e suas ferramentas fundamentais como as interações devido ao potencial de energia, a propagação das coordenadas do sistema, e o cálculo da temperatura e pressão. Em seguida, serão apresentados os aspectos relacionados à condição periódica de contorno e convenção de imagem mínima.

2.2.3 Função de energia potencial (Campo de Força)

A função de energia potencial inclui interações moleculares de curto alcance, Lennard-Jones, e longo alcance, Coulomb, e interações intramoleculares descritas pelo estiramento da ligação, r , deformação do ângulo, θ , e torção de ângulos diedrais, φ . A forma geral da função é dada pela equação:¹³⁻¹⁴

$$U_{total} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \left\{ 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} + \sum_{\text{ligação}} k_b (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{ângulo}} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{diedro}} k_\phi [1 + \cos(n \phi - \delta)] \quad (7)$$

onde r_{ij} é a distância entre átomos i e j com cargas q_i e q_j , r_{eq} e θ_{eq} são o comprimento e o ângulo de ligação, respectivamente. Os parâmetros k_b , k_θ e k_ϕ do potencial intramolecular, bem como uma descrição um pouco mais detalhada destas funções harmônicas serão discutidas a seguir. O potencial intermolecular, o primeiro termo do somatório na equação, será discutido posteriormente. Todos os parâmetros do potencial para o sistema em estudo serão apresentados no fim do capítulo.

2.2.4 Potencial intramolecular

Este potencial é descrito pelas interações de átomos ligados e não é exclusivamente um potencial de pares, mas podendo incluir um potencial de 3 e 4 corpos também. Interação de 2 corpos é dada pelo estiramento da ligação, enquanto 3 corpos pela deformação de ângulo e 4 corpos pela torção do ângulo diedro.

2.2.4.1 Estiramento da ligação

O estiramento da ligação entre dois átomos i e j é modelado pelo potencial harmônico:

$$U_b(r_{ij}) = k_{ij}^b (r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (8)$$

Este potencial modela a ligação entre átomos como mola simples incluindo uma força de restauração harmônica, em que k_{ij}^b é a constante da mola e r_{eq} o comprimento da ligação de equilíbrio. A Fig. 2.3 mostra esta relação para o estiramento C-O no POE.

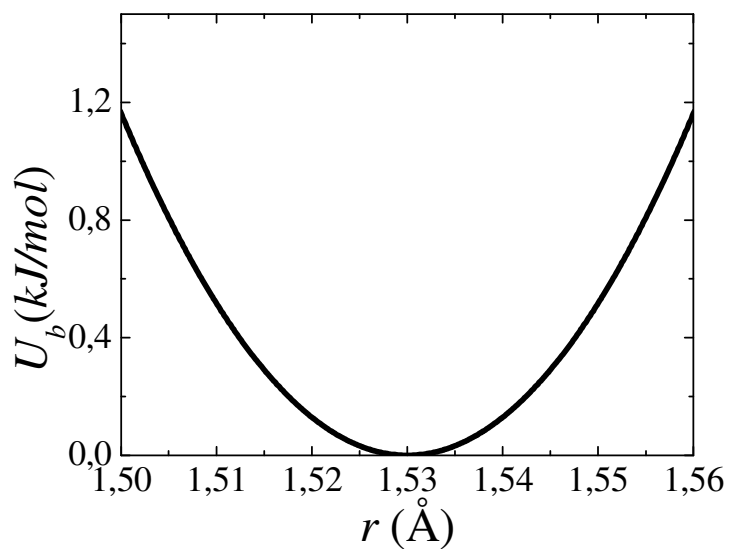


Figura 2.3 Potencial de estiramento da ligação C – O com $k_{CO}^b = 2583 \text{ kJ/mol.Å}^2$ e $r_{eq} = 1,53 \text{ Å}$.

2.2.4.2 Deformação de ângulo

A deformação do ângulo de ligação entre três átomos $i - j - k$ (θ_{ijk}) é modelada através de um potencial harmônico:

$$U_{ang}(\theta_{ijk}) = k_{ijk}^{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2 \quad (9)$$

onde θ_{eq} é o ângulo de equilíbrio entre as ligações $i - j - k$ e k_{ijk}^{θ} a constante de deformação de ângulo. A Fig. 2.4 mostra a forma do potencial harmônico para a deformação do ângulo C – O – C .

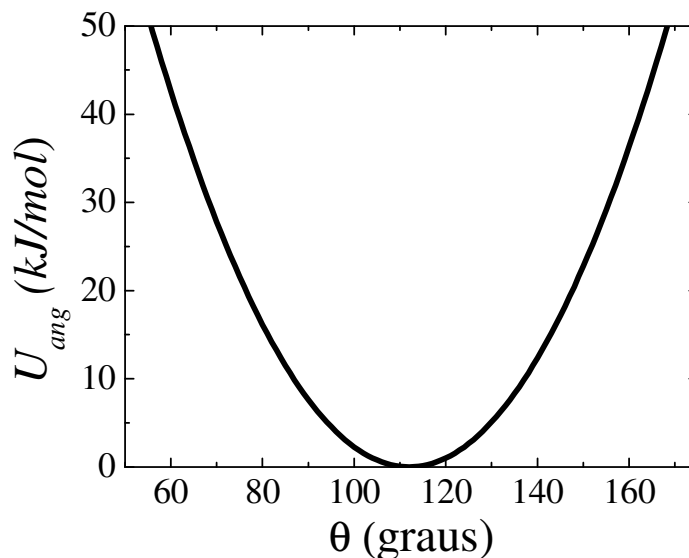


Figura. 2.4 Potencial de deformação do ângulo entre as ligações C-O-C com $k_{COC}^{\theta} = 103,523$ kJ/mol.rad² e $\theta_{eq} = 112,23^{\circ}$.

2.2.4.3 Torção de ângulo diedro

Ângulos diedros são definidos através de quatro ligações $i - j - k - l$ ao longo da cadeia polimérica,¹⁵ por exemplo, como o ângulo formado entre os planos ijk e jkl . Usando a convenção padrão da IUPAC,¹⁶ o estado *cis* define o zero quando os átomos 1 e 4, ou seja, i e l estão do mesmo lado.

$$U_{diedro}(\varphi_{ijkl}) = k_{ijkl}^{\varphi} [1 + \cos(n\varphi - \delta)] \quad (10)$$

Na equação acima, a forma do potencial diedral é dada pelo ângulo φ entre os dois planos, o estado de equilíbrio δ , e o número de estados possíveis n . A Fig. 2.5 mostra a forma da função do potencial de torção do ângulo diedro O-C-C-O para POE.

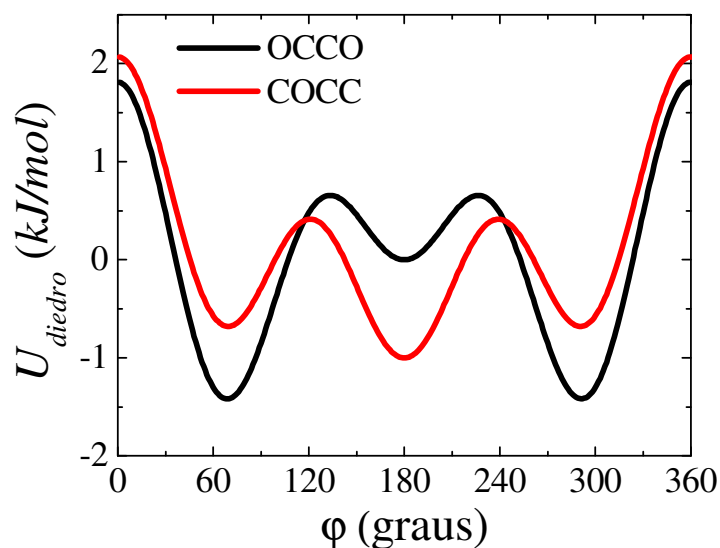


Figura. 2.5 Potencial de torção do ângulo entre as ligações O-C-C-O e C-C-O-C com, por exemplo, $k_{OCCO}^{\phi} = 52,99$ kJ/mol, $n=1, 2$ e 3 , $\delta = 0, 180$ e 0 , respectivamente.

2.2.5 Potencial intermolecular

Potencial intermolecular ou potencial de interações não ligadas (*non-bonded*) pode ser dividido em dois tipos: interações de curto alcance e de longo alcance. Os termos de repulsão e dispersão são combinados em um potencial do tipo Lennard-Jones (interação 6-12). As cargas das partículas do sistema estão incluídas no potencial de Coulomb. Em seguida abordaremos com maior detalhe estes potenciais. No entanto, um estudo mais criterioso e completo encontra-se descrito na literatura.⁸⁻¹⁰

2.2.5.1 Interação de Lennard-Jones

A repulsão e dispersão entre as partículas podem ser modeladas através de um potencial do tipo Lennard-Jones. Todas as interações Lennard-Jones diminuem rapidamente com aumento da distância e, portanto, após um determinado raio, não há um efeito significativo ao se calcular estas interações. Esta distância máxima de interação entre as partículas é conhecida como raio de

corte, R_c . A função Lennard-Jones, citada no termo geral do potencial descrito pela equação (7), tem a seguinte forma:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (11)$$

A equação acima é implementada no programa de simulação considerando o potencial truncado a partir do raio de corte. Sendo assim, a forma do potencial torna-se:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_c} \right)^6 \right] \quad r \leq R_c$$

ou $U_{LJ}(r_{ij}) = 0 \quad r \geq R_c \quad (12)$

Os termos ϵ_{ij} e σ_{ij} são parâmetros relacionados com a profundidade do poço de potencial e tamanho das partículas, respectivamente. Geralmente são termos ajustáveis e derivados de cálculos *ab initio*, ou determinados empiricamente. O termo r_{ij} é definido pela distância entre as partículas i e j . A Fig. 2.6 mostra a forma típica de um potencial Lennard-Jones.

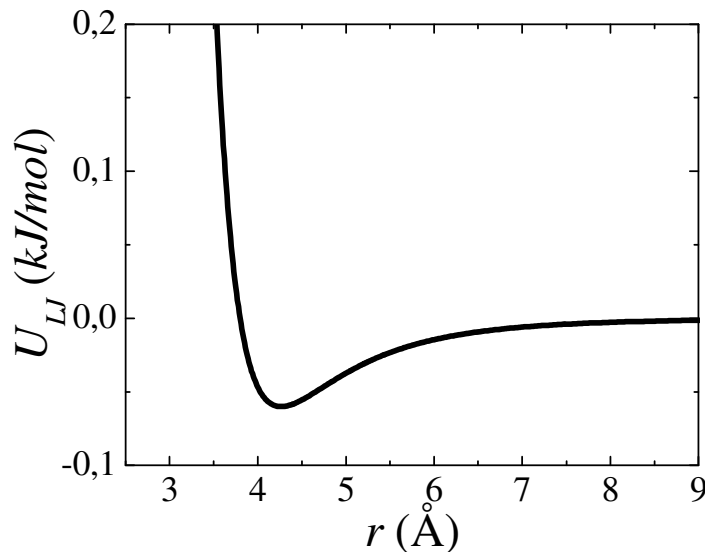


Figura. 2.6 Potencial de Lennard-Jones para a interação O-O no modelo de POE

2.2.5.2 Interação de Coulomb

Para as interações entre partículas carregadas faz-se necessário o uso de interações de longo alcance, do tipo Coulomb. O potencial de Coulomb pode ser representado pela equação: ⁹

$$U^{el}(\{\mathbf{r}^N\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{n_j} \frac{q_{ia} q_{jb}}{r_{iajb}} \quad (13)$$

onde definimos um sistema com N moléculas i , cada contendo n átomos com carga parcial q_{ia} . Por simplicidade de notação foi omitido na equação (13) o fator $4\pi\epsilon_0$, em que ϵ_0 é a permissividade no vácuo. Inicialmente aplicado no estudo de sólidos iônicos, a soma de Ewald ^{8,17} tornou-se um método amplamente usado em simulação computacional e, de forma eficiente, resolve as interações de longo alcance. A equação (13) é substituída por uma expansão matematicamente equivalente mas que converge mais rapidamente. Pelo método da soma de Ewald, o potencial eletrostático é dado por: ^{8,18}

$$U^{el}(\{\mathbf{r}^N\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{n_j} \frac{q_{ia} q_{jb} \operatorname{erf}(\alpha r_{iajb})}{r_{iajb}} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{n_i} q_{ia} \left[\frac{\alpha}{\pi^{1/2}} q_{ia} + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a}^{n_i} q_{ib} \frac{\operatorname{erf}(\alpha r_{iaib})}{r_{iaib}} \right] + \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \left| \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{n_i} q_{ia} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ia})] \right|^2 \quad (14)$$

real auto-termo recíproco

onde α é um parâmetro ajustável, da ordem de $5/L$, em que L é o lado da caixa cúbica, sendo o volume $V=L^3$, $\operatorname{erfc}(\alpha r) = 1 - \operatorname{erf}(\alpha r)$, erf é a função erro, e $\mathbf{k}=2\pi L^{-1}[k_x, k_y, k_z]$ é um vetor no espaço recíproco. Em simulações MD torna-se conveniente ajustar α e número suficiente de vetores de onda \mathbf{k} que dêem valores realísticos de energia do líquido ou sistema simulado. O primeiro termo refere-se à parte real do potencial, enquanto o último termo calcula as interações no espaço recíproco. O auto-termo da energia inclui as interações entre as cargas q_{ia} com suas imagens e possui um fator de correção. Detalhes sobre a origem da equação (14) e seus parâmetros são discutidos na literatura. ^{8,10}

O somatório de vários termos no espaço recíproco implica no aumento significativo do tempo computacional, sendo ainda mais relevante em sistemas grandes, como em simulações de macromoléculas. Neste sentido, foi implementado no programa de simulação um método alternativo à soma de Ewald proposto por Wolf *et al.*⁸ Neste método, as interações de Coulomb são calculadas apenas entre as partículas cuja distância r_{ij} esteja dentro de um raio de corte R_c , sendo conhecido por um potencial de Coulomb “truncado e desviado” (*truncated, shifted potential*) dado pela equação:

$$U^{el}(\{\mathbf{r}^N\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{n_j} \left(\frac{q_{ia} q_{jb} \operatorname{erf}(\alpha r_{iajb})}{r_{ij}} - \lim_{r_{iajb} \rightarrow R_c} \left\{ \frac{q_{ia} q_{jb} \operatorname{erf}(\alpha r_{iajb})}{r_{ij}} \right\} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{n_i} q_{ia} \left[\left(\frac{\operatorname{erf}(\alpha R_c)}{R_c} + \frac{2\alpha}{\pi^{1/2}} \right) q_{ia} + \sum_{b \neq a}^{n_i} \left(\frac{\operatorname{erf}(\alpha r_{iaib})}{r_{iaib}} + \frac{\operatorname{erf}(\alpha R_c)}{R_c} \right) q_{ib} \right] \quad (15)$$

Os resultados obtidos com este potencial têm excelente concordância com propriedades estruturais e dinâmicas de sistemas simulados com a soma de Ewald. O cálculo das forças de interação entre partículas é realizado aplicando-se a equação (4) dada na seção §2.4.1.

2.2.6 Algoritmos de Integração

Técnicas de integração por diferenças finitas são utilizadas para gerar trajetórias de dinâmica molecular. Existem muitos algoritmos que integram as equações de movimento usando métodos de diferenças finitas. A integração da equação de movimento deve ser reversível no tempo. Da mesma forma é esperada esta característica dos algoritmos de integração. Os mais utilizados são o algoritmo de *Verlet*, *Velocity Verlet*, *Leap-Frog* e *Beeman*.⁸ Todos os algoritmos assumem uma expansão em séries de Taylor da coordenada de posição em torno do tempo t . Foi utilizado o algoritmo *Velocity Verlet* nas simulações MD.¹³ Mais detalhes sobre outros algoritmos de integração e o método de diferenças finitas pode ser encontrado na literatura.^{8,9}

2.2.6.1 Algoritmo de Verlet e Velocity Verlet

O algoritmo de *Verlet* foi inicialmente desenvolvido em 1967. Este método é baseado nas posições do instante de tempo presente, $\mathbf{r}(t)$, acelerações $\mathbf{a}(t)$ e posições num tempo anterior, $\mathbf{r}(t-\Delta t)$. A expansão em série de Taylor para a coordenada $\mathbf{r}(t)$ é dada pelas relações abaixo:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (16)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots \quad (17)$$

Somando as equações (16) e (17) e truncando a expansão no termo de segunda ordem obtém-se a seguinte equação:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (18)$$

Em todas relações matemáticas acima, Δt refere-se ao tempo de integração numérica, que deverá ser inferior ao tempo das relaxações moleculares ($10^{-16} - 10^{-13}$ segundos). Algumas considerações são importantes acerca da equação (18). As velocidades não são necessárias no cálculo da trajetória. No entanto, são necessárias para o cálculo da energia cinética e, portanto, para a energia total; e são obtidas a partir da seguinte equação:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (19)$$

O algoritmo de *Verlet* é um método bem estabelecido e amplamente testado.^{8,19} Trata-se de um algoritmo rápido e estável em trajetórias longas, com erros aceitáveis. No entanto, na década de 80, Swope *et al.*²⁰ propuseram um algoritmo baseado numa modificação do algoritmo de *Verlet*, em que posição, velocidade e aceleração são calculadas ao mesmo tempo t , vistos nas equações (20) e (21), e conhecido como algoritmo de *Velocity Verlet*.

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (20)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)] \quad (21)$$

2.2.7 Temperatura e Pressão

O controle da temperatura e pressão dos sistemas simulados em MD faz-se necessário. O banho de temperatura ou termostato utilizado no programa MD é baseado no algoritmo de Berendsen para o acoplamento de temperatura, bem como o controle da pressão.^{8,21} Outros métodos mais elaborados como, por exemplo, o esquema de Nosè-Hoover, também são aplicados em simulações MD,²² mas não serão aqui abordados. No método de Berendsen, as velocidades e as coordenadas são corrigidas em cada passo da simulação pelos fatores λ e μ , respectivamente, no controle da temperatura e pressão.

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (22)$$

$$\mu = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_P} (P_0 - P) \right]^{1/2} \quad (23)$$

onde T_0 e P_0 são a temperatura e pressão desejadas, e τ_T e τ_P são parâmetros que determinam o acoplamento do termostato e do barostato, respectivamente. Comumente, em etapas de equilíbrio em simulações MD, costuma-se usar τ_T e τ_P aproximadamente 0,01. Se os valores destas constantes são elevados obtém-se o caso de simulações no *ensemble NVE*, onde o número de partículas, o volume e a energia são constantes.

2.2.8 Condição periódica de contorno e convenção de imagem mínima

A condição periódica de contorno é utilizada com o objetivo de resolver dois grandes problemas decorrentes da necessidade de simular um sistema molecular com número elevado de partículas: a inviabilidade computacional de se trabalhar com número tão elevado de partículas e os efeitos de superfície. Esta técnica possibilita a realização de simulações utilizando-se um número relativamente pequeno de partículas.⁸

Com aplicação das condições periódicas de contorno, as partículas contidas na caixa de simulação possuem imagens em cada uma das caixas réplicas em todas as direções, de modo que caso uma partícula adquira movimento e saia por uma das faces, sua imagem entra pela face

oposta, conservando assim o número total de partículas na caixa. A Fig. 2.7²³ mostra um esquema das condições periódicas de contorno.

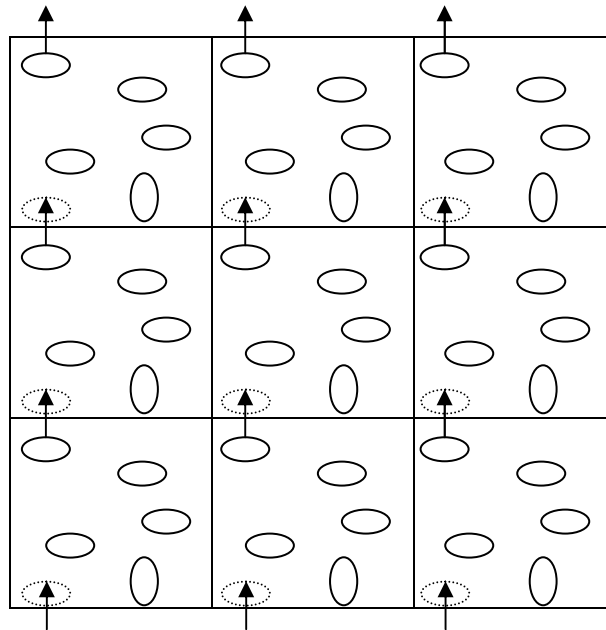


Figura. 2.7 Representação de um sistema com condições periódicas de contorno. As partículas podem entrar ou sair da caixa atravessando qualquer um dos lados da caixa. No sistema cúbico, tridimensional, as partículas podem atravessar qualquer uma das faces do cubo.

A condição periódica de contorno permite ajustar uma região do espaço na caixa de simulação na quais as interações por forças dispersivas entre as partículas são calculadas de modo a não reproduzir interações já efetuadas (convenção de imagem mínima). Esta região é determinada por um raio de corte na caixa de simulação tal como mostra a Fig. 2.8.²³

As interações dos pares de átomos não ligados estão definidas no interior do raio de corte e suas energias e forças de interação são calculadas para distâncias entre os vizinhos mais próximos, o que torna o tempo de simulação menor, pois seria inviável descrever todas as interações do sistema em estudo. No método de Ewald, uma partícula interage com todas as outras partículas na caixa de simulação e suas imagens, em um arranjo infinito de células periódicas. Portanto, podemos generalizar a equação (13) na expressão (24).⁸

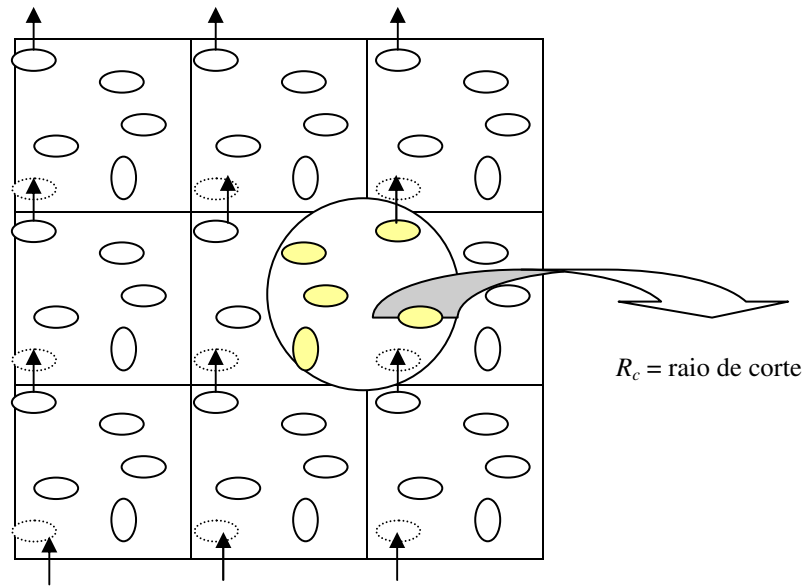


Figura 2.8 Representação de um sistema cuja aresta da caixa é L com condições periódicas de contorno e raio de corte R_c , aplicando-se a técnica da convenção de imagem mínima. Somente as partículas no interior do raio de corte são levadas em consideração no cálculo da função potencial.

$$V^{el}(\{\mathbf{r}^N\}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{n_j} \frac{q_{ia} q_{jb}}{|\mathbf{r}_{iajb} + \mathbf{n}|} \right) \quad (24)$$

onde $\sum_{\mathbf{n}}$ representa a soma sobre as imagens cúbicas da célula principal, em que $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$, onde n_x, n_y e n_z são inteiros e o símbolo indica que para $\mathbf{n} = 0$ omitimos $i=j$.

2.2.9 Esquema de uma Simulação por Dinâmica Molecular (MD)

O estado da arte da simulação MD é bastante laborioso. É mostrado abaixo um resumo do esquema de como funciona um algoritmo MD,¹⁶ baseado no programa de simulação usado neste trabalho e, de forma geral, em programas comerciais.

Algoritmo MD

1. Condições iniciais de *input*
 - ✓ Potencial de interação (campo de força)
 - ✓ Posições \mathbf{r} e velocidades \mathbf{v} de todos os átomos do sistema (configuração inicial)
 - ✓ Definir protocolo de simulação (T , P , outros.)

Início do loop

2. Leitura das configurações iniciais

Repetir 3,4,5 e 6 durante o número de passos da MD

3. Cálculo das forças

$$\mathbf{F}_i = - \partial U / \partial \mathbf{r}_i$$
4. Propagar a trajetória

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}$$
5. Se necessário: calcular propriedades de interesse
6. Se necessário:

escrever *output* (posições, velocidades, temperatura, outros.)

2.3 Modelos e Detalhes das Simulações

2.3.1 Estruturas e configurações iniciais.

A etapa inicial do trabalho consistiu na construção das estruturas e configurações iniciais para posterior simulação MD do modelo proposto. Para o POE partiu-se de uma estrutura já equilibrada em simulações anteriores realizadas no projeto de MD do sistema POE/LiClO₄.²⁴ As estruturas dos cátions de imidazólio foram obtidas de cálculos *ab initio*, realizados no programa *Gaussian03*,²⁵ sendo otimizadas com nível de teoria MP2/6-31G** e MP2/6-31+G*. A caixa de simulação foi gerada com uso do programa *packmol.f*.²⁶ O código do programa está em

linguagem de programação Fortran e faz uso de uma função de otimização, minimizando as distâncias entre as partículas inseridas na caixa. Para tanto, deve-se ajustar parâmetros iniciais (veja detalhes na referência 27), indicando a distância mínima alvo para otimização. Em resumo, packmol tenta empacotar as estruturas de cada espécie num arranjo geométrico otimizado.

Uma etapa fundamental em simulação computacional é a elaboração do potencial de interação capaz de descrever as propriedades estruturais e dinâmicas de modo adequado, realístico. Muitos trabalhos têm sido propostos no desenvolvimento de potenciais para sistemas contendo POE,²⁸⁻³⁰ tais como POE/LiClO₄, POE/LiBF₄, POE/LiPF₆, entre outros.³¹ Por outro lado, potenciais têm sido propostos para sais de imidazólio,³²⁻³⁴ contendo ânions BF₄⁻ e PF₆⁻, entre outros. A análise destes resultados, de maneira adequada e criteriosa, torna-se importante como etapa inicial no escopo deste trabalho. Parâmetros que descrevem a estrutura e dinâmica de cadeias de POE puro ou em solução são bem estabelecidos. Trabalhos iniciais são da década de 60, com as primeiras investigações teóricas realizadas por Flory.^{15,35} Todo este histórico deve ser levado em conta quando se pretende investigar, por simulação computacional, sistemas em que POE é matriz para a dissolução de sais de imidazólio.

Os parâmetros para cada espécie contida no sistema em estudo, ou seja, POE/[dmim]PF₆ e POE/[bmim]PF₆, foram definidos com base na literatura.^{14,24} Para a cadeia de POE, partiu-se do potencial já usado por Siqueira em simulações MD,²⁴ em que estiramentos das ligações C – C e C – O foram mantidos fixos (*constrained*). Foi ajustado um potencial Lennard-Jones a partir do potencial do tipo Born-Mayer usado por Siqueira em simulações de POE. Um modelo de átomos unidos foi utilizado para POE, bem como para os cátions imidazólio, ou seja, átomos de hidrogênio da cadeia e dos cátions 1-alkil-3-metilimidazólio não são considerados explicitamente, como apresentado na Fig. 2.9. A Fig. 2.10 apenas ilustra a numeração dos átomos para o modelo do cátion [bmim]⁺, sendo útil, posteriormente, na apresentação dos parâmetros. O ânion PF₆⁻ foi tratado como uma esfera rígida. Trabalhos recentes mostram resultados similares entre modelos de átomos unidos e átomos explícitos (átomos de hidrogênio incluídos) para as interações cátion-ânion em simulações de LI puro, incluindo características direcionais da ligação de hidrogênio entre espécies iônicas.

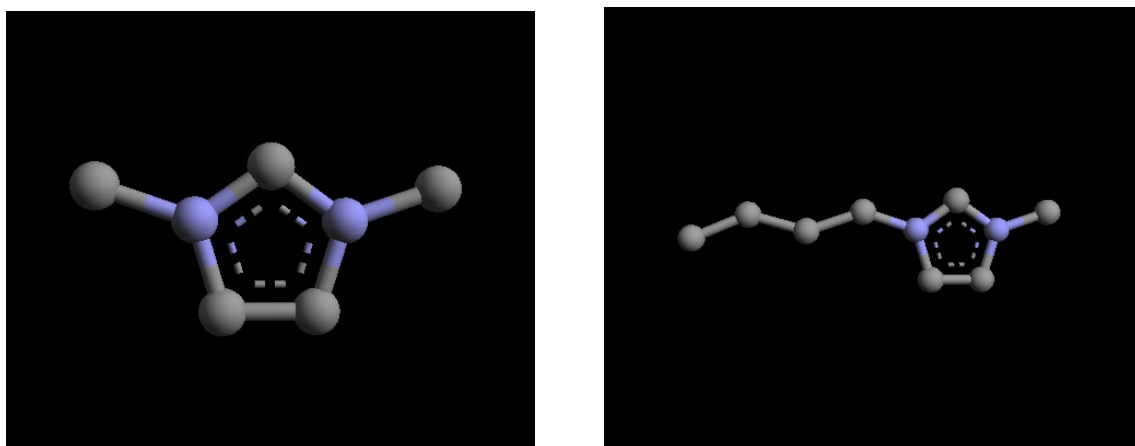


Figura 2.9 Cátions [dmim]⁺ e [bmim]⁺ ilustrados em um modelo de átomos unidos.

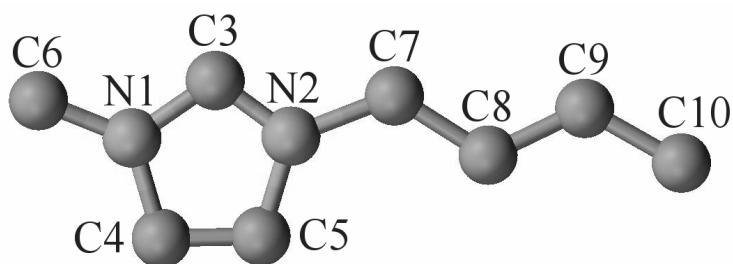


Figura 2.10 Estrutura esquemática do cátion 1-butil-3-metilimidazólio com átomos numerados. Modelo de átomos unidos foi usado, em que átomos de hidrogênio não são explícitos.

Os parâmetros do potencial Lennard-Jones e as cargas para o modelo do POE estão descritos na tabela 2.1, enquanto as tabelas 2.2 e 2.3 mostram os parâmetros do potencial intramolecular da cadeia.

Potenciais para os cátions imidazólio têm sido extensivamente estudados, especialmente em simulações MD com ânions haletos. Neste trabalho, partiu-se dos parâmetros usados anteriormente por Urahata e Ribeiro (2004),¹⁴ em simulações de líquidos iônicos, em que variou-se a cadeia lateral do cátion e ânions. Parâmetros para o potencial intermolecular dos cátions [dmim]⁺ e [bmim]⁺, bem como do ânion PF₆⁻ são mostrados na tabela 2.4. Os parâmetros do potencial ligado (*bonded*), intramolecular, estão descritos nos trabalhos recentemente publicados.^{13,14}

Tabela 2.1 Parâmetros de carga (q) para o potencial eletrostático, σ e ε para o potencial Lennard-Jones do POE.

| Espécies | Carga (q) e | σ (Å) | ε (kcal/mol) |
|-----------------|-------------------|--------------|--------------------------|
| CH ₃ | 0,000 | 3,7004 | 0,2491 |
| CH ₂ | + 0,174 | 3,6244 | 0,1980 |
| O | - 0,348 | 3,0325 | 0,0959 |

Tabela 2.2 Parâmetros para o potencial intramolecular do POE, estiramento e deformação de ângulo.

| Estiramento | r_{eq} (Å) | deformação | θ_{eq} (graus) | K_{θ} (10^{-20} J rad ⁻²) |
|-----------------------------------|--------------|------------|-----------------------|---|
| CH ₃ - CH ₂ | 1,53 | C - C - O | 109,43 | 119,5 |
| CH ₂ - CH ₂ | 1,53 | C - O - C | 112 | 103,52 |
| CH ₂ - O | 1,43 | O - C - C | 109,43 | 119,5 |

Tabela 2.3 Parâmetros para o potencial intramolecular torsional do POE.

| Diedros | δ | n | K_{ϕ} (10^{-20} J) |
|---------|----------|-----|----------------------------|
| CCOC | 0 | 1 | 0,695 |
| CCOC | 180 | 2 | -0,41 |
| CCOC | 0 | 3 | 0,84 |
| OCCO | 0 | 1 | 0,01 |
| OCCO | 180 | 2 | -0,88 |
| OCCO | 0 | 3 | 0,9 |

Tabela 2.4. Parâmetros Lennard-Jones e cargas parciais para os cátions 1-alkil-3-metilimidazólio e o ânion PF_6^- . As unidades são: ϵ em 10^{-20} J; σ em Å; q em *elétrons*.

| | 1-metil | | | 1-butil | | | PF_6^- | | |
|------------|------------|----------|---------|------------|----------|--------|-----------------|----------|-------|
| | ϵ | σ | q | ϵ | σ | q | ϵ | σ | q |
| N1 | 0,1179 | 3,25 | -0,390 | 0,1179 | 3,25 | -0,400 | 1,67 | 4,72 | -1,00 |
| N2 | 0,1179 | 3,25 | -0,390 | 0,1179 | 3,25 | -0,394 | | | |
| C3 | 0,073588 | 3,88 | 0,6053 | 0,073588 | 3,88 | 0,5999 | | | |
| C4 | 0,073588 | 3,88 | 0,24145 | 0,073588 | 3,88 | 0,2516 | | | |
| C5 | 0,073588 | 3,88 | 0,24145 | 0,073588 | 3,88 | 0,2243 | | | |
| C6 | 0,143688 | 3,775 | 0,35530 | 0,143688 | 3,775 | 0,3448 | | | |
| C7 | 0,08189 | 3,775 | 0,35530 | 0,08189 | 3,905 | 0,2671 | | | |
| C8 | | | | 0,08189 | 3,905 | 0,0327 | | | |
| C9 | | | | 0,08189 | 3,905 | 0,0374 | | | |
| C10 | | | | 0,1215847 | 3,905 | 0,0358 | | | |

2.4 Referências Bibliográficas

1. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Principles of Instrumental Analysis. Saunders Golden; 1997.
2. Brown ME. Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic Publisher, Springer; 2004.
3. Canevarolo SV, Técnicas de Caracterização de Polímeros. 1ª edição. São Paulo: Artliber Editora; (2004).
4. Elliott SR. Physics of amorphous materials. New York : John Wiley & Sons; 1990.
5. Campbell D, Pethrick RA, White JR. Polymer Characterization Physical Techniques. 2ª edição. Technology & Industrial Arts; 2000.
6. Giroto EM, de Paoli M-A. Mass transport in intrinsically conducting polymers: Importance, techniques and theoretical models. Química Nova. (São Paulo) 1999; 22: 358 – 368.
7. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Bragg%27s_law
8. Allen MP, Tildesley DJ. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford Press; 1987.
9. Hansen JP, McDonald IR. Theory of Simple Liquids. London: Academic Press; 1990.
10. Frenkel D, Smit B. Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications. San Diego: Academic Press; 1996.
11. McQuarrie DA. Statistical Mechanics. California: University Science Book; 2000.
12. Pauli W. Statistical Mechanics, New York: Dover Publications; 1973.
13. Costa LT, Ribeiro MCC. Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. I. Structural properties. J. Chem. Phys. (Melville). 2006; 124: 184902.
14. Urahata SM, Ribeiro MCC. Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. J. Chem. Phys. (Melville). 2004; 120: 1855.
15. Flory PJ. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Interscience; 1969.
16. van der Spoel D, van Buuren AR., Apol E, Meulenhoff PJ, Tieleman DP, Sijbers ALTM, *et al.* Gromacs Users Manual 3.1.1. Groningen: University of Groningen; 2002.

17. de Leeuw SW, Perram JW, Smith ER. Simulation of Electrostatic Systems in Periodic Boundary Conditions. I. Lattice Sums and Dielectric Constants. Proc. R. Soc. Lond. (London). 1980; A373: 27.
18. Ribeiro MCC. Espectroscopia Raman e Dinâmica Molecular de Líquidos [Tese de Livre Docência]. São Paulo: Departamento de Química Fundamental da Universidade de São Paulo, 2002.
19. van Gunsteren WF, Berendsen HJC. Algorithms for macromolecular dynamics and constraint dynamics. Molecular Physics. (Oxon). 1977; 34: 1311.
20. Swope WC, Andersen HC, Berens PH, Wilson KR. A computer-simulation method for the calculations of equilibrium-constants for the formation of physical clusters of molecules – application to small water clusters. J. Chem. Phys. (Melville). 1982; 76: 637.
21. Berendsen HJC, Postma JPM, van Gunsteren WF, Di Nola A, Haak JR. Molecular dynamics with coupling to an external bath. J. Chem. Phys. (Melville). 1984; 81: 3684 – 3690.
22. Nosè S. Mol. Phys, 1985; 52: 255 e Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. Phys. Rev. A. (College Pk). 1985; 31: 1695.
23. Costa LT. Simulação por Dinâmica Molecular de Oligômeros de Polioxietileno em Solução Aquosa [Dissertação de Mestrado]. Salvador: Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, 2003.
24. Siqueira LJA, Ribeiro MCC. Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)/LiClO₄. I. Structural properties. J. Chem. Phys. (Melville). 2005; 122: 194911.
25. Frisch M.J, Trucks GW, Schlegel HB *et al*. Gaussian 03. Pittsburgh: Gaussian Inc; 2003.
26. Martinez JM, Martinez L. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. J. Comput. Chem. (Hoboken). 2003; 24: 819 – 825.
27. Martinez L. Disponível em: <http://www.ime.unicamp.br/~martinez/packmol>.
28. Bedrov D, Borodin O, Smith GD. Molecular dynamics simulation of 1,2-dimethoxyethane/water solutions. 2. Dynamical properties. J. Phys. Chem.B. (Washington). 1998; 102: 9565 – 9570.

29. Borodin O, Smith GD, Douglas R. Force field development and MD simulations of poly(ethylene oxide)/LiBF₄ polymer electrolytes. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2003; 107: 6824 – 6837.
30. Borodin O, Smith GD. Development of quantum chemistry-based force fields for poly(ethylene oxide) with many-body polarization interactions. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2003; 107: 6801 – 6812.
31. Müller-Plathe F, van Gunsteren WF. Computer simulation of a polymer electrolyte: Lithium iodide in amorphous poly(ethylene oxide). *J. Chem. Phys. (Melville)*. 1995; 103 (11): 4745.
32. Margulis CJ, Stern HA, Berne BJ. Computer simulation of a "green chemistry" room-temperature ionic solvent. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2002; 106: 12017 – 12021.
33. Carper WR, Dölle A, Meng Z. Gas phase model of an ionic liquid: semi-empirical and ab initio bonding and molecular structure. *THEOCHEM – J. Mol. Struct. (Amsterdam)*. 2002; 585: 119 – 128.
34. de Andrade J, Böes ES, Stassen H. A force field for liquid state simulations on room temperature molten salts: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2002; 106: 3546 – 3548.
35. Mark JE, Flory PJ. The configuration of the polyoxyethylene chain. *J. Am. Chem. Soc. (Washington)*. 1965; 87: 1415.

*A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.
(Albert Einstein, 1879 – 1955)*

3. Dos Cálculos de Propriedades

Serão apresentados neste capítulo os conceitos básicos sobre as propriedades estruturais e dinâmicas utilizadas na análise das simulações MD.

3.1 Propriedades Estruturais

A estrutura de líquidos pode ser analisada pela função de distribuição de pares de partículas i - j (átomos, moléculas ou íons) do sistema, $g(r)$:¹⁻³

$$g(r) = \rho^{-2} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_i) \delta(r_j - r) \rangle = \frac{V}{N^2} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \rangle \quad (1)$$

onde V é o volume da caixa de simulação, N e r são o número e a posição das partículas, respectivamente. O símbolo δ define a função delta de Dirac.³ A função $g(r)$ contabiliza a densidade local de ocorrência de vizinhos j em torno de uma partícula i , normalizada pela densidade *bulk* do sistema. A Fig. 3.1 ilustra a estrutura de um líquido monoatômico. Pode-se representar esta probabilidade através de um gráfico de ocorrências em que a partícula i está localizada na origem (em vermelho na Fig. 3.2), onde o eixo x define a distância r entre uma dada partícula j da sua vizinha i , como mostra a Fig. 3.1. É importante lembrar que a função de distribuição radial de pares pode ser obtida de experimentos de difração de raio-X e espalhamento de nêutrons.³⁻⁵

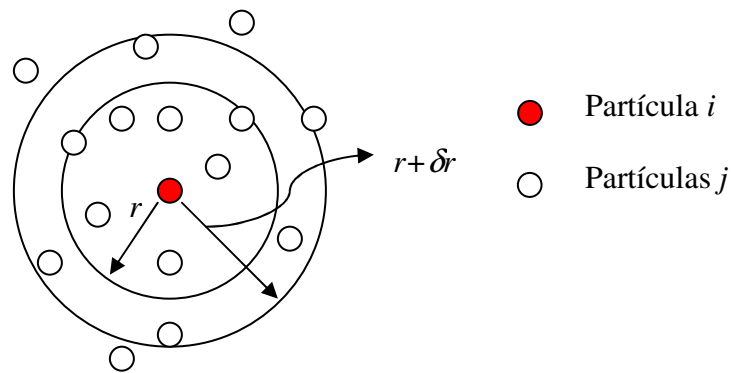


Figura 3.1 Representação de um líquido atômico em que as esferas ilustram as partículas ou átomos do sistema e os círculos as camadas. A distância r define o raio da primeira camada de vizinhos, enquanto δr é definido pela distância entre duas camadas consecutivas. A esfera no centro representa uma partícula i e todas as outras a vizinhança j .

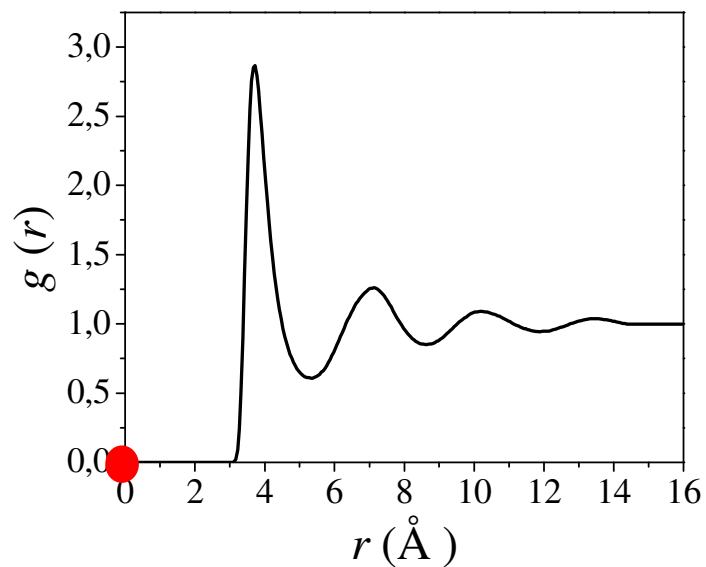


Figura 3.2 Representação da função de distribuição radial de pares, $g(r)$, para um modelo de líquido monoatômico ilustrado na Fig. 3.1. O círculo em vermelho representa uma dada partícula i na origem dos eixos. A $g(r)$ revela a distância dos vizinhos j em relação a partícula i centrada na origem.

Na Fig. 3.2 o primeiro pico revela a distância de primeiros vizinhos j em torno da partícula i , como ilustrado na Fig. 3.1. Outra ferramenta usada na caracterização estrutural e que ajuda a construir uma imagem da vizinhança local em torno de uma determinada espécie é o mapa de densidade de probabilidade.⁶ Esta análise é definida pela probabilidade de ocorrência de uma determinada espécie em torno de uma molécula de referência. Faz-se uma seleção de vizinhos em torno da molécula de referência, para a distância de primeiros vizinhos na $g(r)$, salvando suas coordenadas (x,y,z) e, desta forma, construindo um mapa de densidade ao redor de uma dada partícula i .

A função $g(r)$ expressa a correlação de densidades local de equilíbrio. A densidade local em um ponto \mathbf{r} no espaço é dada por:³

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2)$$

onde \mathbf{r}_i é o vetor posição da partícula i . Experimentalmente, obtém-se o fator de estrutura estático, $S(k)$, por espectroscopia de espalhamento de nêutrons, e a partir da sua transformada de Fourier, calcula-se a $g(r)$. Portanto, a densidade em termos do vetor de onda \mathbf{k} , é a transformada de Fourier da equação (2):³

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \quad (3)$$

e a correlação de densidades no espaço recíproco, o fator de estrutura estático, a transformada de Fourier espacial da $g(r)$:³

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle \quad (4)$$

onde \mathbf{k} define o vetor de onda no espaço recíproco. O fator de estrutura estático é importante ao facilitar a observação de correlação entre partículas numa escala espacial mais estendida ou intermediária (*intermediate range order*, IRO),^{3,7} dado por um pré-pico em vetor de onda pequeno. A função $S(k)$ parcial pode ser definida pela equação:³

$$S_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \left\langle \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} e^{ik \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle \quad (5)$$

onde α e β representam espécies diferentes.

Tratando-se de um trabalho cujo sistema é constituído por cadeias de polímero, duas propriedades são muito usadas em estudos teóricos sobre a dimensão média das cadeias. Flory,^{8,9} em seus estudos sobre a estatística de polímeros e seus estados não perturbados, define o raio de giro, $\langle s^2 \rangle^{1/2}$, e a distância cabeça-cauda, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, como propriedades estruturais para a caracterização de um sistema polimérico. Pode-se definir o raio de giro e a distância cabeça-cauda pelas seguintes relações, respectivamente:⁸⁻¹⁰

$$\langle s^2 \rangle^{1/2} = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}|^2 \right\rangle \quad (6)$$

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \left\langle |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_o|^2 \right\rangle \quad (7)$$

onde \mathbf{r}_{cm} é a coordenada do centro de massa de uma determinada cadeia, N é o número de átomos da cadeia, e \mathbf{r}_o e \mathbf{r}_n são as coordenadas do primeiro e último átomo da cadeia, respectivamente.

3.2 Propriedades Dinâmicas

O avanço da mecânica estatística de não-equilíbrio, na década de 50, com os trabalhos realizados por Green e Kubo sobre fenômenos de transporte, deu início à formulação de funções de correlação na descrição de muitos processos dependentes do tempo.¹¹ Foi visto no capítulo 2 que um microestado do sistema no espaço de fase pode ser definido pela coordenada \mathbf{r} e momentum \mathbf{p} .² Pode-se escrever, portanto, que a evolução no tempo torna-se:¹¹

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t) &= \mathbf{p}(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t) \\ \mathbf{r}(t) &= \mathbf{r}(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t) \end{aligned} \quad (8)$$

Se considerarmos que $A\{\mathbf{p}(t), \mathbf{r}(t)\}$ é função das coordenadas no espaço de fase, da equação 8 pode-se definir que:¹¹

$$A\{\mathbf{p}(t), \mathbf{r}(t)\} = A(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t) = A(t) \quad (9)$$

onde $A(t)$ define qualquer propriedade dependente do tempo para um dado sistema. Desta forma, a função de correlação no tempo clássica de $A(t)$ pode ser definida por:¹¹

$$C_A(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N A_i(t) A_i(0) \right\rangle \quad (10)$$

onde $\langle \dots \rangle$ significa a média, $A_i(t)$ o valor da propriedade A em um determinado tempo t , $A_i(0)$ o valor de A em diferentes origens de tempo. Se $A(t)$ é uma função vetorial, a equação (10) torna-se:¹¹

$$C_A(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{A}_i(t) \mathbf{A}_i(0) \right\rangle \quad (11)$$

Neste trabalho, estamos interessados em funções de correlação no tempo de propriedades como: velocidade das partículas i do sistema, orientação de vetores no espaço (função de correlação reorientacional), transições de ângulos diedros, entre outras. Por exemplo, a equação (11) em termos da velocidade de uma dada partícula i do sistema, pode ser escrita como:

$$C_v(t) = \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle \quad (12)$$

onde, neste caso, $C_v(t)$ é conhecida como função de autocorrelação (ACF) da velocidade. A partir desta função, é possível calcular o coeficiente de difusão, D , para uma dada partícula i através da relação de Green-Kubo,¹¹ onde $D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt$. No entanto, no presente trabalho, o coeficiente de difusão será obtido a partir da relação de Einstein, em que o deslocamento quadrático médio das partículas é definido por:^{3,12}

$$6tD = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (13)$$

Esta função contém o auto-termo do deslocamento de cada partícula i do sistema num dado tempo t . Os *brackets* denotam uma média no *ensemble*, que em MD significa uma média sobre todas as partículas i e origens no tempo. Outra propriedade de transporte que pode ser calculada é a condutividade, também propriedade dos deslocamentos dos íons no sistema. Contudo, esta é uma propriedade coletiva de todos os íons e, portanto, os termos cruzados devem ser contabilizados:³

$$\kappa = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^2}{6tVk_B T} \left\langle \sum_i \sum_j z_i z_j [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)][\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)] \right\rangle \quad (14)$$

onde V é o volume, k_b a constante de Boltzmann, T a temperatura, e carga do elétron, z_i a carga formal do íon i . Pode-se também, pela relação de Nernst-Einstein, estimar a condutividade do sistema através do coeficiente de difusão calculado pela equação (13):

$$k^{NE} = \frac{e^2}{k_B T} (\rho_- z_-^2 D_- + \rho_+ z_+^2 D_+) \quad (15)$$

onde ρ_- e ρ_+ são definidos como a densidade dos ânions e cátions na caixa de simulação, z_- e z_+ a carga formal destas espécies, e D_- e D_+ os coeficientes de difusão de ânions e cátions, respectivamente. A razão κ/κ_{NE} é indicativo da formação de par iônico, revelando a importância da correlação de termos cruzados na dinâmica iônica.

O estudo da relaxação estrutural dos sistemas simulados, a função de correlação no espaço e tempo, $G(r, t)$, será calculada a partir da seguinte relação:³

$$G(r, t) = \left\langle \sum_i \sum_j \delta[r + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \quad (16)$$

onde $\mathbf{r}_i(t)$ é a posição da partícula i no tempo t . O auto-termo, $G_s(r, t)$, e o termo distinto, $G_d(r, t)$, são obtidos a partir da equação (16) quando faz-se $i=j$ ou $i \neq j$, respectivamente:

$$G_s(r,t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[r + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \quad (17)$$

$$G_d(r,t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta[r + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \quad (18)$$

Enquanto a função de distribuição radial, $g(r)$, vista na Fig. 3.2, mostra a estrutura de equilíbrio do líquido, a função de espalhamento intermediária, $F(\mathbf{k},t)$, revela a relaxação da estrutura em diferentes escalas espaciais:³

$$F(\mathbf{k},t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp\{-i\mathbf{k}[\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0)]\} \right\rangle \quad (19)$$

A função $F(\mathbf{k},t)$ é a transformada de Fourier espacial da função de van Hove, $G(r,t)$, que dá a correlação simultânea espaço-temporal. Na extensão espacial onde há uma ordem na estrutura, *i.e.*, para k correspondente ao pico principal em $S(k)$, $F(\mathbf{k},t)$ decai mais lentamente, ou seja, uma relaxação mais lenta da estrutura nesta dimensão espacial. Em simulações MD, o cálculo de funções de correlação coletivas como $F(\mathbf{k},t)$ demanda longo tempo de computação, sendo necessária uma amostragem estatística maior do que propriedades de partículas individuais (*single-particle*) como, por exemplo, o coeficiente de difusão.

3.2 Referências Bibliográficas

1. Sadus RJ. *Molecular Simulations of Fluids: Theory, Algorithms, and Object-orientation*. London: Elsevier; 1999.
2. Allen MP, Tildesley DJ. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford Press; 1987.
3. Hansen JP, McDonald IR. *Theory of Simple Liquids*. London: Academic Press; 1990.
4. Elliott SR. *Physics of Amorphous Materials*. 2^a ed. New York: Longman Scientific and Technical; 1952.
5. March NH, Tosi MP. *Atomic Dynamics in Liquids*. New York: Dover publications; 1976.
6. Urahata SM, Ribeiro MCC. Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 2004; 120: 1855.
7. Ribeiro MCC. *Espectroscopia Raman e Dinâmica Molecular de Líquidos [Tese de Livre Docência]*. São Paulo: Departamento de Química Fundamental da Universidade de São Paulo, 2002.
8. Flory PJ. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York: Interscience; 1969.
9. Mark JE, Flory PJ. The configuration of the polyoxyethylene chain. *J. Am. Chem. Soc.* 1965; 87: 1415.
10. Costa LT, Ribeiro MCC. Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. I. Structural properties. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 2006; 124: 184902.
11. McQuarrie DA. *Statistical Mechanics*. California: University Science Book; 2000.

*A teoria é assassinada mais cedo
ou mais tarde pela experiência.
(Albert Einstein, 1879 - 1955)*

4. Das Propriedades Experimentais

Os resultados que serão discutidos neste capítulo fazem parte de uma colaboração de sucesso com o Grupo de Polímeros da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Em verdade, para situar o leitor, os resultados experimentais foram obtidos após o trabalho de simulação MD¹ sobre a estrutura dos eletrólitos poliméricos baseados em líquidos iônicos, derivados do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio (capítulo 5). Este trabalho nos motivou a realizar os ensaios experimentais, com o objetivo de caracterizar um sistema mais próximo do modelo simulado. No presente capítulo, serão apresentados os resultados obtidos por Termogravimetria (TG) e Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC), Difração de raio-X (XRD) e Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS).

4.1 Introdução

Eletrólitos poliméricos sólidos (EPS) têm despertado interesse no que se refere ao desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos, como baterias de íon lítio, célula combustível, capacitores, e algumas recentes aplicações, como dispositivos biocompatíveis.²⁻⁸ Técnicas experimentais⁹⁻¹⁰ e computacionais¹¹⁻¹² têm desempenhado importante papel na compreensão da estrutura microscópica e dinâmica de eletrólitos poliméricos. Entre outros polímeros, polioxietileno (POE) é um dos mais investigados, devido a sua habilidade em coordenar espécies iônicas e sua flexibilidade local, permitindo maior mobilidade dos íons na matriz polimérica. Portanto, POE tem sido usado em diversos materiais contendo sais inorgânicos simples tais como LiI, LiPF₆, LiBF₄, etc., ou sais orgânicos mais complexos, por exemplo, LiN(SO₂CF₃)₂,

LiCF_3SO_3 , entre outros. Por outro lado, novas perspectivas em dispositivos eletroquímicos, como alta condutividade, têm sido permitidas com sais fundidos a temperatura ambiente, os chamados líquidos iônicos, que vêm sendo incorporados na matriz polimérica.¹³⁻²²

Condutividades de EPS contendo íons lítio encontram-se na faixa de $10^{-6} - 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, valores considerados baixos em termos operacionais. Polímeros usados nestes materiais incluem poli (acrilonitrila), poli (vinil pirrolidona) e poli (oxietileno), todos com baixa constante dielétrica. Recentemente, a busca por sistemas com maior constante dielétrica, tendo objetivo de promover maior dissociação iônica, têm sido realizada.^{14,15}

Estudos realizados por Ohno *et al.*^{14,15,17} mostram a possibilidade de polimerização dos sais fundidos e, conseqüentemente, a formação de filmes poliméricos de alta condutividade (ca. $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Recente estratégia na preparação de eletrólito polimérico, conhecida como polímero em sal, foi apresentada separadamente por Noda e Watanabe,¹⁹ Angell *et al.*,²³ e Watanabe e Mizumura.²⁴ Nestes trabalhos, pequena quantidade de polímero é adicionada ao líquido iônico (LI) com o objetivo de conciliar alta condutividade e propriedades plásticas.²⁴ Líquidos iônicos baseados no cátion pirrolidínio e no ânion triflato foram adicionados ao POE no intuito de produzir eletrólito polimérico com condutividades de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 40°C .²⁵ POE, poli (acrilonitrila) (PAN) e poli (vinil álcool) (PVA) misturados com líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio têm sido sintetizados, com condutividade de $15 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 25°C .²² Aumento na condutividade foi obtido no preparo de géis polímero-LI com propileno carbonato incorporado.²¹ Filmes transparentes de poli(acrilonitrila-*co*-butadieno) com líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio apresentaram condutividade maior que $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a 30°C , quando adicionados sais de íon lítio.²⁶

4.2 Parte experimental

Eletrólitos poliméricos foram preparados com poli(etileno glicol) dimetiléter (PEGdME) ($M_n=1000 \text{ g.mol}^{-1}$, como descrito pelo fornecedor), e $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ (LI), ambos adquiridos pela Aldrich.

PEGdME foi aquecido acima do ponto de fusão, sob atmosfera de nitrogênio, adicionando quantidades determinadas de LI sob constante agitação. Cada amostra e/ou solução resultante foi transferida para uma placa de *petri* e colocada em uma estufa a 60°C , sendo mantida sob vácuo por 24 horas. Após este procedimento, a estufa foi desligada até atingir a temperatura ambiente, sendo a amostra transferida para um dessecador antes das análises. Seis amostras foram preparadas com concentrações distintas de LI (Tabela 4.1), nomeadas de acordo com a fração mássica de LI ou pela razão entre o número de átomos de oxigênio no POE por cátion no LI ($n[\text{O}/\text{LI}]$). Detalhes sobre o procedimento em cada uma das análises estão descritos na seção §2.1.5. A Fig. 4.1 ilustra o procedimento experimental.

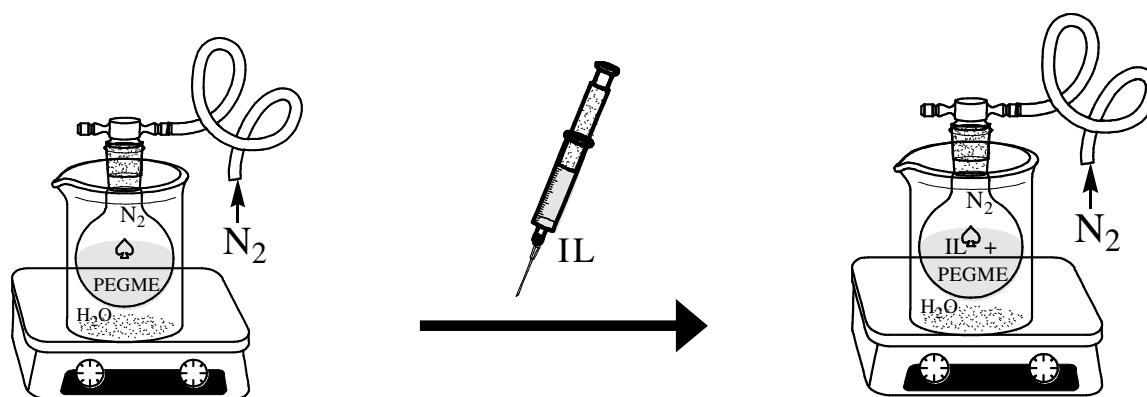


Figura 4.1 Representação do procedimento experimental no preparo das amostras. O líquido iônico (IL nesta figura) é adicionado, sob atmosfera de N₂, ao PEGdME fundido.

Tabela 4.1 Amostras preparadas neste trabalho.

| Amostras | Amostras (nomenclatura similar) | LI (wt%) | $n[\text{O}/\text{LI}]$ |
|----------|---|-----------|-------------------------|
| EP6 | (PEGdME) ₉₄ -[bmim]PF ₆ | 6,4 | 94 |
| EP12 | (PEGdME) ₄₈ -[bmim]PF ₆ | 12,1 | 48 |
| EP21 | (PEGdME) ₂₄ -[bmim]PF ₆ | 21,5 | 24 |
| EP29 | (PEGdME) ₁₆ -[bmim]PF ₆ | 29,1 | 16 |
| EP35 | (PEGdME) ₁₂ -[bmim]PF ₆ | 35,4 | 12 |

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Termogravimetria (TG) e calorimetria por varredura diferencial (DSC)

Líquidos iônicos são conhecidos pela ampla faixa de estabilidade térmica no estado líquido.¹³ Para estudar o comportamento térmico do LI [bmim]PF₆ e do POE, bem como das amostras obtidas, análises por TG foram realizadas. A Fig. 4.2 mostra a curva TG dos componentes puros e das amostras em dois pontos de concentração, 6,4 e 21,5 em wt% de LI.

A decomposição do [bmim]PF₆ inicia-se a temperatura relativamente alta ($T_{onset}=380^{\circ}\text{C}$, em ar), indicando alta estabilidade térmica (Fig. 4.2). A degradação ocorre em duas etapas, a primeira mais rápida em que 94% de perda de massa é observada. Uma segunda provavelmente relacionada à degradação de produtos da primeira etapa. Na temperatura de 1000°C foi observado um resíduo que pode estar associado à presença de contaminantes inorgânicos provenientes da síntese do LI.

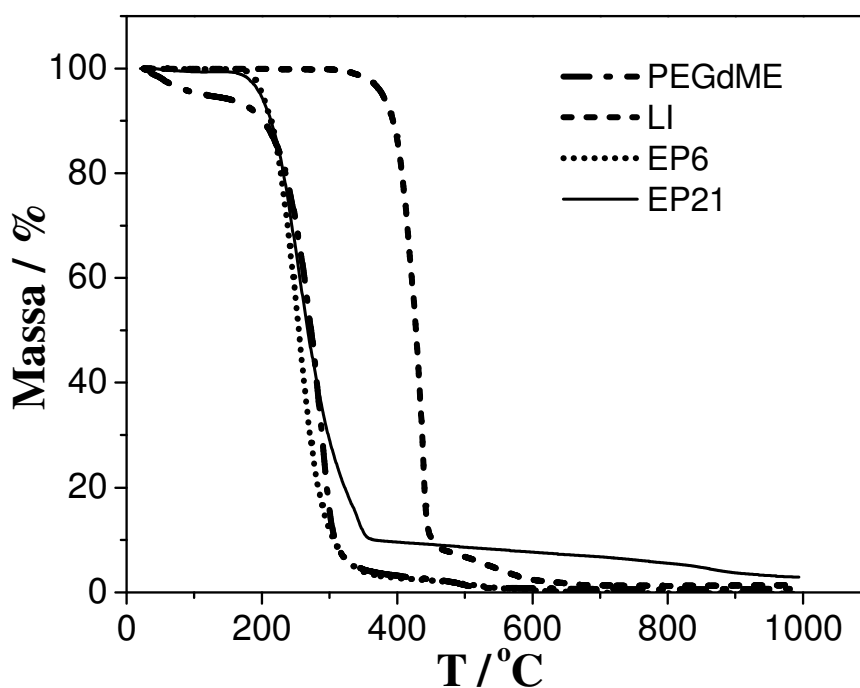


Figura 4.2 Curvas TG do LI, poli (etileno glicol) dimetiléter (PEGdME) e das amostras EP6 e EP21.

A estabilidade térmica de líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio têm sido estudada por TG.²⁷⁻²⁹ Ngo *et al.*²⁸ estudaram propriedades térmicas de alguns sais de imidazólio empregando DSC e TGA/SDTA. Nos experimentos de TGA/SDTA os autores usaram recipientes (cadinhos) de alumina ou alumínio, sob atmosfera de N₂ ou ar, a 20°C/min. Eles verificaram que a decomposição térmica dos líquidos iônicos estava fortemente relacionada à estrutura dos sais (cátion e ânion). No caso dos sais derivados do ânion hexafluorofosfato (PF₆⁻), foi constatada dependência da composição do cadinho. Diferenças de 100°C entre as temperaturas de decomposição nos cadinhos de alumina e alumínio foram observadas. Baseado em dados da literatura^{13,30} pode-se observar que a estabilidade térmica depende: do tamanho da cadeia alquílica, sendo menor em líquidos iônicos com cadeias longas, e do número de substituintes no anel imidazólio, sendo maior a estabilidade térmica em sais contendo cátions com maior número de substituintes. O valor da temperatura de decomposição térmica (T_{onset}) para o [bmim]PF₆ concorda com resultados obtidos por Ngo *et al.*²⁸ T_{onset} característica dos eletrólitos poliméricos

foi de aproximadamente 216°C em ar. A decomposição também ocorre em duas etapas, sendo a segunda mais pronunciada com aumento de LI. Outra informação importante no estudo da TG foi ausência de umidade nos eletrólitos poliméricos.

A Fig. 4.3 mostra as curvas de DSC para o PEGdME puro, LI puro, e alguns eletrólitos poliméricos. As curvas apresentadas na Fig. 4.3 correspondem à segunda etapa de aquecimento (*scanning run*), das quais foram obtidas as propriedades térmicas mostradas na tabela 4.2.

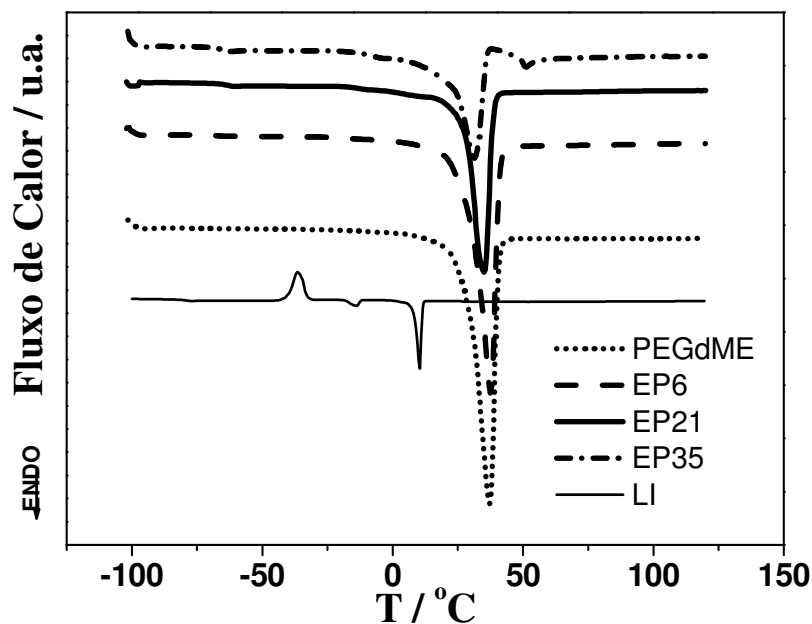


Figura 4.3 Curvas DSC para PEGdME puro, LI puro e alguns eletrólitos poliméricos.

No caso do LI puro, nenhum pico endotérmico ou exotérmico foi observado a 10°C/min. Noda e Watanabe¹⁹ mostraram resultados com baixas taxas de variação da temperatura para a obtenção de pontos de cristalização dos sistemas tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio [emim]BF₄ e tetrafluorborato de 1-butilpirrolidínio [bPyr]BF₄. Portanto, o mesmo procedimento foi usado com [bmim]PF₆. Varredura com taxa de 3°C/min, para esta amostra, foi realizada na determinação dos dados de cristalização e fusão, mostrados na tabela 4.2. Na seqüência, análise

por DSC modulada para cada uma das amostras foi obtida com o objetivo de encontrar a temperatura de transição vítrea, T_g , como mostram as Fig. 4.4 e tabela 4.2.

Tabela 4.2 Propriedades térmicas (a partir das curvas por DSC) do PEGdME puro, LI puro e amostras de eletrólitos poliméricos.

| Amostras | Transição Vítrea (T_g)(midpoint) / °C | Ponto de Fusão Principal (T_m) (peak) / °C | Calor de Fusão (ΔH_m) / (J/g)* | Grau de Cristalinidade (X_c) / % |
|----------|---|--|--|--------------------------------------|
| LI | -80 | 10 | 34 | -- |
| PEGME | -82 | 37 | 147 | 78 |
| EP 6 | -68 | 37 | 153 | 81 |
| EP 12 | -65 | 37 | 156 | 83 |
| EP 21 | -65 | 35 | 133 | 70 |
| EP 29 | -66 | 34 | 141 | 75 |
| EP 35 | -66 | 31 | 142 | 76 |

*corrigido para a concentração de PEGdME.

A temperatura de cristalização do LI puro sob aquecimento (-37°C) é significativamente menor que a temperatura de fusão (10°C), como descrito para outros sistemas.^{17,19,27,29,30,31} O líquido iônico puro [bmim]PF₆ apresenta um evento de transição vítrea em torno de -80°C (Fig. 4.4), e um pico principal de fusão a 10°C (Fig. 4.3). O valor de T_m é o mesmo encontrado na literatura.^{30,32} O LI [bmim]PF₆, sintetizado pelo grupo de Dupont *et al.*,^{30,34} apresentou T_g -61°C . No presente trabalho, a T_g obtida por DSC convencional e modulada concorda com resultados realizados por Kabo *et al.*,³² (-82°C), os quais fizeram uso de um calorímetro adiabático.

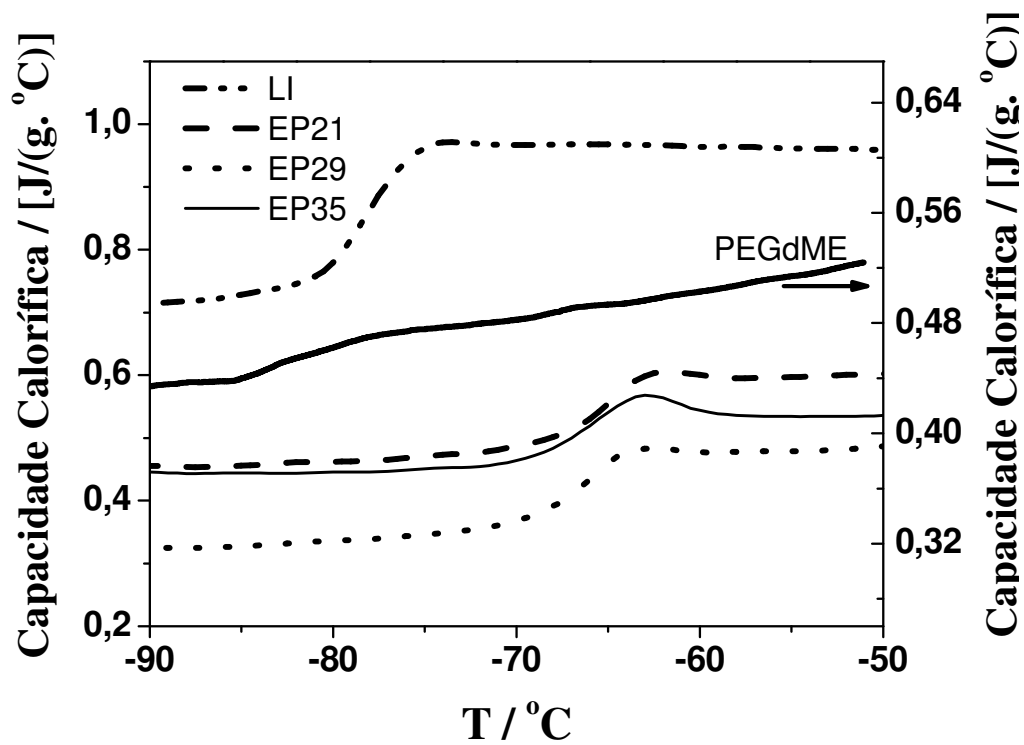


Figura 4.4 Curvas obtidas por DSC modulada, mostrando a T_g para PEGdME puro, LI puro e alguns eletrólitos poliméricos.

Valores de T_m dos eletrólitos poliméricos na tabela 4.2 mostram uma pequena diminuição de 6°C em relação à T_m do PEGdME. Observa-se uma diminuição no grau de cristalinidade com adição de LI, e um efeito pronunciado nos valores de T_g dos eletrólitos poliméricos, se comparado ao LI puro e ao PEGdME puro. Este último resultado evidencia a miscibilidade entre as espécies pelo único evento de T_g nos eletrólitos poliméricos, além da perda de mobilidade na fase amorfa. Será mostrado adiante, no capítulo 5, que resultados teóricos sugerem a forte coordenação polímero-cátion. Sendo assim, resultados por DSC confirmam a predição da perda de mobilidade, ocasionando uma diminuição entrópica e, conseqüentemente, aumento da T_g do sistema.

Após concentração de 6 % em massa (EP6), de [bmim]PF₆ em PEGdME (tabela 4.2), observa-se um aumento na T_g e conseqüente diminuição em X_c . Este resultado revela que nenhum sítio extra de coordenação foi criado nas amostras de maior concentração em LI, sendo indicativo

da formação de agregados íon-íon até atingir uma possível saturação e precipitação de LI. A separação de fase, cristalina (polímero puro)/amorfa (eletrólito polimérico), deixa de existir após a temperatura de fusão ($T_m \sim 37^\circ\text{C}$), e o LI é disperso no polímero.

4.3.2 Difração de raio-X

A técnica de difração de raio-X permite a caracterização estrutural de um sistema e, no caso de tratar-se de material cuja composição seja polímero-sal, possibilita a identificação de interações entre as espécies. Sekhon *et al.*³⁴ afirmam que caso ocorram interações polímero-sal na fase cristalina, picos distintos no difratograma do eletrólito polimérico surgirão, quando comparado ao do polímero puro. Se nenhum pico diferente ou mudança significativa são detectados, pode-se concluir que a interação polímero-sal ocorre na fase amorfa.

A Fig. 4.5 mostra o difratograma de raio-X do PEGdME puro e de alguns eletrólitos poliméricos. Picos de difração de raio-X bem definidos entre $15 - 30^\circ$ (2θ) são característicos da fase cristalina do POE.³¹ Além disso, a presença do grupo CH_3 terminal não contribui para qualquer tipo de mudança no padrão de difração do polímero. Pode-se observar através dos picos na Fig. 4.5 que o padrão de difração do PEGdME é mantido mesmo após a formação dos eletrólitos poliméricos. Como podemos observar, o gráfico não mostra nenhum novo pico de difração no difratograma de raio-X dos eletrólitos poliméricos. No caso dos preparados com POE e triflato de 2-3-dimetil-1-octilimidazólio, Singh e Sekhon¹⁸ afirmam que os novos picos observados no difratograma do material são do POE na fase cristalina. Portanto, os resultados da Fig. 4.5 mostram que há uma interação polímero-sal cuja coordenação ocorre predominantemente na fase amorfa, sendo concordante com previsões teóricas quanto às interações entre POE-LI.¹

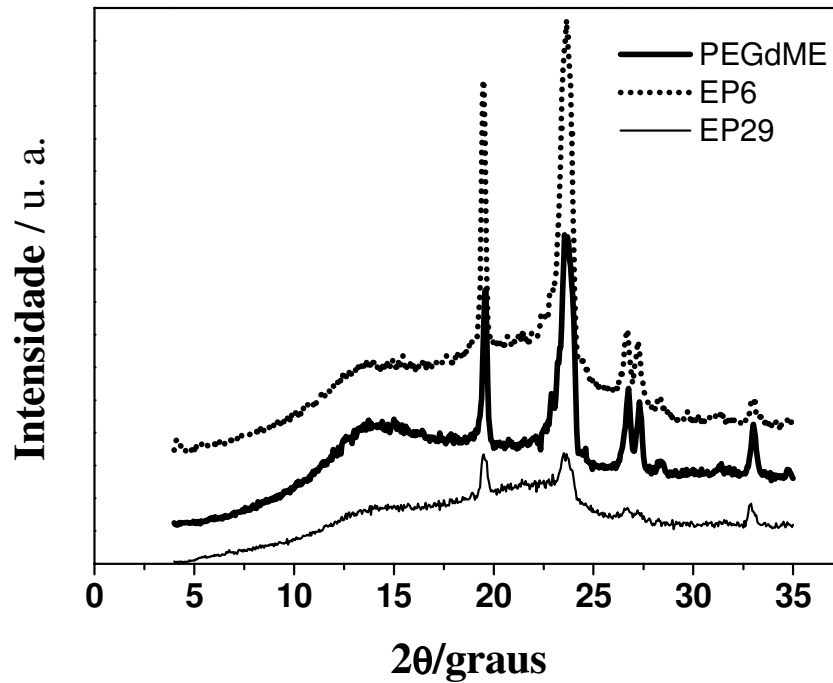


Figura 4.5 Difratomogramas de raio-X para PEGdME puro e os eletrólitos poliméricos EP6 e EP29 a temperatura ambiente.

4.3.3 Espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS)

A partir da equação (3), na seção §2.1.5, condutividades do LI e dos eletrólitos poliméricos foram calculadas e os resultados estão mostrados em um gráfico tipo Arrhenius, Fig. 4.6.

Bonhôte e colaboradores²⁷ sintetizaram e caracterizaram alguns líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio. De acordo com estes autores, a condutividade pode ser relacionada, com certo grau de aproximação, com a viscosidade, massa molar, densidade, e ao raio das espécies iônicas. A viscosidade desempenha papel principal sobre a condutividade, porém o tamanho das espécies iônicas não pode ser desprezado. No caso de líquidos iônicos derivados do cátion [bmim]⁺ e de diferentes ânions como trifluoroacetato (TA⁻), heptafluorobutanoato (HB⁻), triflato (TfO⁻), bis(trifil)amida (Tf₂N⁻), e nonaflato (NfO⁻), as condutividades estão relacionadas com

viscosidade relativa a 20°C. A condutividade específica segue a tendência: $(\text{NfO}^-) < (\text{HB}^-) < (\text{TA}^-) < (\text{TfO}^-) < (\text{Tf}_2\text{N}^-)$, enquanto a viscosidade dinâmica $(\text{NfO}^-) > (\text{HB}^-) > (\text{TfO}^-) > (\text{TA}^-) < (\text{Tf}_2\text{N}^-)$.²⁷ De acordo com a contribuição do cátion, a cadeia carbônica substituinte aumenta a viscosidade e diminui a condutividade, por exemplo, a condutividade específica a 20°C segue a tendência: $[\text{emim}]\text{HB} > [\text{bmim}]\text{HB}$ e $[\text{emim}]\text{Tf}_2\text{N} > [\text{bmim}]\text{Tf}_2\text{N}$.²⁷

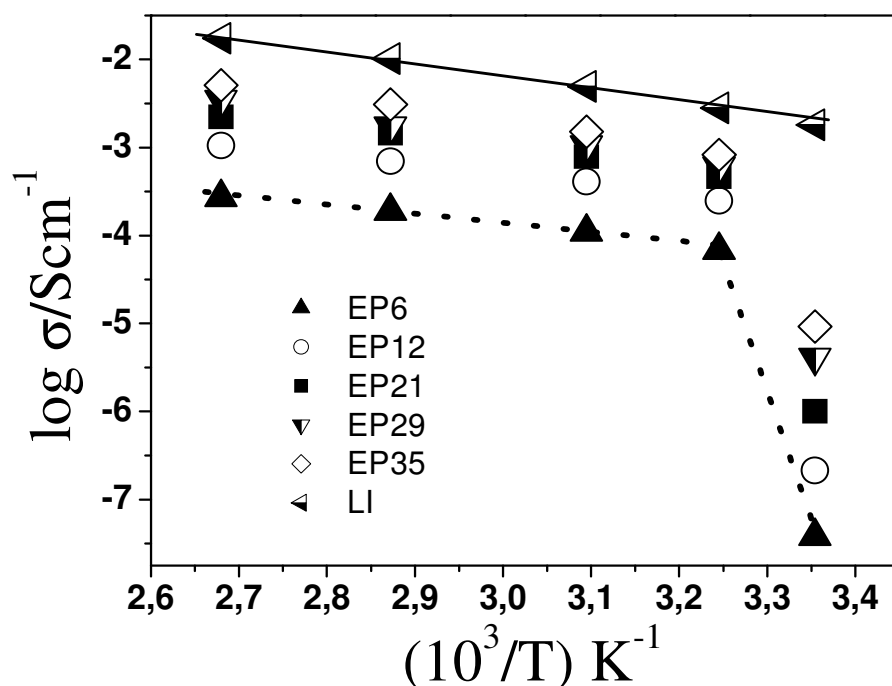


Figura 4.6 Gráfico de Arrhenius de condutividade para LI puro e eletrólitos poliméricos PEGdME-[bmim]PF₆. As linhas são apenas guias aos olhos.

Observa-se na Fig. 4.6 que a condutividade do LI puro aumenta com a temperatura, devido à diminuição na viscosidade e maior mobilidade iônica, atingindo cerca de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 75°C, tabela 4.3. Além disso, a Fig. 4.6 revela um comportamento tipo Arrhenius em toda faixa de temperatura para o LI puro. Este resultado é concordante com investigações anteriores.^{20,30} Fuller *et al.*²⁰ mostram que líquidos iônicos derivados do cátion $[\text{bmim}]^+$ desviam deste comportamento em temperatura baixa, especialmente próximas da T_m .

Condutividade dos eletrólitos poliméricos aumenta com a concentração de LI e temperatura, em concordância com resultados anteriores de outros sistemas polímero-LI.^{16,18,21} Este resultado está relacionado ao aumento dos transportadores de carga e maior mobilidade. Lewandowski e Swiderska²² prepararam uma série de filmes condutores iônicos de eletrólitos poliméricos baseados em alguns polímeros e líquidos iônicos. Eles verificaram um aumento na condutividade, de $8 \cdot 10^{-6}$ a $3 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ a 25°C, com concentrações de LI variando entre 35,5 a 74,6%, para eletrólitos poliméricos baseados em POE e bis(trifluorometano sulfonil)amida de 1-butil-1-metil-pirrolidínio, [bmpim]TFSI. O valor de σ para o sistema POE-[bmpim]TFSI com 35,5 wt% de LI está bem próximo da condutividade obtida para o sistema EP35 em nosso trabalho. Para todas as concentrações de eletrólito polimérico, a condutividade é menor que para o LI puro, em toda a faixa de temperatura. Este resultado é confirmado por outros autores^{16,18,19,21} em diferentes sistemas contendo LI, e pode ser explicado pelo maior tempo de relaxação da estrutura e diminuição na mobilidade dos íons que se coordenam com a cadeia polimérica. Esta discussão será abordada mais à frente, no capítulo 6.

Tabela 4.3 Condutividade do [bmim]PF₆ puro e eletrólitos poliméricos baseados em PEGdME-[bmim]PF₆.

| Amostras | Condutividades / S.cm ⁻¹ (25 < T < 100°C) |
|----------|---|
| LI | $1,8 \times 10^{-3}$ a $1,7 \times 10^{-2}$ |
| EP 6 | $3,8 \times 10^{-8}$ a $2,7 \times 10^{-4}$ |
| EP 12 | $2,1 \times 10^{-7}$ a $1,1 \times 10^{-3}$ |
| EP 21 | $1,0 \times 10^{-6}$ a $2,2 \times 10^{-3}$ |
| EP 29 | $4,1 \times 10^{-6}$ a $3,5 \times 10^{-3}$ |
| EP 35 | $9,2 \times 10^{-6}$ a $5,1 \times 10^{-3}$ |

A Fig. 4.6 revela uma brusca mudança nos valores de condutividade dos eletrólitos poliméricos acima da T_m (de duas a três ordens de magnitude). O mesmo comportamento é visto em outros sistemas contendo POE e LI.¹⁶ Após a fusão, a curva $\sigma(T)$ mostra um padrão típico de

Arrhenius. Resultado similar é encontrado em eletrólitos poliméricos preparados com diferentes líquidos iônicos, como em hexafluorpropileno de fluoropolivinilideno, PVdF(HFP), em uma faixa de temperatura de 22°C a 100°C.²⁰ Outros trabalhos na literatura descrevem um comportamento não linear no gráfico de Arrhenius para eletrólitos poliméricos baseados em POE, devido à contribuição do movimento dos segmentos da matriz polimérica no mecanismo de condutividade, diferente do resultado mostrado na Fig. 4.6, na faixa de temperatura investigada.

Algumas considerações sobre os resultados de condutividade obtidos para o EP baseado em PEGdME-[bmim]PF₆, em diferentes concentrações de LI, devem ser realizadas, especialmente devido ao comportamento térmico das amostras, revelado pela DSC. Observa-se nitidamente que, na temperatura ambiente, valores baixos de condutividade são obtidos, justamente quando uma quantidade significativa de POE encontra-se na fase cristalina e ocorre formação de agregados entre os íons. Após a fusão do POE, os íons se dispersam mais e interagem com a matriz polimérica. Isto produz um sistema mais homogêneo e aumento significativo da condutividade (Fig. 4.5 e tabela 4.3).

4.3 Conclusões

Diferentes técnicas confirmam que há interação entre PEGdME e o LI hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, [bmim]PF₆, ou seja, que o LI é dissolvido na matriz polimérica. As análises por TG e DSC constataram a estabilidade térmica do LI e valores de T_g obtidos foram concordantes com outros estudos na literatura. A previsão teórica da coordenação entre polímero e cátion na fase amorfa foi confirmada pelos resultados de DSC e XRD. A principal contribuição deste trabalho foi completa coerência entre os resultados experimentais descritos e estudos por simulação computacional,¹ anteriormente realizados, com um protótipo de eletrólito polimérico baseado em POE e o mesmo LI.

4.4 Referências Bibliográficas

1. Costa LT, Ribeiro MCC. Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. I. Structural properties. *J. Chem. Phys.* (Melville). 2006; 124: 184902.
2. Tarascon J.-M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*. (London). 2001; 414: 359 – 367.
3. Bruce PG. Energy materials. *Solid State Sciences*. (Amsterdam). 2005; 12: 1456 – 1463.
4. Lewandowski A, Swiderska A. Electrochemical capacitors with polymer electrolytes based on ionic liquids. *Solid State Ionics*. (Amsterdam). 2003; 161: 243 – 249.
5. Shin JH, W. Henderson A, Tizzani C, Passerini S. *et al.* Characterization of solvent-free polymer electrolytes consisting of ternary PEO-LiTFSI-PYR14 TFSI. *J. Electrochem. Soc.* (Pennington). 2006; 153: A1649 – A1654.
6. Furtado CA, Souza PP, Silva GG. *et al.* Electrochemical behavior of polyurethane ether electrolytes/carbon black composites and application to double layer capacitor. *Electrochim. Acta*. (Oxford). 2001; 46: 1629 – 1634.
7. Whittingham MS, Savinell RF, Zawodzinski T. Special issue on batteries and fuel cells. *Chem. Rev.* (Washington). 2004; 104: 10.
8. Mowery KA, Schoenfish MH, Baliga N. *et al.* More biocompatible electrochemical sensors using nitric oxide release polymers. *Electroanalysis*. (Weinheim). 1999; 11: 681 – 686.
9. Bloise AC, Tambelli CC, Franco RWA. *et al.* Nuclear magnetic resonance study of PEO-based composite polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*. (Oxford). 2001; 46: 1571.
10. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.* (Washington). 2004; 104: 4303 – 4417.
11. Müller-Plathe F, Liu H, van Gunsteren WF. Conceptual Hierarchies in Polymer Electrolyte Simulations: From Quantum Chemistry to Molecular Dynamics. *Comput. Polym. Sci.* (Oxon). 1995; 5: 89 – 98.
12. van Zon A, Mos B, Verkerk P, de Leeuw SW. On the dynamics of PEO-NaI polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*. (Oxford). 2001; 46: 1717 – 1721.
13. Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. *Chem. Rev.* (Washington). 1999; 99: 2071.

14. Ohno H. Molten salt type polymer electrolytes. *Electrochim. Acta.* (Oxford). 2001; 46: 1407.
15. Nakajima H, Ohno H. Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives. *Polymer.* (Oxford). 2005; 46: 11499 – 11504.
16. Singh B, Sekhon SS. Ion conducting behaviour of polymer electrolytes containing ionic liquids. *Chem. Phys. Lett.* (Amsterdam). 2005; 414: 34 – 39.
17. Ogihara W, Washiro S, Nakajima H, Ohno H. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids. *Electrochim. Acta.* (Oxford). 2006; 51: 2614 – 2619.
18. Singh B, Sekhon SS. Polymer electrolytes based on room temperature ionic liquid: 2,3-dimethyl-1-octylimidazolium triflate. *J. Phys. Chem. B.* (Washington). 2005; 109: 16539 – 16543.
19. Noda A, Watanabe M. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts. *Electrochim. Acta.* (Oxford). 2000; 45: 1265 – 1270.
20. Fuller J, Breda AC, Carlin RT. Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.* (Washington). 1998; 459: 29 – 34.
21. Kim KS, Park SY, Yeon SH, Lee H. N-Butyl-N-methylmorpholinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide–PVdF(HFP) gel electrolytes. *Electrochim. Acta.* (Oxford). 2005; 50: 5673 – 5678.
22. Lewandowski A, Swiderska A. New composite solid electrolytes based on a polymer and ionic liquids. *Solid State Ionics.* (Amsterdam). 2004; 169: 21.
23. Angell CA, Xu K, Zhang SS, Videa M. Variations on the salt-polymer electrolyte theme for flexible solid electrolytes. *Solid State Ionics.* (Amsterdam). 1996; 86-8: 17 – 28.
24. Watanabe M, Mizumura T. Conductivity study on ionic liquid/polymer complexes. *Solid State Ionics.* (Amsterdam). 1996; 86-8: 353.
25. Shin JH, W. Henderson A, Passerini S. PEO-based polymer electrolytes with ionic liquids and their use in lithium metal-polymer electrolyte batteries. *J. Electrochem. Soc.* (Pennington). 2005; 152: A978 – A983.
26. Marwanta E, Mizumo T, Nakamura N, Ohno H. Improved ionic conductivity of nitrile rubber/ionic liquid composites. *Polymer.* (Oxford). 2005; 46: 3795 – 3800.

27. Bonhôte P, Dias A-P, Papageorgiou N. *et al.* Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.* (Washington). 1996; 35: 1168 – 1178.
28. Ngo HL, Lecompte K, Hargens L, McEwen AB. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica. Acta.* (Oxford). 2000; 357: 97 – 102.
29. Kosmulski M, Gustafsson J, Rosenholm JB. *Thermochimica. Acta.* (Oxford). 2004; 412: 47 – 53.
30. Dupont J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* (São Paulo). 2004; 15: 341 – 350.
31. Balducci A, Soavi F, Mastragostino M. The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors. *Appl. Phys.* (New York). 2006; A82: 627 – 632.
32. Kabo GJ, Blokhin AV, Paulechka YU. *et al.* Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the condensed state. *J. Chem. Eng. Data.* (Washington). 2004; 49: 453 – 461.
33. Suarez PAZ, Dullius JEL, Einloft S, Souza RF, Dupont J. The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. *Polyhedron.* (Oxford). 1996; 15: 1217 – 1219.
34. Sekhon SS, Singh G, Agnihotry SA, Chandra S. Solid polymer electrolytes based on polyethylene oxide-silver thiocyanate. *Solid State Ionics.* (Amsterdam). 1995; 80: 37 – 44.

*O pessimista queixa-se do vento,
o otimista espera que ele mude
e o realista ajusta as velas.*

(William George Ward, 1793 - 1879)

5. Das Propriedades Estruturais

Neste capítulo serão discutidos os resultados das propriedades estruturais calculadas a partir das simulações MD.

5.1 Introdução

Simulação por Dinâmica Molecular (MD) tem sido usada no estudo da estrutura de polímeros fundidos¹⁻² e eletrólitos poliméricos³⁻⁹ com grande sucesso. Muitos são os trabalhos envolvendo polioxietileno (POE) cristalino¹⁰ e fundido, bem como outros polímeros de interesse.¹¹ Eletrólitos poliméricos baseados em POE têm sido estudados por simulação MD com sais inorgânicos simples, por exemplo, LiI, LiPF₆, LiBF₄, etc., ou sais orgânicos complexos, por exemplo, trifluormetanosulfonato de lítio (LiCF₃SO₃), triflato de lítio. A nível estrutural, por décadas, POE tem servido de modelo de estudo para os eletrólitos poliméricos devido sua habilidade em coordenar cátions pelo oxigênio éter da cadeia. Em particular, simulações MD têm desempenhado importante papel na elucidação de modelos de coordenação dos íons Li⁺ em eletrólitos poliméricos baseados em POE.¹² O uso combinado de técnicas espectroscópicas tem possibilitado o entendimento da estrutura microscópica destes materiais. Em adição, a simulação computacional tornou-se uma ferramenta de grande potencial no auxílio dos estudos experimentais¹³ e também na predição de propriedades estruturais e dinâmicas.¹⁴⁻¹⁵

Por outro lado, a estrutura de líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio tem sido estudada tanto por técnicas espectroscópicas¹⁶ quanto por simulação computacional.¹⁷ No Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), simulações MD de sais simples,¹⁸ como haletos alcalinos, e sistemas um pouco mais complexos, como líquidos iônicos,¹⁹⁻²⁰ têm sido realizados. Estas experiências do grupo estão unidas neste trabalho, em que líquidos iônicos são incorporados em eletrólitos poliméricos. Estudos mostram que esta adição aumenta a condutividade iônica em relação aos eletrólitos poliméricos de sais inorgânicos. De fato, nos últimos anos, líquidos iônicos têm despertado grande interesse como eletrólitos em baterias,²¹⁻²³ dada sua alta condutividade. Recentemente foram reportados espectros de espalhamento de nêutrons¹⁶ de líquidos iônicos contendo cátions imidazólio, a partir dos quais a estrutura de equilíbrio do líquido foi revelada. Eletrólitos poliméricos baseados em líquidos iônicos têm sido sintetizados com o objetivo de explorar a larga faixa de estabilidade térmica dos mesmos, bem como sua condutividade iônica e estabilidade eletroquímica.²¹ Condutividade de 15 mS.cm^{-1} à temperatura ambiente e janela eletroquímica de *ca.* 3 V são algumas das características importantes dos eletrólitos poliméricos baseados em líquidos iônicos.²³ Recentes estudos²⁴ por espalhamento de nêutrons de POE diluído em [1-butil-3metilimidazólio]BF₄, [bmim]BF₄, indicam a ocorrência de uma estrutura enovelada das cadeias de POE

Neste capítulo serão apresentados os resultados das simulações MD quanto à estrutura dos eletrólitos poliméricos baseados em POE e líquidos iônicos derivados dos cátions 1-3-dimetilimidazólio, [dmim]⁺, e 1-butil-3-metilimidazólio, [bmim]⁺ (veja Fig. 5.1) com o ânion hexafluorofosfato. A estrutura de equilíbrio destes sistemas foi investigada tanto no espaço real pela função de distribuição radial, $g(r)$, e no espaço recíproco pelo fator de estrutura estático, $S(k)$. Estudo das dimensões da cadeia segundo a estatística de Flory^{25,26} sobre polímeros também será apresentado, além da análise populacional dos ângulos diedros da cadeia e ambiente local dos sistemas estudados.

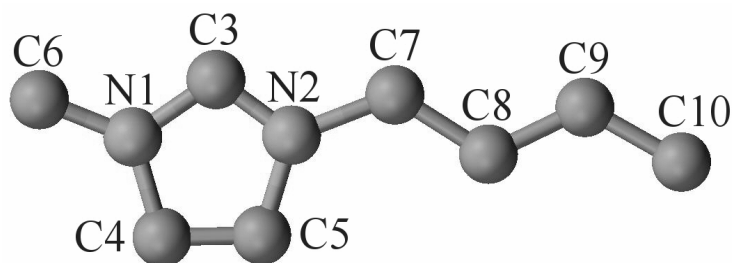


Figura 5.1 Estrutura esquemática do cátion 1-butil-3-metilimidazólio com átomos numerados. Modelo de átomos unidos foi usado, em que átomos de hidrogênio não são explícitos.

5.2 Objetivos

O objetivo deste capítulo é apresentar as propriedades estruturais num contexto de correlação com a estrutura caracterizada no capítulo anterior, procurando desta forma reunir informações que conectem teoria e experimento dos sistemas estudados neste trabalho, bem como sua comparação com outros eletrólitos poliméricos derivados de sais de íons Li^+ .

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Equilíbrio da energia

Como visto no Capítulo 2, simulação MD consiste na evolução temporal das coordenadas \mathbf{r} e momentum \mathbf{p} de um dado conjunto de N partículas i . As configurações geradas em simulação MD são chamadas de trajetória ao longo do tempo, sendo uma coleção de coordenadas em um dado estado termodinâmico.²⁷ Foram realizadas simulações MD, primeiramente, no *ensemble* NpT , onde número de partículas, pressão e temperatura são constantes, para se obter a densidade média de equilíbrio de cada sistema. Em seguida simulações MD no *ensemble* NVE , onde número de partículas, volume e energia são constantes, foram realizadas.

Duas características importantes foram avaliadas: a energia média do sistema na fase de equilíbrio e a reprodução de uma propriedade partindo-se de duas configurações diferentes não correlacionadas. A energia média de duas trajetórias (painel A) e a flutuação da energia, ΔE (painel B) estão mostradas na Fig. 5.2. O sistema escolhido para estas análises foi $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ a 400 K. A perda de correlação em relação à trajetória 1 foi obtida zerando as cargas

dos íons e realizando uma simulação MD a 600 K, até perda total da correlação entre as distâncias de primeiros vizinhos dos íons, monitorada pela função de distribuição radial, $g(r)$. Após perda de correlação, cargas foram religadas e nova simulação MD foi realizada, até equilíbrio da energia média em torno de 400 K. Distância entre o átomo de carbono C3 e o ânion PF_6^- foi escolhida como referência para reproduzir a estrutura, devido a sua posição bem definida e já conhecida na literatura.¹⁹ A $g(r)$ para o par C3 - PF_6^- no sistema $\text{P}(\text{OE})_8\text{-[bmim]PF}_6$ a 400 K é mostrada na Fig. 5.3.

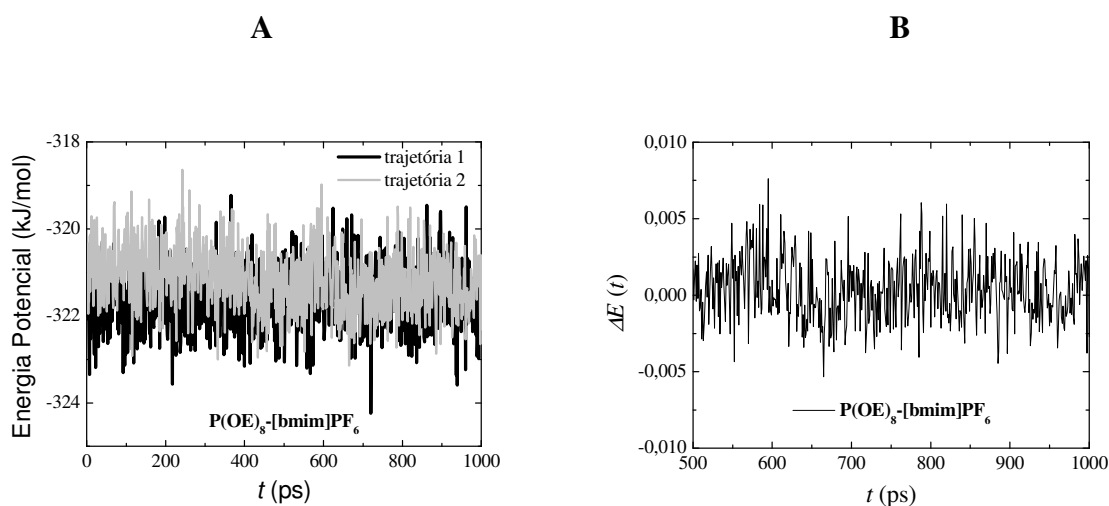


Figura 5.2 Energia potencial média (painel A) e flutuação da energia (painel B) para o sistema $\text{P}(\text{OE})_8\text{-[bmim]PF}_6$ a 400 K.

O critério²⁸ usado para avaliar o erro no equilíbrio da energia média baseia-se na flutuação da energia, onde $\Delta E(t) = [E(0) - E(t)] / E(0)$, em que $E(t)$ é o valor da energia no tempo t e $E(0)$ a energia inicial. A flutuação média da energia para o sistema $\text{P}(\text{OE})_8\text{-[bmim]PF}_6$ está em torno de 0,0025, o que está de acordo com o valor de $\langle |\Delta E(t)| \rangle \leq 0,003$, considerado aceitável pela literatura. A Fig. 5.3 mostra claramente que a estrutura de primeiros vizinhos C3 - PF_6^- foi reproduzida pela trajetória 2. Estes resultados revelam consistência e qualidade nas simulações MD realizadas durante o trabalho e credibilidade quanto à validação em simulação computacional, assunto pouco discutido em publicações na área.

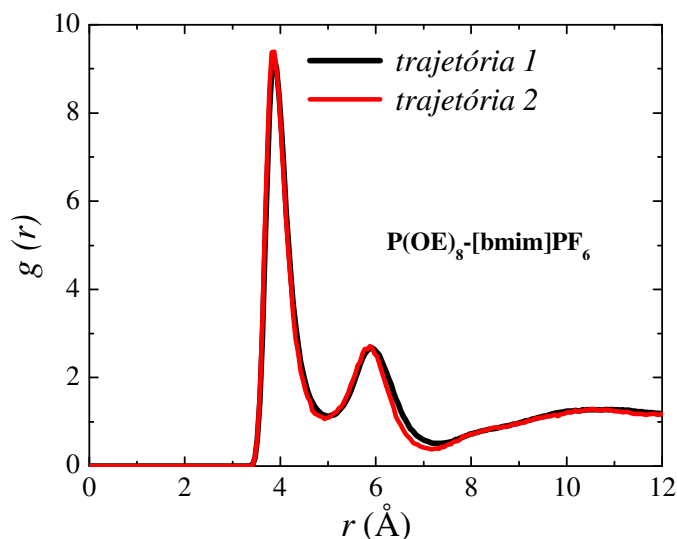


Figura 5.3 Função de distribuição radial, $g(r)$, para o par C3 – PF_6^- no sistema P(OE)_8 - $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ a 400 K.

5.3.2 Estrutura

A estrutura de equilíbrio de líquidos iônicos contendo cátions 1,3-dialquil imidazólio tem sido revelada por espectroscopia de espalhamento de nêutrons¹⁶ e simulações MD.^{17,19} Como em sais fundidos, a função de distribuição radial parcial, $g_{\alpha\beta}(r)$, indica ordenamento de cargas a distâncias curtas, ou seja, posição dos primeiros vizinhos ao redor do cátion é preenchida de ânions, e vice versa. Portanto, o estudo sobre a estrutura dos eletrólitos poliméricos será iniciado pelas mudanças estruturais com a adição de LI à matriz polimérica. Fig. 5.4 compara a $g_{\alpha\beta}(r)$ de cátion-cátion, $g_{cat-cat}(r)$, e cátion-ânion, $g_{cat-an}(r)$, no $[\text{dmim}]\text{PF}_6$ puro e P(OE)_8 - $[\text{dmim}]\text{PF}_6$ a 400 K. Há um aumento na intensidade dos primeiros picos da $g_{cat-an}(r)$ quando LI é disperso no POE. Por outro lado, distância dos primeiros picos da $g_{cat-cat}(r)$ e $g_{an-an}(r)$ descola-se para maiores distâncias no eletrólito polimérico. A conclusão mais importante na Fig. 5.4 é que o LI é dissolvido na matriz polimérica. Simultaneamente, formação de par iônico é maior em P(OE)_8 - $[\text{dmim}]\text{PF}_6$ em comparação ao $[\text{dmim}]\text{PF}_6$ puro.

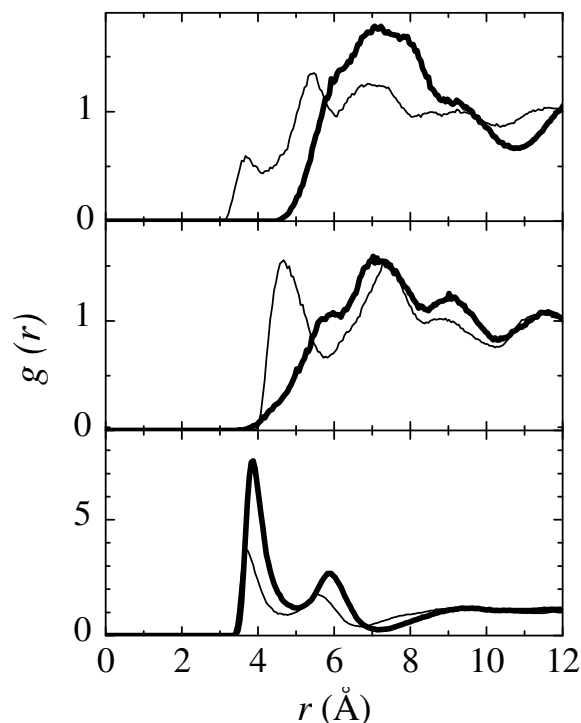


Figura 5.4 Funções de distribuição radial calculada, $g_{\alpha\beta}(r)$, do LI [dmim]PF₆ (linhas finas) e P(OE)₈-[dmim]PF₆ (linhas em negrito) a 400 K. Do painel superior ao inferior, são mostradas a $g_{\alpha\beta}(r)$: ânion-ânion, cátion-cátion e cátion-ânion, em que o átomo do anel de imidazólio é o C3.

Em concordância com simulações MD de líquido iônico puro,¹⁹ a principal coordenação entre anel imidazólio e ânion é através do carbono C3. Isto é corroborado pela $g_{\alpha\beta}(r)$ mostrado na Fig. 5.5, em que diferenças entre P(OE)₈-[dmim]PF₆ e P(OE)₈-[bmim]PF₆ são enfatizadas.

A cadeia butil dos cátions [bmim]⁺ quebra a simetria dos lados do anel imidazólio, como visto na Fig. 5.5. Além disso, a ocorrência dos ânions ao lado da cadeia 1-butil do cátion [bmim]⁺ é menos favorável, como mostrado no detalhe da Fig. 5.5 (painel inferior). De fato, simulações MD¹⁹ anteriores indicam que LI contendo cadeias alquílicas longas, ou seja, cátions 1-butil-3-metil imidazólio e 1-octil-3-metil imidazólio, desenvolvem regiões similares ao hidrocarboneto no líquido iônico puro, onde ocorrências de ânions são desfavoráveis.

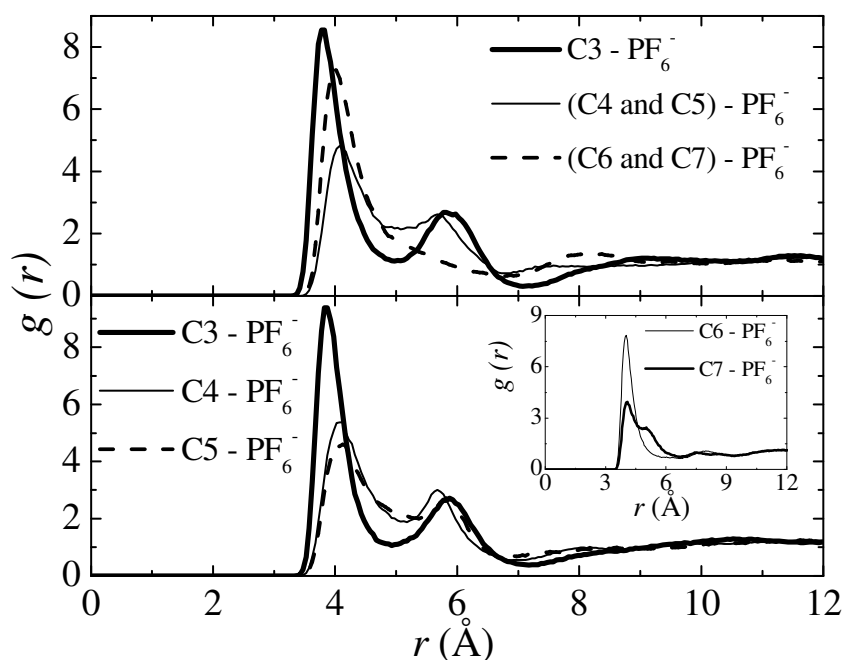


Figura 5.5 Função $g_{\alpha\beta}(r)$ calculada entre ânions e átomos de carbono do anel imidazólio em $\text{P(OE)}_8\text{-[dmim]PF}_6$ (painel superior) e $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ (painel inferior) a 400 K.

O ambiente local das cadeias de POE em torno de cátions imidazólios em $\text{P(OE)}_8\text{-[dmim]PF}_6$ é revelado pela $g_{\alpha\beta}(r)$ mostrada na Fig. 5.6.

Está claro na Fig. 5.6 que os átomos de oxigênio da cadeia estão mais próximos do anel do cátion $[\text{dmim}]^+$. De fato, o poder de solvatação da cadeia de POE é dado pelo átomo de oxigênio, sendo confirmado em diversos trabalhos¹⁻⁴ envolvendo eletrólitos poliméricos por simulações MD. Comparação entre o painel superior e inferior indica que o primeiro pico é mais intenso na $g_{\alpha\beta}(r)$ incluindo o átomo de carbono C6 que C3 do cátion $[\text{dmim}]^+$. Além disso, observa-se que a distância entre átomos de oxigênio do POE e cátions $[\text{dmim}]^+$ (Fig. 5.6) é menor que a correspondente distância entre ânions e cátions $[\text{dmim}]^+$ (Fig. 5.5, painel superior). O mesmo é verdadeiro para cátions $[\text{bmim}]^+$ em $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ (Fig. 5.5, painel inferior). A preferência dos cátions pelos átomos de oxigênio da cadeia de POE, em vez dos ânions, é

consistente com o deslocamento para menor distância da $g_{cat-an}(r)$ no eletrólito polimérico, frente ao resultado do LI puro (veja painel inferior na Fig. 5.4).

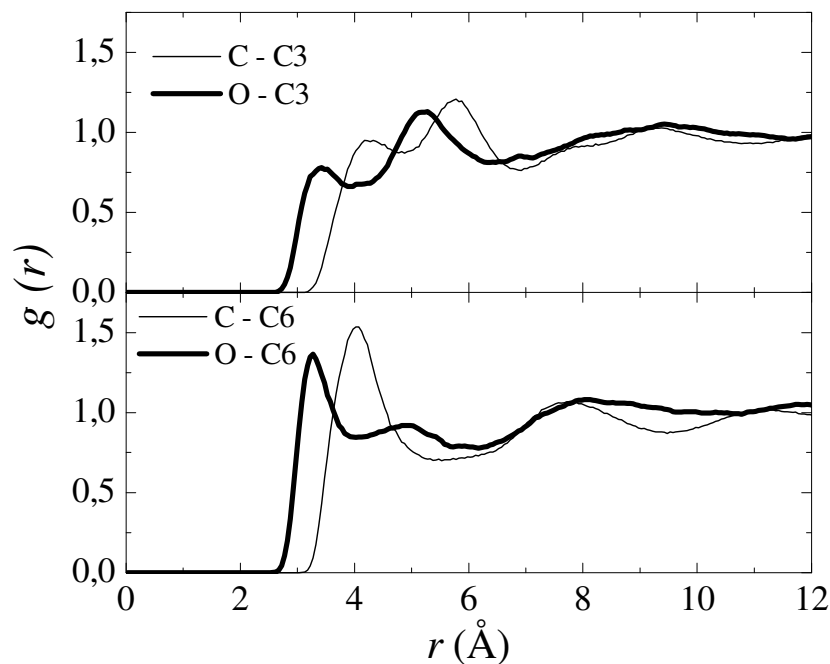


Figura 5.6 Função $g_{\alpha\beta}(r)$ parcial entre átomos C3 (painel superior) ou C6 (painel inferior) do anel imidazólio com átomos de carbono (linhas finas) e oxigênio (linhas em negrito) da cadeia de POE em $P(\text{OE})_8\text{-[dmim]PF}_6$.

O painel superior da Fig. 5.7 ilustra que a coordenação preferencial dos cátions $[\text{bmim}]^+$ pela cadeia de POE ocorre pelo anel imidazólio, e a $g_{\alpha\beta}(r)$ entre os átomos de carbono da cadeia lateral do cátion $[\text{bmim}]^+$ e POE mostra picos em distâncias maiores (detalhe da Fig. 5.7).

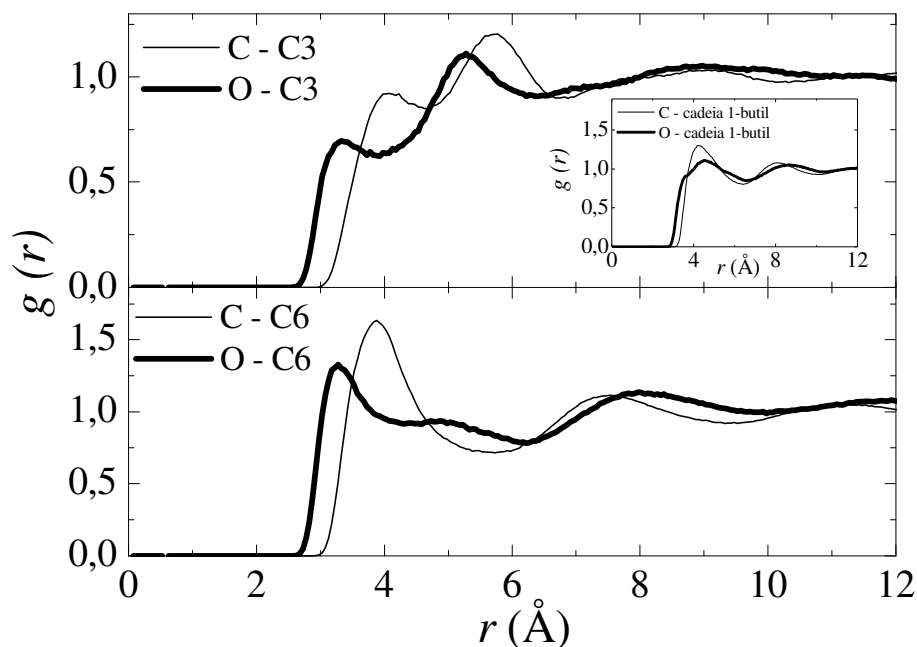


Figura 5.7 Função $g_{\alpha\beta}(r)$ parcial entre átomos C3 (painel superior) ou C6 (painel inferior) do anel imidazólio com átomos de carbono (linhas finas) e oxigênio (linhas em negrito) da cadeia de POE em $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$. A função $g_{\alpha\beta}(r)$ parcial entre átomos de oxigênio ou átomos de carbono da cadeia de POE com átomos de carbono da cadeia butil dos cátions $[\text{bmim}]^+$ é mostrada no detalhe da Fig. 5.7.

O uso de mapas de densidade de probabilidade de ocorrências na vizinhança de uma dada coordenação ajuda na visualização do ambiente local em torno dos cátions $[\text{bmim}]^+$ no eletrólito polimérico. Mapas de densidade de probabilidade de ocorrências de ânions e átomos de oxigênio da cadeia de POE em torno dos cátions foram gerados. Um dado par é considerado como primeiro vizinho quando em uma distância inferior ao primeiro mínimo na $g_{\alpha\beta}(r)$. Alta probabilidade (vermelho) foi definida como sendo maior que 80% da densidade máxima de ocorrência, baixa probabilidade (azul) quando inferior a 40% do máximo, enquanto média probabilidade (verde) está entre 40% e 80%.

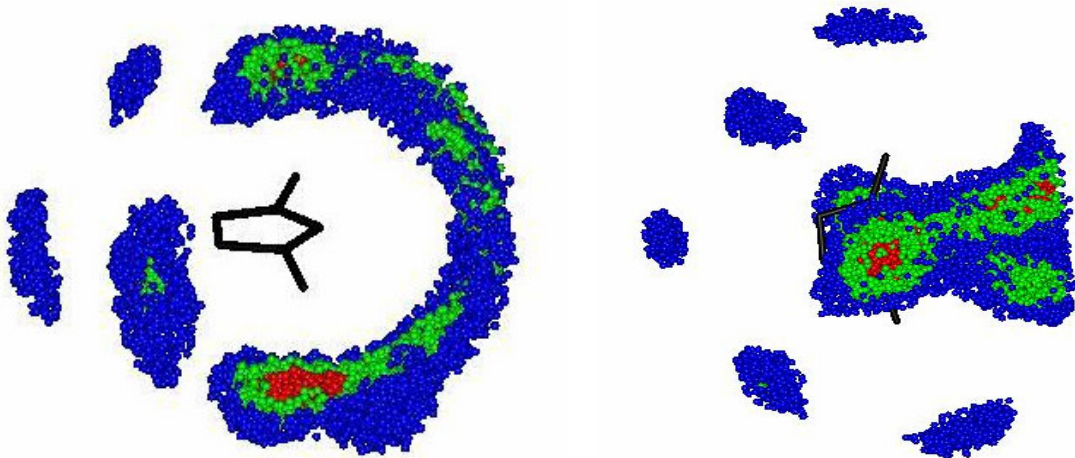


Figura 5.8 Mapas de densidade de probabilidade da ocorrência de ânions em torno dos cátions $[\text{dmim}]^+$ em $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{dmim}]\text{PF}_6$. O painel ao lado direito mostra uma vista superior ao plano do anel imidazólio e o painel esquerdo mostra uma vista quase na direção do plano do anel. Áreas em vermelho mostram regiões de alta probabilidade de ocorrências de ânions ao redor do cátion. Veja texto para maiores detalhes.

Mapas de densidade de probabilidade dos ânions PF_6^- em torno dos cátions $[\text{dmim}]^+$ em $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{dmim}]\text{PF}_6$ estão mostrados na Fig. 5.8. Regiões de alta probabilidade de ocorrências de ânions estão localizadas acima e abaixo do plano do anel imidazólio, e também em direção ao átomo de carbono C3 do cátion $[\text{dmim}]^+$. Este resultado está consistente com a distância do primeiro pico na $g_{\alpha\beta}(r)$ parcial da Fig. 5.5 (painel superior), e é semelhante aos resultados obtidos por simulação MD de líquidos iônicos puros.¹⁹ Figura 5.9 mostra mapas correspondentes à ocorrência de átomos de oxigênio da cadeia de POE em torno dos cátions $[\text{dmim}]^+$.

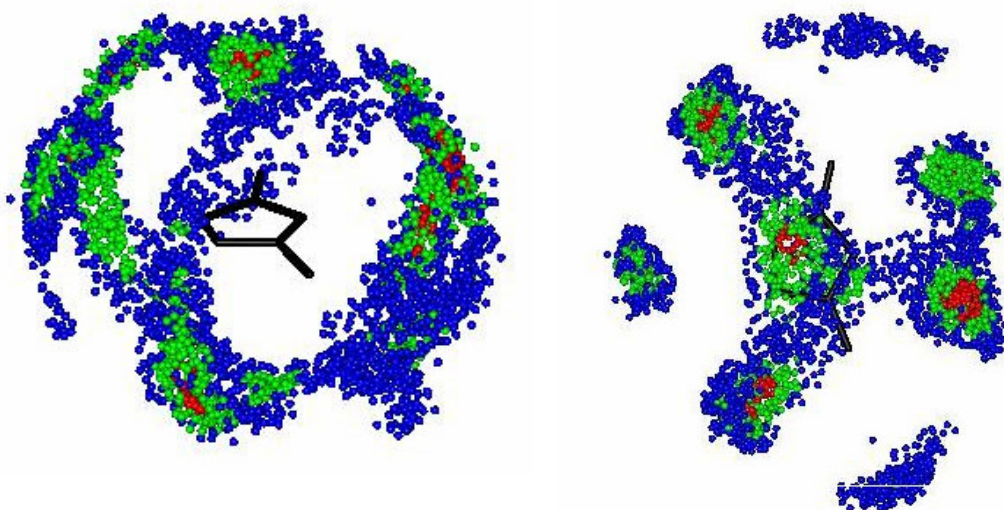


Figura 5.9 Mapas de densidade de probabilidade da ocorrência de átomos de oxigênio da cadeia de POE em torno dos cátions $[\text{dmim}]^+$ em $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{dmim}]\text{PF}_6$

Uma característica marcante dos mapas mostrados nas Figs. 5.8-5.9 é a exclusão mútua em relação à localização de ânions e átomos de oxigênio ao redor dos cátions. Observa-se no painel direito de ambas figuras que regiões ocupadas por ânions ao redor de cátions $[\text{dmim}]^+$ (Fig. 5.8) não são preenchidas por átomos de oxigênio (Fig. 5.9), e vice versa. As ilustrações evidenciam a manutenção dos pares iônicos após adição de líquido iônico na matriz polimérica, além de mostrar que a cadeia de POE solvata cátions $[\text{dmim}]^+$.

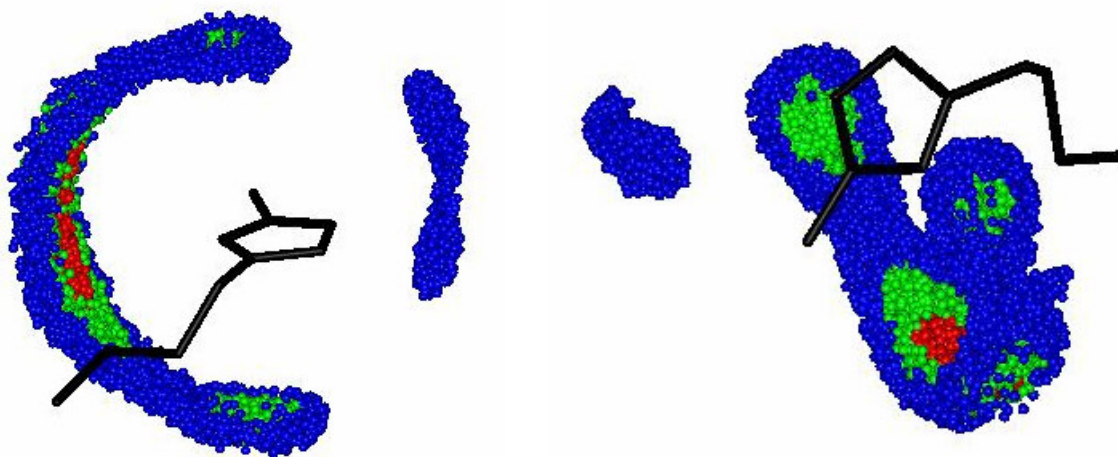


Figura 5.10 Mapas de densidade de probabilidade da ocorrência de ânions em torno dos cátions $[\text{bmim}]^+$ em $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$

A característica mostrada anteriormente é ainda mais evidente em mapas de densidade de probabilidade correspondentes para $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ mostrados na Fig. 5.10. No caso dos cátions $[\text{bmim}]^+$, a localização preferencial dos ânions é deslocada para regiões direcionais ao átomo de carbono C3 do anel imidazólio, enquanto que regiões próximas à cadeia 1-butil do cátion $[\text{bmim}]^+$ tornam-se praticamente não preenchidas pelos ânions. Por outro lado, estas regiões são solvatadas pela cadeia de POE (veja Fig. 5.11). Muito provavelmente, o número elevado de interações de van der Waals é responsável pela ocorrência observada de cadeias de POE em torno de regiões ocupadas pela cadeia 1-butil do cátion $[\text{bmim}]^+$.

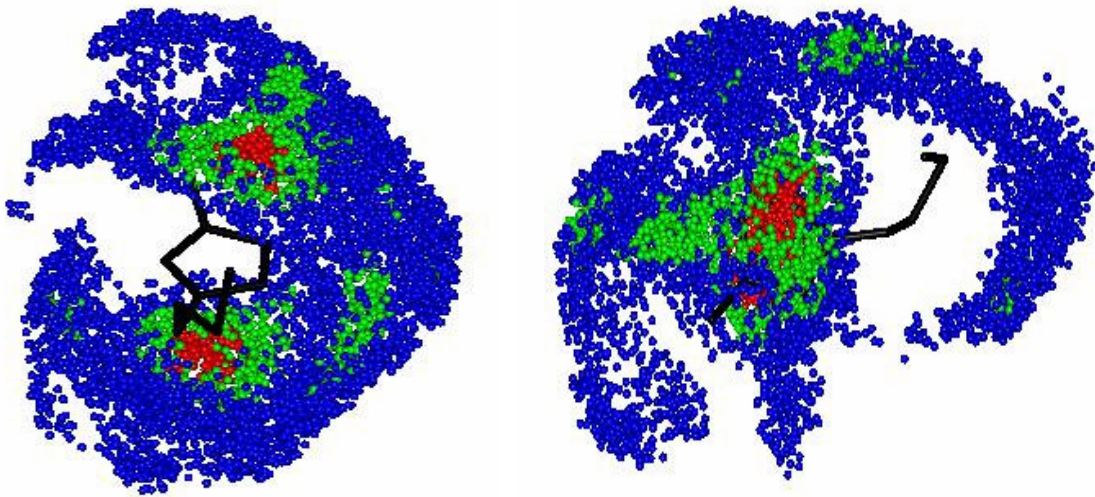


Figura 5.11 Mapas de densidade de probabilidade da ocorrência de átomos de oxigênio da cadeia de POE em torno dos cátions $[\text{bmim}]^+$ em $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$

No caso de eletrólitos poliméricos contendo POE e sais inorgânicos simples, tem sido mostrado^{12,13} que mudanças locais na cadeia polimérica são necessárias para promover a solvatação do cátion. Por exemplo, simulações MD⁶ de POE-LiClO_4 a 373 K indicam que populações de ângulos diedros COCC na conformação *gauche* aumentam de 14% para 23% quando aumenta a concentração de LiClO_4 de $\text{P(OE)}_{31}\text{-LiClO}_4$ para $\text{P(OE)}_8\text{-LiClO}_4$. Esta modificação dos segmentos da cadeia ocorre porque tipicamente cinco átomos de oxigênio da cadeia de POE enlaçam o cátion Li^+ (por exemplo, veja um modelo para POE-LiI na Fig.1 da Ref.12). Em eletrólitos poliméricos de POE-LiClO_4 uma média de três átomos de oxigênio da cadeia de POE e dois átomos de oxigênio dos ânions ClO_4^- em torno de um dado cátion Li^+ são encontrados (veja Fig. 7 na Ref. 6).

Neste trabalho, a mesma definição da literatura⁶ para conformações *gauche* e *trans* dos ângulos diedros φ foram usadas, isto é, $0 \leq \varphi \leq 120^\circ$ e $120 < \varphi \leq 180^\circ$, respectivamente. A tabela 5.1 mostra a população calculada dos ângulos diedros em conformação *gauche* como função da concentração de líquido iônico e temperatura. Efeito da concentração sobre a população de ângulos diedros OCCO em POE-[dmim]PF₆ é similar a POE-LiClO₄ (veja tabela II na Ref. 6). Contudo, em contraste ao POE-LiClO₄, mudança na concentração de LI tem um efeito mais pronunciado sobre a população dos diedros COCC. Além disso, a população dos diedros em conformação *gauche* é bem menor para os eletrólitos poliméricos contendo LI que para POE-LiClO₄. Esta diferença é entendida com base no modelo de coordenação polímero-cátion da estrutura local dos eletrólitos poliméricos. O ambiente local de coordenação entre a cadeia de POE e o cátion (a partir de uma dada configuração da simulação MD) revela a presença de dois ânions em torno do cátion [bmim]⁺, como mostrado nas Fig 5.12. No caso de eletrólitos poliméricos de líquidos iônicos a maior população de conformação *trans* para o diedro COCC permite que a cadeia de POE enlace um cátion bem mais largo como [bmim]⁺.

Tabela 5.1 População de ângulos diedros em conformação *gauche* ($0 \leq \varphi \leq 120^\circ$) em eletrólitos poliméricos de líquidos iônicos.^a

| | OCCO | | COCC | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| | 400 K | 500 K | 400 K | 500 K |
| P(OE) ₃₁ -[dmim]PF ₆ | 83 | 84 | 6 | 8 |
| P(OE) ₁₆ -[dmim]PF ₆ | 85 | 84 | 7 | 8 |
| P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ | 86 | 84 | 6 | 7 |
| P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ | 83 | 82 | 7 | 7 |

a. Em POE puro a 400 K, a população de ângulos diedros em conformação *gauche* é 81 e 7 % para OCCO e COCC, respectivamente.

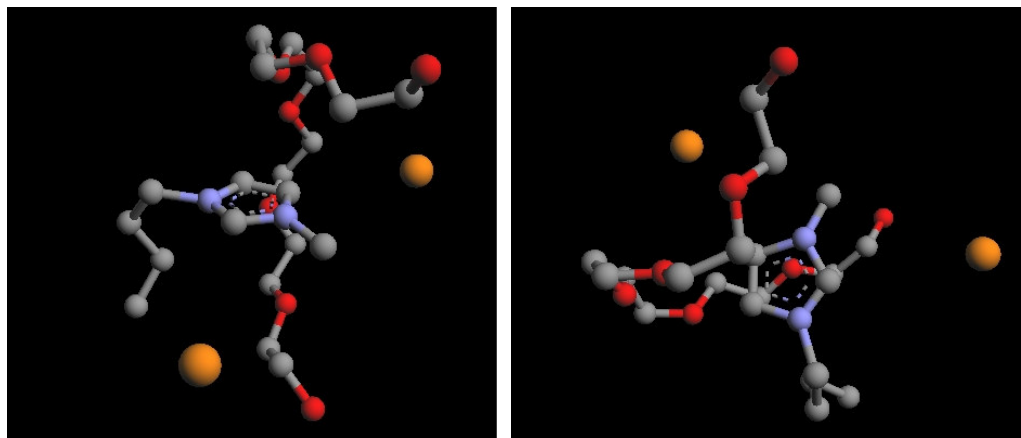


Figura 5.12 Imagens arbitrárias de uma configuração simulada de P(OE)₈-[bmim]PF₆ mostrando uma cadeia de POE em torno de um cátion [bmim]⁺. A localização de dois ânions está mostrada pelas esferas maiores. O painel esquerdo e direito são vistas no plano e acima do anel imidazólio.

Tabela 5.2 Distância media cabeça-cauda, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, e raio de giro, $\langle s^2 \rangle^{1/2}$, em eletrólitos poliméricos de líquido iônico a 400 K.^a Valores correspondentes a 500 K são dados em parênteses.

| | $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (Å) | $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (Å) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| P(OE) ₃₁ -[dmim]PF ₆ | 25.2 (22.2) | 9.2 (13.1) |
| P(OE) ₁₆ -[dmim]PF ₆ | 22.8 | 8.7 |
| P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ | 23.4 (24.2) | 8.6 (8.8) |
| P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ | 27.1 (31.2) | 9.4 (14.2) |

a. Em POE puro a 400 K, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ e $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ são, respectivamente, 25 e 12 Å.

As dimensões da cadeia de POE são uma referência¹⁴ quanto à mudança da estrutura do POE puro no eletrólito polimérico de líquido iônico. Foram usados dois critérios no estudo das dimensões da cadeia do polímero, o raio de giro, $\langle s^2 \rangle^{1/2}$, e a distância cabeça-cauda, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, como

mostrado nas equações (6) e (7) do capítulo 3. A tabela 5.2 mostra o efeito da concentração e temperatura sobre $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ e $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ nos eletrólitos poliméricos.

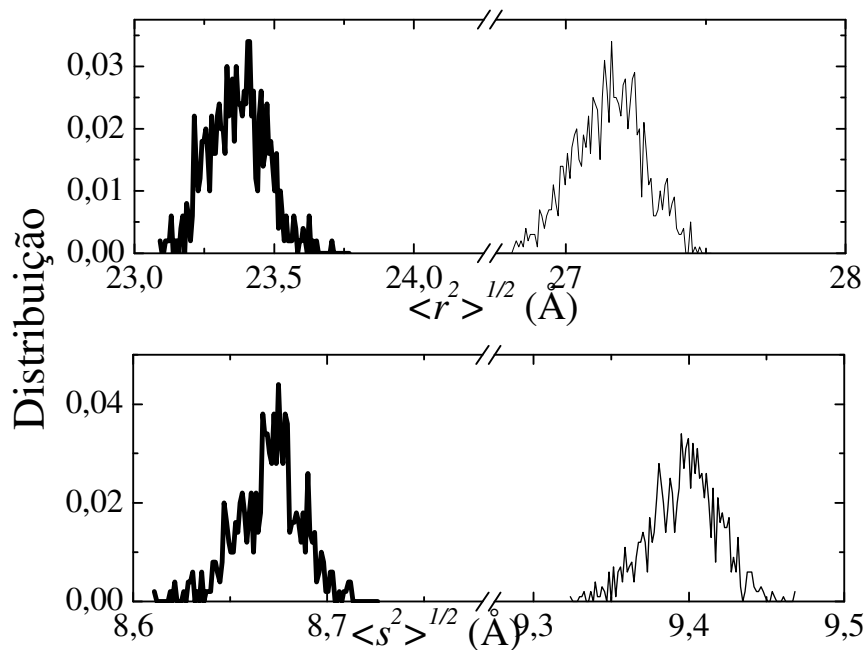


Figura 5.13 Distribuição $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (painel superior) e $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (painel inferior) calculadas para P(OE)₈-[dmim]PF₆ (linha em negrito) e P(OE)₈-[bmim]PF₆ (linhas finas) a 400 K

Observa-se que o efeito de concentração é significativo somente em temperatura elevada no eletrólito polimérico de menor concentração, não ocorrendo nenhuma mudança relevante para ambos $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ e $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ no limite de concentração elevada, P(OE)₈-[dmim]PF₆. Em uma dada temperatura fixa, por exemplo, 400 K, $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ não é tão afetado com aumento da concentração de [dmim]PF₆ em comparação com POE-LiClO₄ que mostrou uma variação mais significativa de $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ com aumento da concentração de LiClO₄ a 373 K. Estas diferenças entre POE-[dmim]PF₆ e POE-LiClO₄ são explicadas pelo diferente tamanho catiônico em ambos sistemas. De fato, mantendo a concentração e temperatura fixas, Fig. 5.13 compara a distribuição de $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (painel superior) e $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (painel inferior) em P(OE)₈-[dmim]PF₆ e P(OE)₈-[bmim]PF₆. Está claro que a cadeia de POE é mais estendida em P(OE)₈-[bmim]PF₆ que em P(OE)₈-[dmim]PF₆. Além disso, a

Fig. 5.13 indica que a distribuição calculada para $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ e $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ é do tipo Gaussiana, como esperado para homopolímeros.

A função de distribuição radial e os mapas de densidade de probabilidade, mostrados nas Figs. 5.4-5.11 são ferramentas apropriadas para o estudo da estrutura de equilíbrio a curta distância dos sistemas simulados. Por outro lado, foi mostrado que POE-LiClO₄⁶ e líquidos iônicos puros¹⁹ revelam ordem estrutural em escala espacial estendida. Isto é mais facilmente investigado pelo cálculo do fator de estrutura estático, $S(k)$, porque qualquer correlação em longa distância é manifestada como um pico em vetor de onda pequeno, enquanto que na $g(r)$ somente seria possível no limite de distância, r , grande. Por exemplo, no caso de líquidos iônicos derivados do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio foi encontrado¹⁹ um pré-pico em $S(k)$, ou seja, um pico em $k \sim 0,5 \text{ \AA}^{-1}$, aumentando a intensidade do pico com aumento do comprimento da cadeia lateral 1-alkil do cátion. Esta manifestação é típica de ordem em escala intermediária (IRO, do inglês *intermediate range order*). No caso de eletrólitos poliméricos de POE-LiClO₄,⁶ IRO foi interpretado como uma distribuição não uniforme de íons na caixa de simulação. A transformada de Fourier relaciona $S(k)$ e $g(r)$, mas com o objetivo de evitar erros numéricos, o fator de estrutura estático parcial, $S_{\alpha\beta}(k)$, foi calculado diretamente (veja capítulo 3):

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

onde α e β são relativos às diferentes espécies. A Fig. 5.14 mostra $S(k)$ total para P(OE)₈-[dmim]PF₆ e P(OE)₈-[bmim]PF₆ a 400 K. A escala de interesse é abaixo de $k \sim 3,0 \text{ \AA}^{-1}$, pois k grande refere-se às correlações intramoleculares (curta distância).

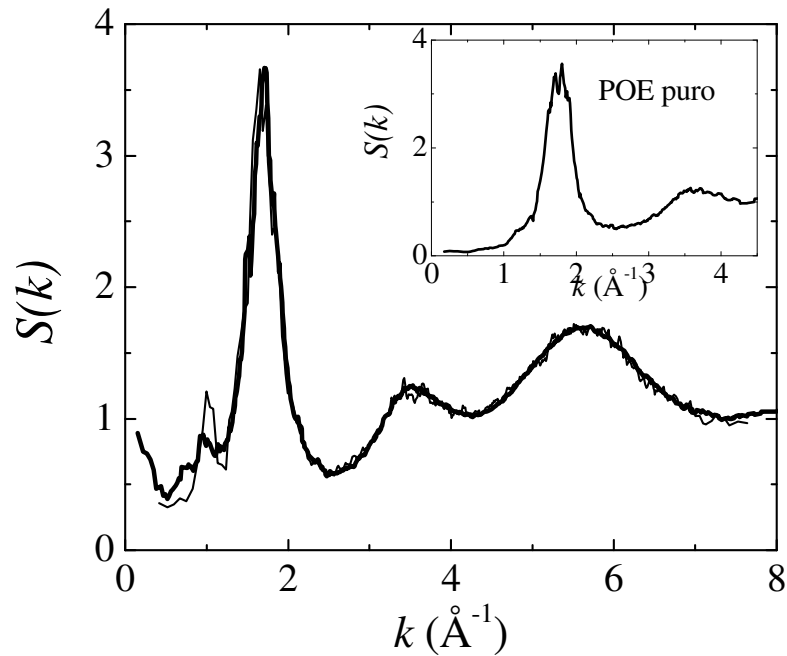


Figura 5.14 Fator de estrutura estático total, $S(k)$, do $\text{P(OE)}_8\text{-[dmim]PF}_6$ (linha em negrito) e $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ (linha fina) a 400 K. O $S(k)$ do POE puro é mostrado no detalhe.

A Fig. 5.14 mostra claramente um pré-pico em $k \sim 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ no $S(k)$ dos eletrólitos poliméricos de líquido iônico, não presente no $S(k)$ do POE puro (veja detalhe da Fig. 5.14). O pré-pico é mais intenso em $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ que $\text{P(OE)}_8\text{-[dmim]PF}_6$. O pico principal no $S(k)$ total em $1,7 \text{ \AA}^{-1}$ é concordante com resultados experimentais¹³ e teóricos⁶ de POE fundido e POE em sais inorgânicos, e deve-se às interações inter e intra cadeia, para átomos que distam no mínimo dez ligações. Estas correlações aparecem como pico na $g(r)$ para distâncias de primeiros vizinhos. Além disso, o $S(k)$ total calculado, reproduz satisfatoriamente recentes resultados obtidos e detalhados por Siqueira e Ribeiro.⁶ A correlação existente em vetor de onda $1,0 \text{ \AA}^{-1}$ para o sistema $[\text{dmim}]\text{PF}_6$, realizado por Urahata e Ribeiro,⁶ corresponde a correlações carga-carga. Este resultado está relacionado com o ordenamento de carga em sais fundidos e pode ser encontrado em estudos experimentais realizados por Hardacre.¹⁶

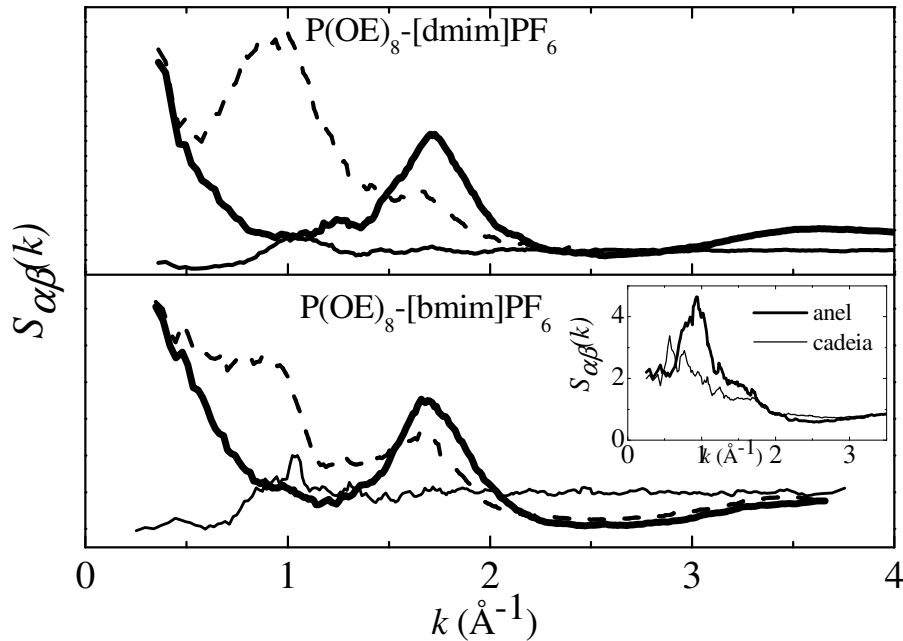


Figura 5.15 Função $S_{\alpha\beta}(k)$ parcial do $\text{P(OE)}_8\text{-[dmim]PF}_6$ (painel superior) e $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ (painel inferior) a 400 K. Em cada painel, é mostrado $S_{\alpha\beta}(k)$ parcial: cátions (linhas tracejadas), ânions (linhas finas) e cadeias de POE (linhas em negrito). A função $S_{\alpha\beta}(k)$ parcial incluindo átomos do anel imidazólio (linha em negrito) e átomos da cadeia 1-butil do cátion $[\text{bmim}]^+$ é mostrada no detalhe.

A identificação da natureza das flutuações de densidade em escala intermediária (IRO) no $S(k)$ total é permitida pelo cálculo do $S_{\alpha\beta}(k)$ parcial. A Fig. 5.15 mostra a correlação entre cátions, $S_{\text{cátions}}(k)$, ânions, $S_{\text{ânions}}(k)$, e entre cadeias de POE, $S_{\text{CO}}(k)$, para $\text{P(OE)}_8\text{-[dmim]PF}_6$ e $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ a 400 K. Pode-se observar que correlações entre as cadeias de POE determinam o pico principal no $S(k)$ em $k \sim 1,7 \text{ \AA}^{-1}$, enquanto a principal contribuição para o pré-pico em $k \sim 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ é devido às correlações iônicas, em particular, às correlações entre cátions. Como ânions acompanham cátions em sua primeira camada de vizinhos, pequeno pré-pico em $S_{\text{ânions}}(k)$ é também observado. O detalhe da Fig. 5.15 (painel inferior) revela as contribuições dos átomos do anel imidazólio (átomos 1-5 na Fig. 5.1) e da cadeia 1-butil (átomos 7-10 na Fig. 5.1) do cátion $[\text{bmim}]^+$ para as flutuações de densidade no $S_{\text{cátion}}(k)$. Observa-se claramente que os átomos do

anel contribuem mais para o pico em pequeno vetor de onda, k , que átomos da cadeia. Semelhante aos resultados de simulações MD de eletrólitos poliméricos de sais inorgânicos,⁶ os eletrólitos poliméricos de líquido iônico também mostram correlações em escala espacial estendida, proveniente de uma distribuição heterogênea das espécies iônicas na caixa de simulação.

5.4 Conclusões

As simulações MD dos eletrólitos poliméricos de líquido iônico foram realizadas com uso de modelos de POE e líquidos iônicos derivados dos cátions imidazólios. Foi encontrado na matriz do polímero padrão de correlação típico de líquido iônico. Distância dos átomos de oxigênio da cadeia de POE para cátions foi notadamente menor que cátion-ânion. O ambiente local experimentado pelos cátions é bem definido e revela regiões de exclusão mútua, em que ânions ocupam posições onde átomos de oxigênio da cadeia de POE não estão presentes. Mudança conformacional da cadeia de POE é bem conhecida em eletrólitos poliméricos de sais inorgânicos simples, como LiI,¹² LiClO₄,⁶ etc. O mesmo padrão foi obtido no presente trabalho onde cátions grandes foram adicionados na matriz polimérica. Contudo, POE também é capaz de solvatar cátions imidazólios grandes, mas sem mudanças drásticas como na coordenação de íons Li⁺. Os eletrólitos poliméricos de líquido iônico simulados também revelam ordem em escala estendida (IRO), vetor de onda k pequeno no $S(k)$ calculado. IRO foi já observada em investigações MD de líquidos iônicos puros¹⁹ e eletrólitos poliméricos POE-LiClO₄.⁶ No caso de eletrólitos poliméricos de líquidos iônicos, a origem da IRO foi interpretada como correlação espacial entre espécies iônicas.

5.5 Referências Bibliográficas

1. van Zon A, de Leeuw SW. Self-motion in glass-forming polymers: A molecular dynamics study. *Phys. Rev. E. (College Pk)*. 1999; 60: 6942.
2. de Leeuw SW, van Zon A, Bel GJ. Structural relaxation in poly(ethyleneoxide) and poly(ethyleneoxide)–sodium iodide systems: a molecular dynamics study. *Electrochim. Acta. (Oxford)*. 2001; 46: 1419 – 1426.
3. Borodin O, Smith GD. Molecular dynamics simulations of poly(ethylene oxide)/LiI melts. 1. Structural and conformational properties. *Macromolecules. (Washington)*. 1998; 31: 8396. 2000; 33: 2273.
4. de Jonge JJ, van Zon A, de Leeuw SW. Molecular dynamics study of the influence of the polarizability in PEOx-NaI polymer electrolyte systems. *Solid State Ionics. (Amsterdam)*. 2002; 147: 349.
5. Ferreira BA, Muller-Plathe F, Bernardes AT, De Almeida WB. A comparison of Li⁺ transport in dimethoxyethane, poly(ethylene oxide) and poly(tetramethylene oxide) by molecular dynamics simulations. *Solid. State Ionics. (Amsterdam)*. 2002; 147: 361.
6. Siqueira LJA, Ribeiro MCC. Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)/LiClO₄. I. Structural properties. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 2005; 122: 194911.
7. Borodin O, Smith GD. Development of many-body polarizable force fields for Li-battery applications: 2. LiTFSI-doped oligoether, polyether, and carbonate-based electrolytes. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2006; 110: 6293 – 6299.
8. Borodin O, Smith GD. Development of many-body polarizable force fields for Li-battery components: 1. Ether, alkane, and carbonate-based solvents. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2006; 110: 6279 -6292.
9. Borodin O, Smith GD. Mechanism of ion transport in amorphous poly(ethylene oxide)/LiTFSI from molecular dynamics simulations. *Macromolecules. (Washington)*. 2006; 39: 1620 – 1629.
10. Brandell D, Liivat A, Aabloo A, Thomas JO. Conduction mechanisms in crystalline LiPF₆.PEO₆ doped with SiF₆²⁻ and SF₆. *Chemistry of Materials. (Washington)*. 2005; 17: 3673.

11. Farago B, Chen C, Maranas JK. *et al.* Collective motion in Poly(ethylene oxide)/poly(methylmethacrylate) blends. *Phys. Rev. (College Pk). E.* 2005; 72: 031809.
12. Müller-Plathe F, van Gunsteren WF. Computer simulation of a polymer electrolyte: Lithium iodide in amorphous poly(ethylene oxide). *J. Chem. Phys. (Melville).* 1995; 103: 4745 – 4756.
13. Saboungi ML, Price DL, Mao GM. *et al.* Coherent neutron scattering from PEO and a PEO-based polymer electrolyte. *Solid State Ionics. Solid State Ionics. (Amsterdam).* 2002; 147: 225.
14. Costa LT, Ribeiro MCC. Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. I. Structural properties. *J. Chem. Phys. (Melville).* 2006; 124: 184902.
15. Costa LT, Ribeiro MCC. *J. Chem. Phys. (Melville).* submetido.
16. Hardacre C, Holbrey JD, McMath SEJ. *et al.* Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. *J. Chem. Phys. (Melville).* 2003; 118, 273 – 278.
17. Morrow TI, Maginn EJ. Molecular dynamics study of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B. (Washington).* 2002; 106: 12807.
18. Ribeiro MCC. Chemla effect in molten LiCl/KCl and LiF/KF mixtures. *J. Phys. Chem. B. (Washington).* 2003; 107 (18): 4392 - 4402.
19. Urahata SM, Ribeiro MCC. Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *J. Chem. Phys. (Melville).* 2004; 120: 1855.
20. Urahata SM, Ribeiro MCC. Single particle dynamics in ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations. *J. Chem. Phys. (Melville).* 2005; 122: 024511.
21. Shin JH, Henderson WA, Passerini S. Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes. *Electrochem. Commun. (New York).* 2003; 5: 1016 – 1020.
22. Shin JH, Henderson WA, Passerini S. PEO-based polymer electrolytes with ionic liquids and their use in lithium metal-polymer electrolyte batteries. *J. Electrochem. Soc. (Pennington).* 2005; 152: A978 – A983.

23. Lewandowski A, Swiderska A. New composite solid electrolytes based on a polymer and ionic liquids. *Solid State Ionics*. (Amsterdam). 2004; 169: 21 – 24.
24. Triolo A, Russina O, Hardacre C. *et al.* Relaxation processes in room temperature ionic liquids: The case of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B*. 2005; 109: 22061.
25. Flory PJ. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York: Interscience; 1969.
26. Mark JE, Flory PJ. The configuration of the polyoxyethylene chain. *J. Am. Chem. Soc.* 1965; 87: 1415.
27. Allen MP, Tildesley DJ. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford Press; 1987.
28. Figueirido F, Levy RM., Zhou R, Berne BJ. Large scale simulation of macromolecules in solution: Combining the periodic fast multipole method with multiple time step integrators. *J. Chem. Phys.* 1997; 106: 09835 - 09849.

*O homem começa a envelhecer
quando as lamentações começam
a tomar o lugar dos sonhos.
(John Barrymore, 1882 - 1942)*

6. Das Propriedades Dinâmicas

Serão discutidos neste capítulo resultados das propriedades dinâmicas calculadas a partir das simulações MD. Foi visto, anteriormente, a estrutura de equilíbrio obtida para os sistemas estudados e sua concordância com os resultados experimentais. Será apresentada uma introdução a respeito do estudo sobre a dinâmica de eletrólitos poliméricos, contendo tanto sais inorgânicos como líquidos iônicos, sendo destacado o uso de técnicas computacionais no estudo de propriedades dinâmicas e sua correlação com resultados experimentais.

6.1 Introdução

O conhecimento apenas da estrutura de eletrólitos poliméricos não é suficiente para entendermos suas propriedades físicas e, principalmente, suas propriedades de transporte. Talvez sejam as propriedades dinâmicas as mais relevantes no estudo de eletrólitos poliméricos, já que o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos sólidos (SPE, do inglês *solid polymer electrolytes*) busca não apenas estabilidade mecânica e térmica do material, mas valores de condutividade desejáveis. Logicamente que deve haver uma relação equilibrada de ambas as partes. No entanto, nos últimos anos, podemos afirmar que a simulação computacional tem desempenhado importante papel no entendimento dos mecanismos de transporte de íons em eletrólitos poliméricos. A compreensão destes mecanismos é de fundamental importância no desenvolvimento destes materiais.

Um grande número de estudos espectroscópicos de eletrólitos poliméricos pode ser encontrado, por exemplo, espalhamento de nêutrons,¹⁻⁹ RMN,¹⁰⁻¹⁴ infravermelho e Raman,¹⁵⁻¹⁹ com o objetivo de investigar propriedades dinâmicas. De outro lado, estudos computacionais de polioxi-etileno (POE) fundido e eletrólitos poliméricos contendo sais de lítio, como LiI,²⁰⁻²² NaI,²³⁻²⁵ LiPF₆,²⁶⁻²⁸ LiBF₄,²⁹ LiClO₄,³⁰⁻³³ LiTFSI,³⁴⁻³⁶ têm sido reportados. Nestes estudos, um dos objetivos principais é compreender os mecanismos de transporte e os processo de relaxação estrutural destes materiais. Sabe-se que a estabilidade térmica em ampla faixa de temperatura e alta condutividade faz dos líquidos iônicos uma classe em potencial de possíveis substitutos aos sais inorgânicos ou constituinte adicional nos eletrólitos poliméricos. Seguindo esta perspectiva, a simulação computacional tem sido empregada no estudo de eletrólitos baseados em líquidos iônicos³⁷⁻⁴¹ e em eletrólitos poliméricos contendo líquidos iônicos, como os derivados do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio.⁴²

O estudo sobre o mecanismo de transporte de íons em eletrólitos poliméricos vem sendo alvo de revisões na literatura.^{43,44} Desde os primeiros estudos realizados por Armand⁴⁵ na década de 70 sobre eletrólitos poliméricos baseados em POE contendo perclorato de lítio (LiClO₄), investigações de propriedades dinâmicas resultaram numa dicotomia sobre o mecanismo de transporte de espécies iônicas em matrizes poliméricas. Esta dicotomia durante anos e, ainda hoje, separa a contribuição amorfa da cristalina no que tange o estudo da condutividade. Recentes publicações comprovam haver condução de íons na fase cristalina, inclusive propondo mecanismos de transporte,^{46,47} em que íons Li⁺ atravessam canais formados pela conformação em hélice de cadeias de POE. Ainda que estudos nesta frente continuem contribuindo para o esclarecimento sobre tais propriedades dinâmicas, é bem estabelecido que a fase amorfa é responsável pela mobilidade de íons em eletrólitos poliméricos.^{48,49}

No exemplo do modelo polimérico em estudo neste trabalho, ou seja, a cadeia de POE, sabe-se que acima do ponto de fusão do POE puro (65 °C) há um equilíbrio estequiométrico entre a fase cristalina e a fase amorfa. E justamente na fase amorfa o movimento dos segmentos da cadeia, propiciado pela torção de diedros, permite a difusão de íons entre segmentos da própria cadeia e entre cadeias diferentes. Estes movimentos são aleatórios e responsáveis por mecanismos conhecidos como *intrachain hopping* ou *interchain hopping*.⁴³ Estudos recentes³¹

sobre a dinâmica de eletrólitos poliméricos baseados em POE-LiCLO₄ confirmam a ocorrência de *hopping* intra e inter cadeia de íons Li⁺. Outra frente de trabalho envolvendo eletrólitos poliméricos de POE-LiTFSI³⁴⁻³⁶ mostra cátions movendo-se ao longo da cadeia de POE, num regime subdifusivo, e cátions movendo segundo um mecanismo de *hopping* entre cadeias de POE.

Como apresentado acima, simulações por MD podem contribuir decisivamente para o entendimento de mecanismos de transporte de íons em eletrólitos poliméricos. No entanto, devemos mencionar aqui dois importantes fatores em Dinâmica Molecular que influem de modo essencial nos resultados obtidos: escala espacial (*length scale*) e escala temporal (*time scale*).⁵⁰⁻⁵² O avanço computacional tem permitido, hoje, o estudo de sistemas complexos em escala de nanosegundos, o que anos atrás não era possível. Ainda assim, mesmo que modelos permitam um aumento nas escalas espacial e temporal, devemos tomar cuidado ao interpretarmos os resultados sobre a dinâmica destes sistemas. Quanto à escala temporal, a simulação computacional tem conseguido interpretar processos de relaxação que antes só eram acessados por técnicas experimentais. Importantes contribuições têm permitido compreender a relaxação da estrutura de equilíbrio de POE puro,⁵³ bem como de eletrólitos poliméricos.^{24,25,54} Nestes estudos, o conjunto experimento-teoria-simulação forma uma base sólida na proposição de modelos que explicam não somente mecanismos de transporte mas elucidam os processos de relaxação da estrutura de equilíbrio e a relaxação segmental das cadeias do polímero.

A relaxação da estrutura local e do sistema como todo possui importante destaque no estudo da mobilidade iônica em eletrólitos poliméricos. A dinâmica de uma única partícula (*single dynamics*) ou a dinâmica coletiva (*collective dynamics*) são alvos de estudos nas mais diversas áreas, desde investigações sobre a dinâmica de líquidos formadores de vidro,⁵⁵⁻⁵⁷ de proteínas,⁵⁸ e em eletrólitos poliméricos.⁵⁹ Nesta linha, são muitos os modelos que tentam explicar mecanismos de difusão através da relaxação estrutural, tais como volume livre, em que a formação de vazios na estrutura permite a mobilidade de carreadores de carga, moléculas solvatadas ou segmentos da cadeia do polímero,⁶⁰ modelo de percolação dinâmica, desenvolvido por Druger, Nitzen e Ratner, no qual a mobilidade iônica é dada por saltos (*jumps*) entre posições vizinhas da cadeia polimérica.⁶¹ Pode-se destacar também o modelo de Rouse,⁶² que para um

modelo de POE constituído por cadeias curtas, a principal coordenação ao cátion é dada pelo oxigênio. Sendo assim, numa generalização deste modelo, cátion é ligado ao oxigênio, e este é conectado por forças que mimetizam um modelo simples de molas (*springs model*).⁶²⁻⁶⁴ Por outro lado, processos de relaxação estudados em líquidos precursores de vidro,^{55,56} como relaxação primária (ou relaxação alfa) e relaxação secundária (ou relaxação beta), têm sido aplicados também ao estudo de processos de relaxação em polímeros.^{53,59}

Neste capítulo iniciaremos nossa discussão sobre a dinâmica dos sistemas estudados a partir das funções de correlação de velocidade e reorientacional dos íons na matriz polimérica, bem como o estudo da relaxação diedral dado pela função de correlação correspondente. Em seguida serão discutidos os resultados de duas funções dinâmicas importantes no estudo da relaxação estrutural e mobilidade iônica, o auto termo da função de espalhamento intermediária, $F_s(\mathbf{k},t)$, e o deslocamento médio quadrático, MSD. A função de van Hove, que define a flutuação de densidade local no tempo também será usada como ferramenta de investigação no estudo sobre a dinâmica da estrutura de equilíbrio, caracterizada no capítulo anterior.

6.2 Objetivos

O principal objetivo deste capítulo é apresentar as propriedades dinâmicas num contexto de correlação entre a estrutura de equilíbrio caracterizada no capítulo anterior e os resultados experimentais apresentados no capítulo 4, procurando desta forma reunir informações que conectem estrutura e dinâmica dos sistemas estudados neste trabalho com os resultados experimentais obtidos.

6.3 Resultados e discussão

A dinâmica de eletrólitos poliméricos baseados em líquidos iônicos vem sendo explorada nos últimos anos e ainda encontra-se em fase incipiente quanto aos estudos computacionais. Os resultados discutidos nesta seção serão confrontados com a seção experimental e com estudos de propriedades dinâmicas de POE-LiClO₄³¹ e outros eletrólitos poliméricos de sais inorgânicos

simples.^{34-36,53-54} Serão discutidos resultados de MD realizados para os sistemas $P(OE)_n$ -[dmim]PF₆, $P(OE)_8$ -[bmim]PF₆ e $P(OE)_{16}$ -[bmim]PF₆, em que $n = 8, 16$ e 31 é o número de oxigênio por cátion imidazólio ($nO/cátion$). Discussões sobre o efeito da concentração e temperatura serão abordadas concomitantemente.

A dinâmica de líquido iônico (LI) puro tem sido alvo de recentes investigações que buscam compreender os motivos do seu lento processo de relaxação estrutural frente aos sais fundidos simples, em fase líquida.⁶⁵⁻⁶⁸ É claro que a grande vantagem do LI puro é sua larga faixa de estabilidade térmica como líquido, em temperatura próxima da T_{amb} , como já foi discutido na seção §4.3. Ainda assim, é interessante observar que a função dinâmica da autocorrelação (ACF) de velocidade dos íons decai assintoticamente a zero mais rapidamente em sais fundidos simples que em líquidos iônicos.⁶⁵ É com esta perspectiva que foi realizado o cálculo da ACF de velocidade tanto para o sistema [bmim]PF₆ puro como para os eletrólitos poliméricos $P(OE)_n$ -[dmim]PF₆, $P(OE)_8$ -[bmim]PF₆, focando interesse nas propriedades dinâmicas dos íons e suas diferenças em cada um dos sistemas.

A Fig. 6.1 mostra a ACF de velocidade, $C_v(t)$, do íon [dmim]⁺ no sistema $P(OE)_n$ -[dmim]PF₆, onde $n=8, 16$ e 31 . Um estudo sistemático variando o tamanho da cadeia nos cátions 1-alkil-3-metilimidazólio, realizado por Urahata e Ribeiro,³⁸ mostra que $C_v(t)$ dos cátions decai assintoticamente a zero próximo de 1 ps (veja Fig. 11 na Ref. 38). Como é observado na Fig. 6.1, nesta mesma escala de tempo decai a $C_v(t)$ para o cátion [dmim]⁺. No entanto, uma queda rápida a zero em torno de 0,1 ps representa um tempo de colisão médio típico do efeito gaiola (*cage effect*) característico da matéria condensada.

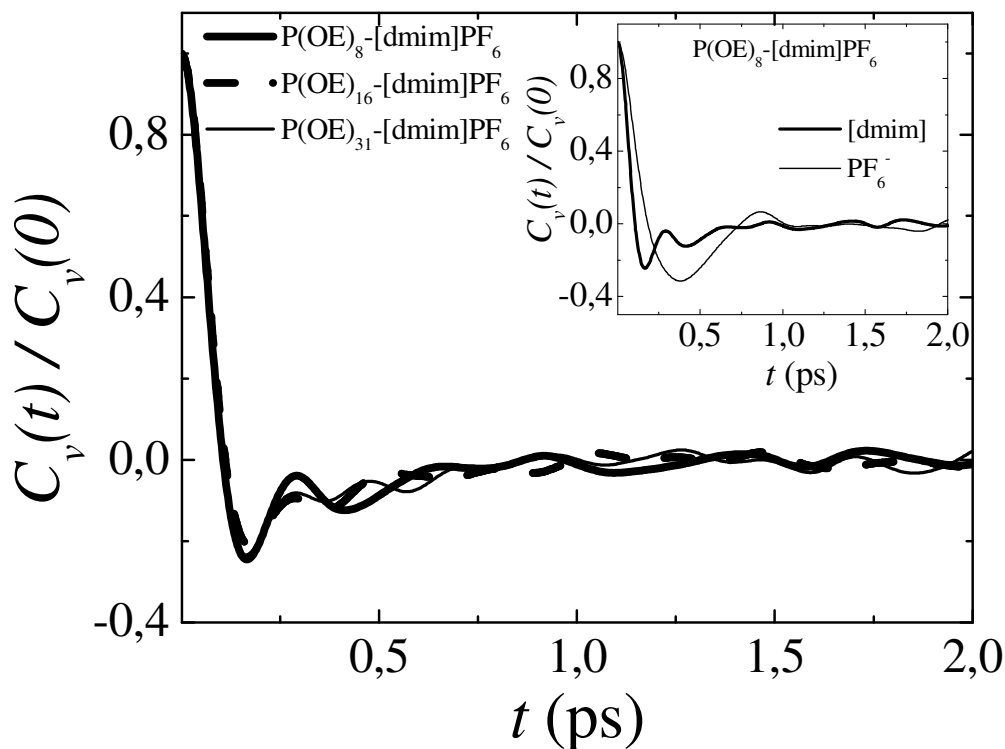


Figura 6.1 Função de autocorrelação de velocidade (ACF), $C_v(t)$, do íon $[\text{dmim}]^+$ nos sistemas $\text{P}(\text{OE})_n\text{-}[\text{dmim}]\text{PF}_6$, onde $n=8, 16$ e 31 . Em detalhe $C_v(t)$ para os íons $[\text{dmim}]^+$ e PF_6^- no sistema $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{dmim}]\text{PF}_6$.

Este padrão de queda na $C_v(t)$ pode ser visto em estudo das propriedades de transporte do cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio, $[\text{emim}]\text{Cl}$, com a diferença que neste último o padrão é do íon Cl^- , enquanto o cátion $[\text{emim}]^+$ decai lentamente a zero.⁶⁵ Trata-se de um comportamento típico de íons leves em sais fundidos, onde o contra-íon é pesado, a realização de movimentos oscilatórios (*rattling*) numa dinâmica de curto tempo. No detalhe da Fig. 6.1 pode-se ver que o padrão oscilatório ocorre em ambos cátion e ânion nos eletrólitos poliméricos estudados, sendo o efeito mais pronunciado no cátion $[\text{dmim}]^+$. O padrão mais oscilatório em cátions que em ânions na $C_v(t)$ indica que cátions experimentam uma dinâmica mais impedida (*solid-like*) que ânions. Este resultado revela que o cátion está preso localmente pelo ânion e também pela cadeia do POE, coerente com a estrutura de equilíbrio descrita no capítulo 5. Uma constatação importante vista

na Fig. 6.1 é que praticamente não há diferenças entre a $C_v(t)$ do cátion $[\text{dmim}]^+$ com a mudança de concentração.

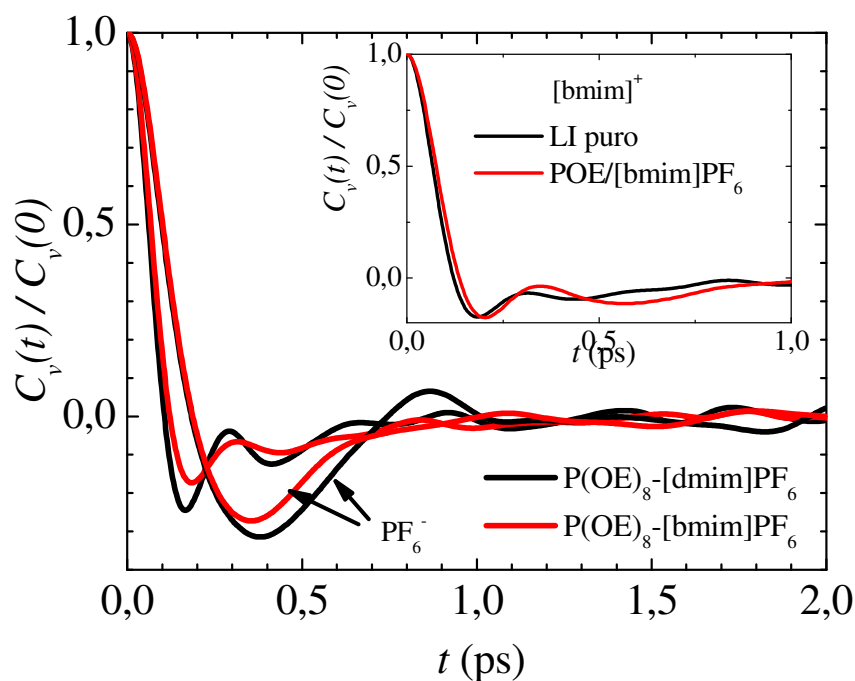


Figura 6.2 Função de autocorrelação de velocidade (ACF) do cátion $[\text{bmim}]^+$ nos sistemas $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ e $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$, e no detalhe $C_v(t)$ para o ânion PF_6^- .

A Fig. 6.2 mostra a $C_v(t)$ para o cátion $[\text{bmim}]^+$ e ânion PF_6^- nos sistemas $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{dmim}]\text{PF}_6$ e $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$, sendo mostrado em detalhe uma comparação entre a $C_v(t)$ do cátion $[\text{bmim}]^+$ nos sistemas $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ e $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$. Trata-se de um estudo comparativo no qual pode-se observar que mudança sutil na dinâmica local do cátion $[\text{bmim}]^+$ ocorre no eletrólito polimérico. Esta mudança é evidenciada pelo padrão oscilatório mais pronunciado existente no eletrólito polimérico. As oscilações em curto tempo (*short-time*) na $C_v(t)$, devido à dinâmica de *rattling* dos íons que são temporariamente bloqueados por sua esfera de coordenação, é mais pronunciada no caso do cátion $[\text{dmim}]^+$ que $[\text{bmim}]^+$. O período de oscilação dos ânions é maior que em ambos cátions nos eletrólitos poliméricos. O padrão mais oscilatório em cátions que em ânions na $C_v(t)$ é proveniente do comportamento já observado por simulações MD de líquidos iônicos puros.³⁸ Por outro lado, as oscilações na $C_v(t)$ do cátion

$[\text{bmim}]^+$ no $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$ é maior que no $[\text{bmim}]\text{PF}_6$. (veja detalhe da Fig. 6.2). Como visto no capítulo 3, a DOS é definida como a transformada de Fourier da função de correlação de velocidade e revela a dinâmica de curto tempo numa escala de frequência, como mostra a Fig. 6.3.

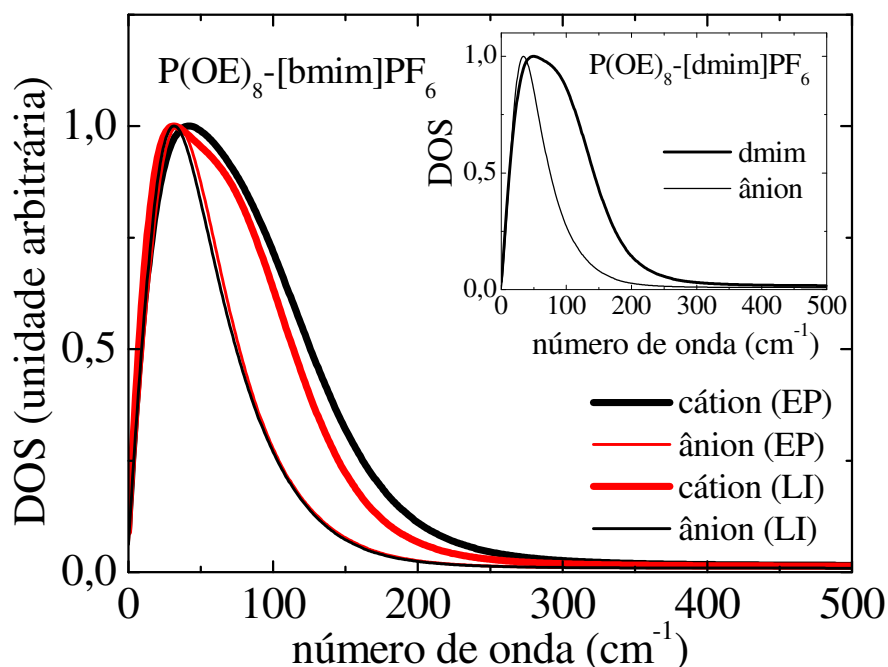


Figura 6.3 DOS total obtida para o cátion $[\text{bmim}]^+$ no eletrólito polimérico (linha grossa em negro) e no LI puro (linha grossa em vermelho), para o ânion PF_6^- no eletrólito polimérico (linha fina em negro) e no LI puro (linha fina em vermelho). Em detalhe a DOS para cátion e ânion no sistema $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{dmim}]\text{PF}_6$.

Pode-se observar na Fig. 6.3 que a DOS revela um perfil similar no espectro do ânion em ambos sistemas $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$ e $[\text{bmim}]\text{PF}_6$, enquanto que a DOS do cátion no eletrólito polimérico descola-se para maior frequência. Isto pode ser explicado a partir da estrutura de equilíbrio mostrada nas Figs. 5.4-5.5 (seção §5.4) e é reflexo da sutil diferença existente na $C_v(t)$ da Fig. 6.2. Ou seja, no ambiente local do eletrólito polimérico, cátion encontra-se coordenado tanto ao ânion quanto ao oxigênio da cadeia do POE. A característica mais importante da DOS nos sistemas $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{dmim}]\text{PF}_6$ e $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$ é a diferença dos resultados análogos para

o sistema POE-LiClO₄.³¹ A DOS do íon Li⁺ estende-se até 500 cm⁻¹, próprio da massa bem menor em comparação aos cátions imidazólios. Além disso, três picos bem resolvidos em 200, 300 e 400 cm⁻¹ formam a banda larga da DOS do íon Li⁺, explicados pela dinâmica anisotrópica do cátion que está fortemente coordenado pelos átomos de oxigênio da cadeia do POE e pelos ânions ClO₄⁻ (veja Fig. 4 na Ref. 31). Em contraste, a DOS dos cátions imidazólios revela uma dinâmica mais isotrópica em curto tempo nos eletrólitos poliméricos derivados do LI.

É importante salientar que bandas em frequências menores (*ca.* 100 cm⁻¹) correspondem a modos do tipo acústicos, enquanto bandas em frequências elevadas (*ca.* 300 cm⁻¹) correspondem a vibrações com caráter de modos estendidos (fônons) do tipo ópticos.⁶⁸ Uma análise usual na literatura é a comparação entre DOS e o espectro Raman experimental, mas tal comparação só é possível com uma proposição de como a polarizabilidade do material depende da dinâmica do líquido,⁶⁸ assunto este que não será abordado aqui, sendo alvo de estudo em outra frente de pesquisa do nosso grupo. Efeito de polarização no sistema promove maior mobilidade iônica e diminui possível formação de pares iônicos. Proposta de modelos polarizáveis para sistemas tão complexos envolvendo polímeros é alvo de recentes estudos.^{29,34,53}

O coeficiente de difusão, D , está relacionado à integral da função $C_v(t)$, como discutido no capítulo 3. É evidente que a dinâmica de curto tempo será refletida numa dinâmica de tempo longo, que pode ser bem representada pelo deslocamento quadrático médio (MSD) das partículas no sistema.⁵⁰ A Fig. 6.4 mostra o MSD calculado para as espécies CH₂ e O da cadeia de POE nos sistemas POE puro e P(OE)₈-[bmim]PF₆, revelando mudanças na dinâmica da cadeia do POE quando inserido LI à matriz polimérica. Estudos mostram que há uma queda substancial na dinâmica da cadeia do polímero quando sais inorgânicos são adicionados. Este efeito é conhecido como *slowing down effect*.

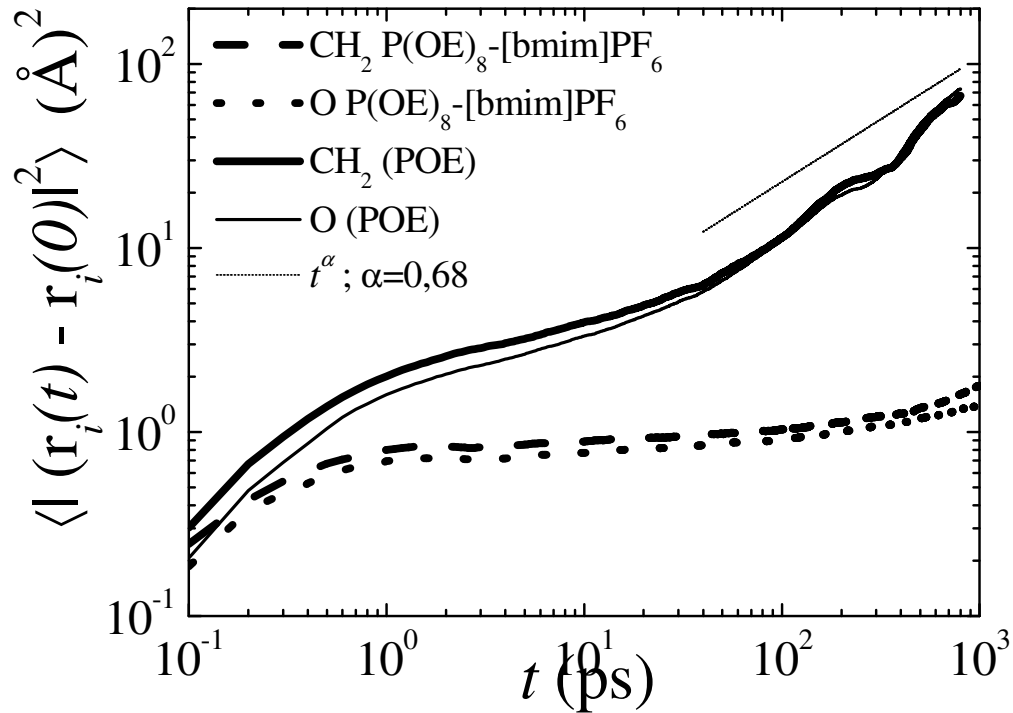


Figura 6.4 Deslocamento quadrático médio (MSD) para CH₂ e O da cadeia nos sistemas POE puro e P(OE)₈-[bmim]PF₆.

Cálculo similar para o grupo CH₂ em POE puro foi realizado por van Zon *et al.* (Fig. 1, Ref. 24). Os autores afirmam que o MSD do grupo CH₂ contribui com informação adicional sobre o comportamento difusivo da matriz polimérica (*host*). Quando o MSD é comparado proporcionalmente a t^α , em que α é um parâmetro que está relacionado ao movimento da cadeia numa aproximação gaussiana (segundo um modelo ideal de Rouse²⁴), valores entre 0,5 e 0,65 para POE puro e POE-NaI são obtidos. É importante salientar que valores em torno de 0,65 são frequentemente observados em simulações de modelos realísticos de polímeros fundidos.^{70,71}

A Fig. 6.4 revela o efeito sobre a dinâmica da cadeia no sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆, evidenciado pela diminuição do coeficiente angular no gráfico quando comparamos com o MSD do POE puro. Além disso, observa-se um valor de 0,68 para o parâmetro α na função t^α . Este

valor calculado para POE puro está em concordância com simulações de polímeros fundidos.²⁴ Trata-se de um resultado em concordância com o apresentado no capítulo 4, onde foi caracterizada a interação polímero-cátion na fase amorfa do sistema PEGdME-LI, e também justificado pelas previsões no capítulo 5 sobre a estrutura de equilíbrio do sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆, Fig. 5.4.

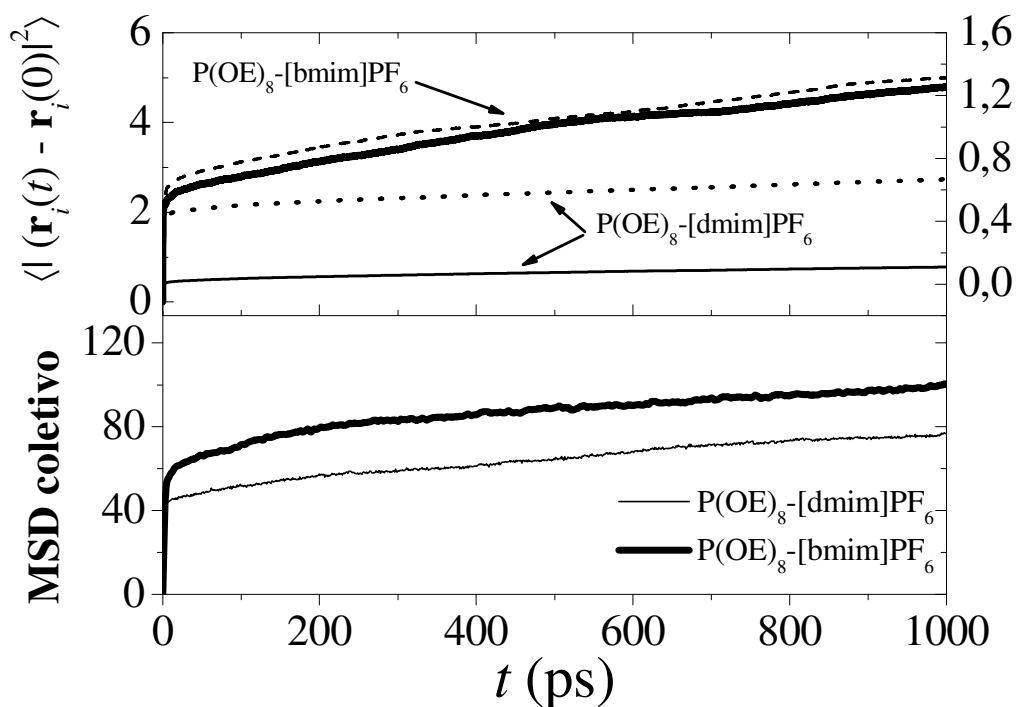


Figura 6.5 Deslocamento quadrático médio (MSD) para os íons PF₆⁻, [dmim]⁺ e [bmim]⁺ (painel superior). O eixo à direita refere-se ao ânion (linhas tracejadas), enquanto à esquerda o MSD dos cátions. MSD coletivo dos sistemas P(OE)₈-[dmim]PF₆ e P(OE)₈-[bmim]PF₆ (painel inferior). A unidade do MSD está em Å².

No regime linear em tempo longo pode-se obter o coeficiente de difusão através do MSD, determinado por $\delta t D = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$, como visto na seção §3.2. A Fig. 6.5 mostra o MSD calculado para as espécies iônicas nos sistemas P(OE)₈-[dmim]PF₆ e P(OE)₈-[bmim]PF₆ (painel superior), bem como o MSD coletivo dos íons (painel inferior). A condutividade teórica, em uma versão coletiva do MSD, leva em conta a contribuição de todas as partículas iônicas do meio. A medida experimental faz uso da aplicação de um potencial externo, fazendo com que íons

migram para os pólos opostos de carga no eletrodo. Sendo assim, uma comparação da ordem de magnitude dos valores de condutividade calculada e experimental é o interesse principal do método teórico proposto.

Pode-se observar no painel superior da Fig. 6.5 uma diferença considerável na escala do MSD das espécies iônicas, cátions [dmim]⁺ e [bmim]⁺ (eixo à esquerda), e o ânion PF₆⁻ (eixo à direita). Observa-se maior mobilidade das espécies iônicas do sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆ que em P(OE)₈-[dmim]PF₆, dada pela maior inclinação da reta em regime linear. Propriedades de transportes em líquidos iônicos tem sido tema de constante investigação.⁷²⁻⁷³ Sabe-se que líquidos iônicos diferem nas propriedades físico-químicas conforme mudamos o tamanho dos ânions e/ou cátions substituintes. Em particular, líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio apresentam propriedades de transporte significativamente diferentes quando substituímos o radical do anel, ou seja, um grupo metil por butil. Urahata e Ribeiro³⁷ observaram esta tendência em estudo recente, através de uma investigação sistemática, mudando-se o comprimento da cadeia alquílica e o tamanho dos ânions.

O efeito da concentração do LI sobre *D* calculado é mostrado na tabela 6.1 para os sistemas P(OE)_{*n*}-[dmim]PF₆, enquanto que a tabela 6.2 revela o efeito de temperatura para o sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆, bem como uma comparação com o coeficiente de difusão calculado para o sistema [bmim]PF₆ à 400 K.

Nota-se na tabela 6.1 que a condutividade aumenta com a adição de LI, justificada pelo aumento de transportadores de carga. Observa-se também um aumento na condutividade com aumento da temperatura (tabela 6.2). Este último está em concordância com o resultado obtido no capítulo 4. O coeficiente de difusão calculado, *D*, para cátions é maior que *D* para ânions, sendo o MSD dos átomos de oxigênio do POE menores que o MSD iônico. Isto está em contraste com o *D* calculado para POE-LiClO₄,³¹ em que *D* do polímero é sempre maior que *D* iônico, em toda faixa de concentração e temperatura investigada. Simulações MD têm mostrado que a mobilidade dos íons Li⁺ é dependente da movimentação dos segmentos da cadeia de POE.³¹ No caso dos eletrólitos poliméricos de LI, contudo, o deslocamento do cátion imidazólio é menos dependente, já que *D* do cátion é maior que *D* do polímero. Além disso, observa-se que a condutividade

estimada pela equação de Nernst-Einstein, κ^{NE} , é maior que a condutividade calculada pelo MSD coletivo, κ , tal como em estudos anteriores por simulação MD de eletrólitos poliméricos^{20,31}. O fato de κ para P(OE)₈-[dmim]PF₆ ser seis vezes menor que κ para P(OE)₈-[bmim]PF₆ não deve ser explicado apenas com base na formação de par iônico, visto que κ/κ^{NE} para P(OE)₈-[bmim]PF₆, 0,67, é da ordem à razão κ/κ^{NE} para P(OE)₈-[dmim]PF₆, 0,58. Sendo κ^{NE} uma propriedade derivada do deslocamento quadrático médio de partícula única (*single dynamics*), a razão κ/κ^{NE} revela a importância da correlação de termos cruzados na dinâmica iônica (*collective dynamics*).⁶⁸

Tabela 6.1 Coeficientes de difusão D e condutividade κ calculados para os sistemas P(OE) _{n} -[dmim]PF₆, P(OE)₈-[bmim]PF₆ e [bmim]PF₆ a 400 K.

| | D^+ (cm ² .s ⁻¹) | D^- (cm ² .s ⁻¹) | D_o (cm ² .s ⁻¹) | κ (S.cm ⁻¹) | κ/κ^{NE} |
|--|---|---|---|--------------------------------|----------------------|
| P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆ | 0,45.10 ⁻⁸ | 0,31.10 ⁻⁸ | 0,32.10 ⁻⁸ | 0,31.10 ⁻⁴ | 0,58 |
| P(OE) ₁₆ -[dmim]PF ₆ | 0,90.10 ⁻⁸ | 0,54.10 ⁻⁸ | 0,46.10 ⁻⁸ | 0,15.10 ⁻⁴ | 0,25 |
| P(OE) ₃₁ -[dmim]PF ₆ | 2,53.10 ⁻⁸ | 1,68.10 ⁻⁸ | 1,41.10 ⁻⁸ | 0,19.10 ⁻⁴ | 0,20 |

Os valores de condutividade calculados, tabela 6.2, estão cerca de uma ordem de grandeza menor que as condutividades obtidas na mesma faixa de temperatura em relação ao trabalho experimental. Por exemplo, a condutividade calculada do LI puro é de 3,2.10⁻³, a 400 K, enquanto o valor experimental é de 1,7.10⁻², a 373 K (tabela 4.2, §4.3.3). Outras simulações MD reportam a mesma diferença entre condutividades calculada e experimental,^{31,36} por exemplo em POE-LiClO₄,³¹ cuja condutividade é uma ordem de grandeza menor em relação aos dados experimentais, comportamento similar ao encontrado em simulações MD para o sistema POE-LiI.²⁰ Ainda assim, pode-se afirmar que estes resultados mostram modelos coerentes e transferíveis, já que foram utilizados em trabalhos anteriores realizados por Urahata^{37,38} e Siqueira.³¹

Tabela 6.2 Coeficientes de difusão D e condutividade κ calculados para o sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆ em diferentes temperaturas.

| P(OE)₈-[bmim]PF₆ | | | | | |
|---|---|---|---|--------------------------------|----------------------|
| | D^+ (cm ² .s ⁻¹) | D^- (cm ² .s ⁻¹) | D_o (cm ² .s ⁻¹) | κ (S.cm ⁻¹) | κ/κ_{NE} |
| 298 K | 0,74.10 ⁻⁸ | 0,38.10 ⁻⁸ | 0,28.10 ⁻⁸ | 0,27.10 ⁻⁴ | 0,38 |
| 323 K | 1,12.10 ⁻⁸ | 0,69.10 ⁻⁸ | 0,66.10 ⁻⁸ | 0,93.10 ⁻⁴ | 0,65 |
| 400 K | 3,57.10 ⁻⁸ | 0,98.10 ⁻⁸ | 0,83.10 ⁻⁸ | 1,94.10 ⁻⁴ | 0,67 |
| 500 K | 5,98.10 ⁻⁸ | 2,98.10 ⁻⁸ | 6,45.10 ⁻⁸ | 7,11.10 ⁻⁴ | 0,60 |
| [bmim]PF₆ | 1,41.10 ⁻⁶ | 0,62.10 ⁻⁶ | - | 3,2.10⁻³ | 0,11 |

Urahata e Ribeiro^{37,38} em seus estudos sobre propriedades estruturais e dinâmicas de líquidos iônicos mostraram que a simetria do cátion [dmim]⁺ possui relação estreita com a dinâmica do sistema. Foi mostrado que há uma coordenação simétrica dos ânions e um pronunciado efeito gaiola nos líquidos iônicos derivados do cátion [dmim]⁺. A quebra desta simetria com a substituição de um radical metil pelo butil torna o cátion menos rígido. Esta dinâmica, possivelmente, é decisiva para o aumento dos coeficientes de transporte do sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆, e pode ser compreendida quando as componentes vetoriais do deslocamento do cátion [bmim]⁺ (Fig.6.6) são calculadas (Fig. 6.7).

A Fig. 6.7 mostra o MSD calculado para as componentes NN, NN_⊥ e normal ao plano do anel do cátion [bmim]⁺ no sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆. Observa-se maior contribuição da componente normal para a mobilidade do cátion, seguida da componente NN_⊥ e NN. Este resultado é importante, pois no capítulo 5 foi mostrado que a coordenação do cátion pela cadeia do polímero ocorre, preferencialmente, pelas regiões acima e abaixo do anel (Fig. 5.8, seção 5.4). É possível que a flexibilidade dos segmentos da cadeia de POE seja responsável pela maior mobilidade na direção normal ao plano do cátion [bmim]⁺.

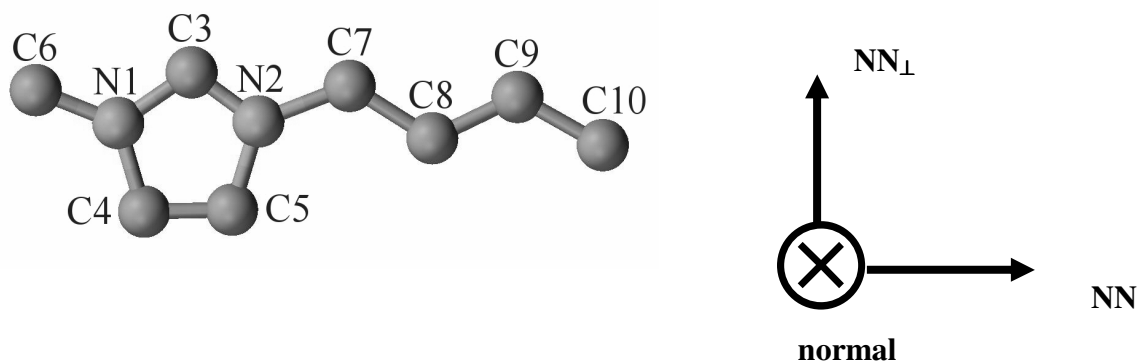


Figura 6.6 Estrutura esquemática do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio com átomos numerados. Como referência das componentes vetoriais, mostramos a direção ao longo da cadeia (NN), perpendicular à direção NN através do átomo C3 (NN_⊥), e normal ao plano do anel.

O movimento dos diedros da cadeia contribui para a formação de vazios, que podem ser ocupados pelos cátions. Outras duas propriedades podem ajudar na elucidação desta dinâmica local, a ACF reorientacional, $C_r(t)$, e a ACF dos diedros, $C_d(t)$.

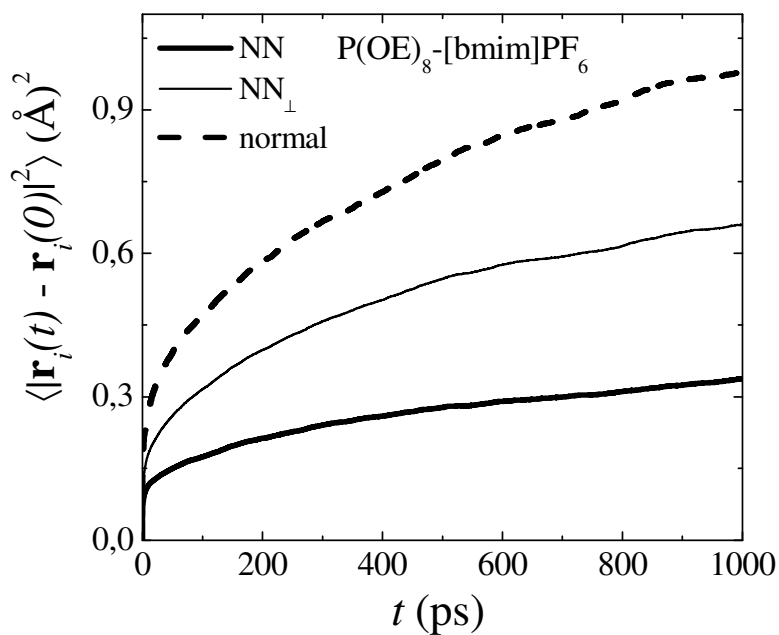


Figura 6.7 MSD das componentes vetoriais do cátion [bmim]⁺ no sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆ a 400K.

A Fig. 6.8 mostra a função $C_r(t)$ do cátion $[\text{bmim}]^+$ no LI puro e no eletrólito polimérico $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$, ambos em 400 K. É evidente uma relaxação mais lenta no eletrólito polimérico em comparação ao LI puro. No entanto, uma forma semelhante de relaxação é observada, já que em ambos os sistemas as componentes NN_\perp e normal ao plano decaem mais rapidamente em relação à componente NN . A dinâmica local do complexo polímero-LI dada pela relaxação reorientacional do cátion é complementada com a relaxação dos diedros, tanto os diedros da cadeia de POE, quanto o diedro do grupo butil, como mostra a Fig. 6.9.

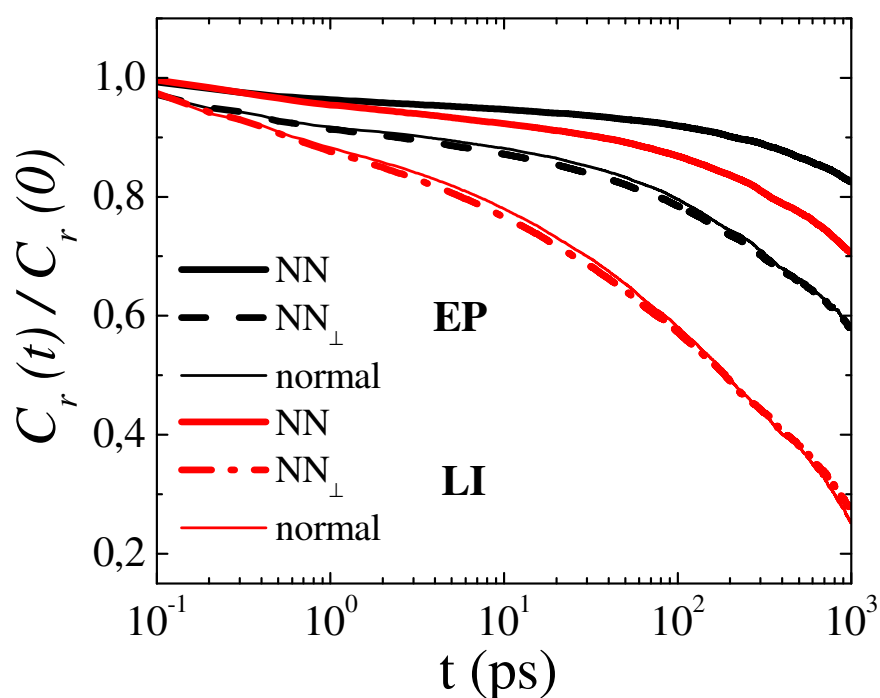


Figura 6.8 Função de autocorrelação (ACF) reorientacional, $C_r(t)$, das componentes vetoriais do cátion $[\text{bmim}]^+$ no IL puro e no sistema $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$, ambos em 400 K.

A função de autocorrelação (ACF) do diedro, $C_d(t)$, é mostrada na Fig. 6.9. Nota-se que a relaxação do diedro do grupo butil, no LI puro, e o diedro da cadeia de POE, no sistema $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$, estão coerentes com os resultados mostrados pela $C_r(t)$ e MSD das componentes vetoriais do cátion. Ou seja, o diedro do grupo butil no cátion bmim^+ está relaxando mais rapidamente no LI puro que no eletrólito polimérico. O detalhe da Fig. 6.9 mostra a $C_d(t)$ dos diedros da cadeia no POE puro e no eletrólito polimérico $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$. Está claro nesta

figura que o diedro no POE puro relaxa em torno de 100 ps, enquanto que no eletrólito polimérico o diedro relaxa em tempo maior.

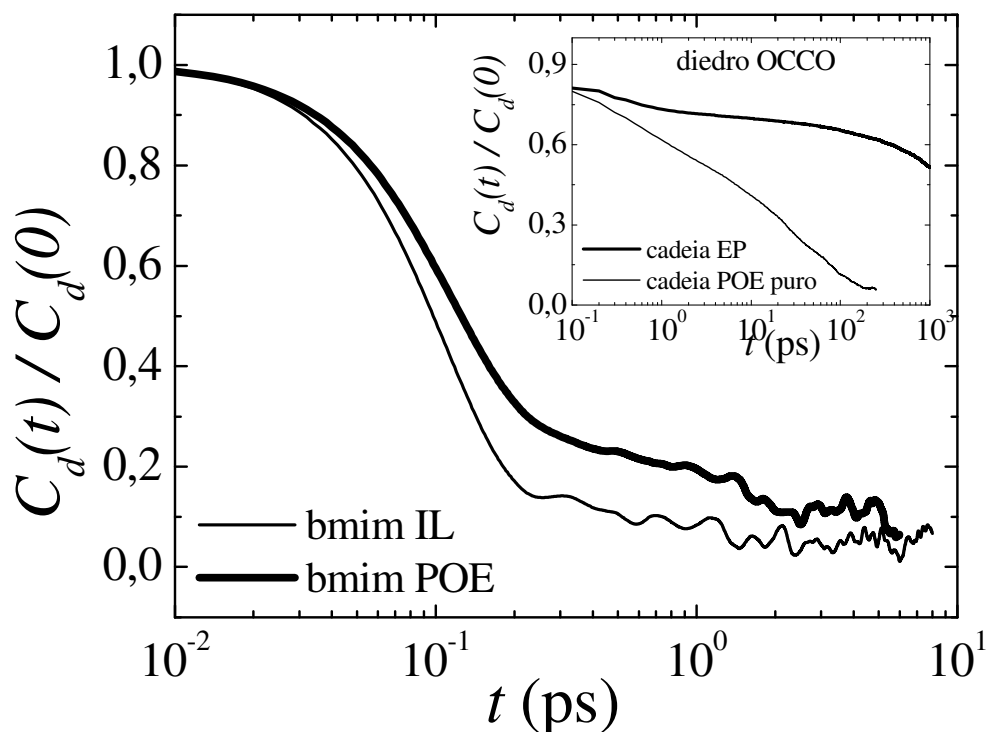


Figura 6.9 Função de autocorrelação (ACF) para os diedros do radical butil no cátion [bmim]⁺: LI puro (linha fina), eletrólito polimérico (linha em negrito). No detalhe, $C_d(t)$ do diedro OCCO da cadeia no POE puro e no P(OE)₈-[bmim]PF₆.

Este resultado contribui para a comprovação do efeito sobre a dinâmica que ocorre quando se adiciona LI ao polímero e está em excelente concordância com os resultados obtidos no cálculo do coeficiente de transporte dos eletrólitos poliméricos. Além disso, esta diminuição na dinâmica dos segmentos da cadeia de POE está em acordo com modelos teóricos que justificam as propriedades de transporte em materiais. É possível que esta lenta relaxação local tenha contribuição na relaxação do sistema como um todo (*bulk*), o que será discutido mais à frente. Por outro lado, a baixa taxa de decaimento da $C_d(t)$ no eletrólito polimérico indica maior rigidez da cadeia de POE e conseqüente aumento da T_g do sistema, fato comprovado pelas medidas experimentais realizadas no capítulo 4 (Fig. 4.4). É importante salientar também que o

efeito sobre a dinâmica é mais sentido pela cadeia do polímero que pelo cátion imidazólio, constatado pela diferença na $C_d(t)$ e $C_r(t)$ do cátion no LI puro e no eletrólito polimérico, em comparação a cadeia de POE no polímero fundido e no eletrólito polimérico.

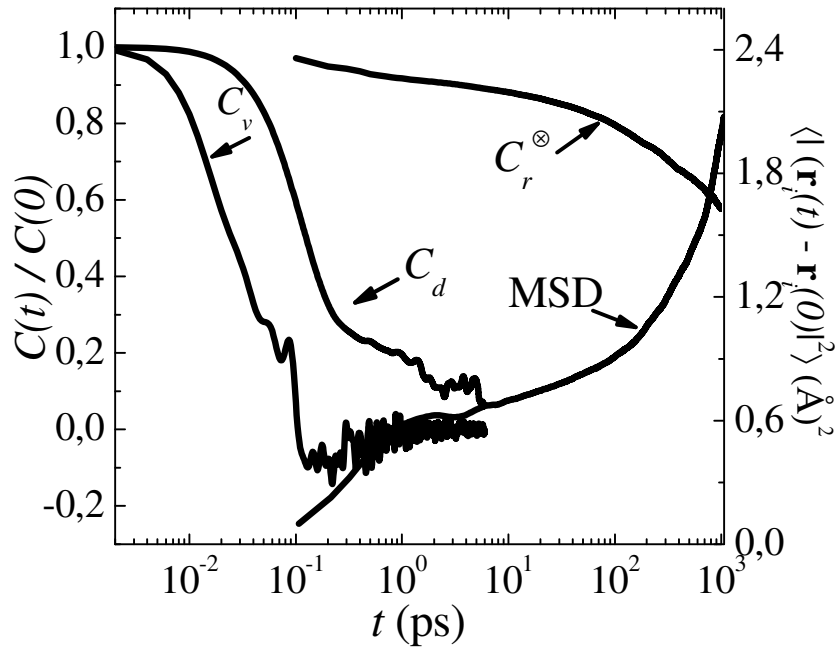


Figura 6.10 Comparação de algumas funções de correlação no tempo do cátion $[\text{bmim}]^+$ no $\text{P}(\text{OE})_8\text{-}[\text{bmim}]\text{PF}_6$. A figura mostra as ACFs de velocidade do centro de massa do cátion, $C_v(t)$, do ângulo diedro da cadeia 1-butil, $C_d(t)$, a projeção reorientacional normal ao plano do anel, C_r^\otimes , e o MSD do centro de massa do cátion. Deve ser notado que a escala do MSD está à direita na figura.

A Fig. 6.10 mostra uma perspectiva em escala temporal das várias dinâmicas que ocorrem no sistema, evidenciando uma hierarquia dos processos dinâmicos do LI inserido na matriz polimérica. A rápida relaxação do grupo butil e oscilações na $C_v(t)$ ocorrem em escala de subpicosegundos, enquanto MSD e a $C_r(t)$ ainda estão num primeiro estágio de relaxação, dado por movimentos do tipo *rattling* e libracionais. O resultado mostrado na Fig. 6.10 está em concordância com resultados anteriormente previstos na dinâmica de líquido iônicos (Ref. 38, Fig. 11) e em correlação com a proposição de que, em transições de fase a partir da fase cristalina

de LI, distintos graus de liberdade são ativados durante o processo de relaxação estrutural. Uma descrição em detalhe destes processos dinâmicos em líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio pode ser visto na literatura.^{38,68}

6.3.1 Processos de Relaxação Estrutural.

Enquanto a função de distribuição radial, $g(r)$, vista na Fig. 5.4 da seção §5.4, mostra a estrutura de equilíbrio do líquido, a função de espalhamento intermediária, $F(\mathbf{k},t)$, revela a relaxação da estrutura em diferentes escalas espaciais. $F(\mathbf{k},t)$ é a transformada de Fourier espacial da função de van Hove,⁴¹ $G(r,t)$, que dá a correlação simultânea espaço-temporal. Na extensão espacial onde há uma ordem na estrutura,³⁹ *i.e.*, para k correspondente ao pico principal em $S(k)$, $F(\mathbf{k},t)$ decai mais lentamente, ou seja, uma relaxação mais lenta da estrutura nesta dimensão espacial. Em simulações MD, o cálculo de funções de correlação coletivas como $F(\mathbf{k},t)$ demanda longo tempo de computação, sendo necessária uma amostragem estatística maior do que propriedades de partículas individuais (*single-particle*) como, por exemplo, o coeficiente de difusão.

A Fig. 6.11 (painel A) mostra $F(\mathbf{k},t)$ para o sistema P(OE)₈-[dmim]PF₆ comparado ao POE puro fundido a 400 K, em diferentes vetores de onda \mathbf{k} . A estrutura de equilíbrio revelada pelo $S_{\alpha\beta}(k)$ (seção §5.4) mostra algumas faixas de interesse que podemos investigar a relaxação da correlação entre cadeias do polímero e cátion-cátion, como em $|\mathbf{k}|=1,7 \text{ \AA}^{-1}$ e $|\mathbf{k}|=1,0 \text{ \AA}^{-1}$, respectivamente. Regiões em baixo vetor de onda, espaço recíproco, representam flutuações de densidade em r grande, espaço real. Comparamos nesta figura a relaxação estrutural da correlação de densidades devido às interações entre cadeias do polímero, em $|\mathbf{k}|=1,7 \text{ \AA}^{-1}$. A estrutura relaxa bem mais lentamente para o POE em líquido iônico, linha pontilhada, que para POE fundido, linha sólida fina. Observa-se também que flutuações de densidade devido à ordem em escala intermediária (IRO), $|\mathbf{k}|=0,5 \text{ \AA}^{-1}$ demoram mais tempo para relaxarem que flutuações devido às interações de curto alcance (*short range*), $|\mathbf{k}|=1,7 \text{ \AA}^{-1}$. É importante notar que a estrutura no polímero fundido relaxou totalmente em torno de 100 ps, enquanto que a estrutura no sistema P(OE)₈-dmimPF₆, em 1ns, ainda não relaxou. Esta é mais uma comprovação do efeito

slowing down observado no MSD, ou seja, observa-se uma relaxação mais lenta das cadeias no sistema POE-LI.

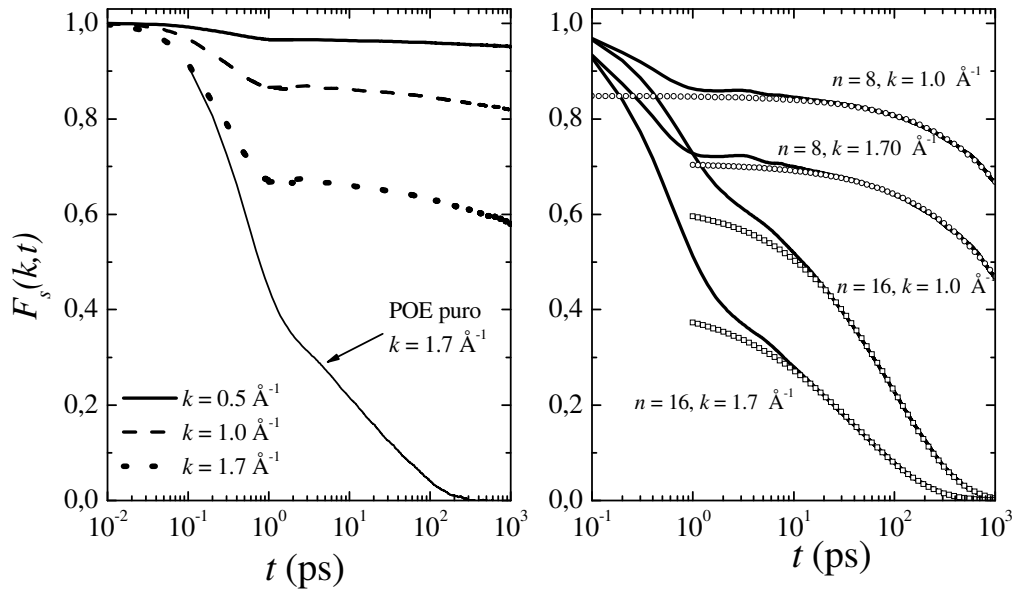


Figura 6.11 Auto-termo da função de espalhamento intermediária, $F_s(\mathbf{k},t)$, para o sistema $P(OE)_8$ -dmimPF₆ e POE puro fundido a 400 K (painel A), e $F_s(\mathbf{k},t)$ para os sistemas $P(OE)_8$ -bmimPF₆ e $P(OE)_{16}$ -bmimPF₆ a 400 K (painel B). Os círculos no painel B são o melhor ajuste, no regime de relaxação alfa, pela função KWW.

A adição de sais ao polímero torna sua dinâmica lenta e, conseqüentemente, diminui os valores das propriedades de transporte. Constata-se que o sistema $P(OE)_8$ -[bmim]PF₆ possui uma dinâmica mais rápida que o sistema $P(OE)_8$ -[dmim]PF₆. Sendo assim, o painel B da Fig. 6.11 mostra o $F_s(\mathbf{k},t)$ para os sistemas $P(OE)_8$ -[bmim]PF₆ e $P(OE)_{16}$ -[bmim]PF₆, em $|\mathbf{k}|=1,0 \text{ \AA}^{-1}$ e $|\mathbf{k}|=1,7 \text{ \AA}^{-1}$, ajustado segundo a função de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), equação 6.1, ou função exponencial esticada (*stretched exponential function*).⁵⁹ Nota-se claramente que o tempo de vida das correlações em diferentes vetores de onda é mais longo para os sistemas que contém maior concentração de íons. As flutuações de densidade em $|\mathbf{k}|=1,7 \text{ \AA}^{-1}$, faixa que temos o pico principal no $S(k)$, dado pelas correlações entre as cadeias do POE, relaxam mais rapidamente que flutuações de densidade em $|\mathbf{k}|=1,0 \text{ \AA}^{-1}$. Este resultado pode ser explicado pela estrutura de equilíbrio encontrada, já que foi previsto que a cadeia de POE enlaça o cátion [bmim]⁺. Além

disso, em $|\mathbf{k}|=1,0 \text{ \AA}^{-1}$ têm-se as correlações entre os cátions, que coordenam não somente com ânions, como também com o polímero. Este efeito é mais sentido no sistema que possui maior número de íons.

O ajuste realizado nas funções $F(\mathbf{k},t)$ permitiu o cálculo do tempo de relaxação da estrutura e sua correlação com processos dinâmicos de relaxação descritos em trabalhos com modelos de polímero fundido e/ou em eletrólito polimérico. Este ajuste segundo a função KWW tem origem em estudos de processos de relaxação em líquidos formadores de vidro^{55,69,74} e é dada pela equação 6.1:⁷⁰

$$\phi(t) = f \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (6.1)$$

em que f é um termo de amplitude, τ é o tempo de relaxação característico e β é o parâmetro exponencial conhecido como *stretching exponent*, representando o desvio de um processo de relaxação puramente exponencial ($\beta = 1$).

Nos últimos anos, muitos autores têm usado este tratamento matemático para explicar a dinâmica de polímeros fundidos, bem como de eletrólito polimérico.^{24,25,70} Trata-se de um ajuste numa faixa de tempo em que ocorre a relaxação do sistema como um todo (*bulk*), numa escala de comprimento de onda pequeno (k grande). Esta relaxação é conhecida como relaxação primária ou relaxação alfa (α *relaxation*). Ou seja, na Fig. 6.11 (painel B) seria acima de 10^1 ps. Pode-se observar também que antes desta faixa de tempo, há um regime em que a mudança no eixo dos y é muito pequena quando t varia, ou seja, quando a $F(\mathbf{k},t)$ torna-se quase constante (*horizontal*), determinando outro tipo de relaxação. Este regime é conhecido como relaxação secundária ou beta (β *relaxation*), devido às flutuações de densidade intermolecular, locais. No fim deste processo de relaxação β é que se inicia a relaxação α do sistema macromolecular. Fica claro que a relaxação do sistema como um todo depende das relaxações locais e que somente após estas relaxações é que o sistema pode perder a memória da configuração original. A região de platô (relaxação β) seguida de um processo de relaxação lento (relaxação α) é típica de líquidos formadores de vidro,^{55,69,74} onde no regime subresfriado os átomos ainda possuem energia térmica suficiente para quebrar as gaiolas formadas pela vizinhança. Uma teoria conhecida como

acoplamento de modos ou *mode-coupling theory* (MCT) tem sido usada para explicar a dinâmica de líquidos subresfriados e, recentemente, estendida também ao estudo de polímeros fundidos subresfriados.⁵⁹

O tempo de relaxação em tempo longo, τ_α , é obtido pelo ajuste dos parâmetros na função KWW de acordo com a função Gamma:⁷⁵

$$\langle \tau_\alpha \rangle = (\tau / \beta) \Gamma(1 / \beta) \quad (6.2)$$

em que τ e β são calculados a partir da equação 6.1, e Γ é conhecida como função gama, sendo o valor de $\Gamma(x)$ encontrado em tabelas matemáticas,⁷⁹ onde $x = 1/\beta$. Assim, os valores de τ e τ_α para os sistemas são dados na tabela 6.3.

Tabela 6.3 Parâmetros do ajuste da função $F(\mathbf{k}, t)$ pelas equações 6.1 e 6.2.

| | P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆ | | P(OE) ₁₆ -[bmim]PF ₆ | |
|-------------------|---|---------------------|--|----------------------|
| | 400 K | | | |
| | k (Å ⁻¹) | | k (Å ⁻¹) | |
| | 1,0 | 1,7 | 1,0 | 1,7 |
| β | 0,68 | 0,63 | 0,68 | 0,60 |
| τ (ps) | 8224 | 4162 | 99 | 42 |
| τ_α (s) | $1,2 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-9}$ | $1,4 \cdot 10^{-10}$ | $7,0 \cdot 10^{-11}$ |

Tempo de relaxação típico da estrutura de líquidos é cerca de $10^{-9} - 10^{-10}$ s.⁶⁸ Observa-se, primeiramente, na tabela 6.3, que os valores encontrados para os sistemas P(OE)₈-[bmim]PF₆ e P(OE)₁₆-[bmim]PF₆ a 400 K está em concordância com resultados obtidos para sistemas contendo POE e sais inorgânicos.⁷⁰ Outra constatação importante é a dependência do tempo de relaxação com o vetor de onda. Em $|\mathbf{k}|=1,0 \text{ \AA}^{-1}$, escala espacial grande, tempos de relaxação maiores são previstos em diferentes concentrações de íons, na mesma temperatura. Veja também que β não depende fortemente do vetor de onda e da concentração dos íons no sistema.

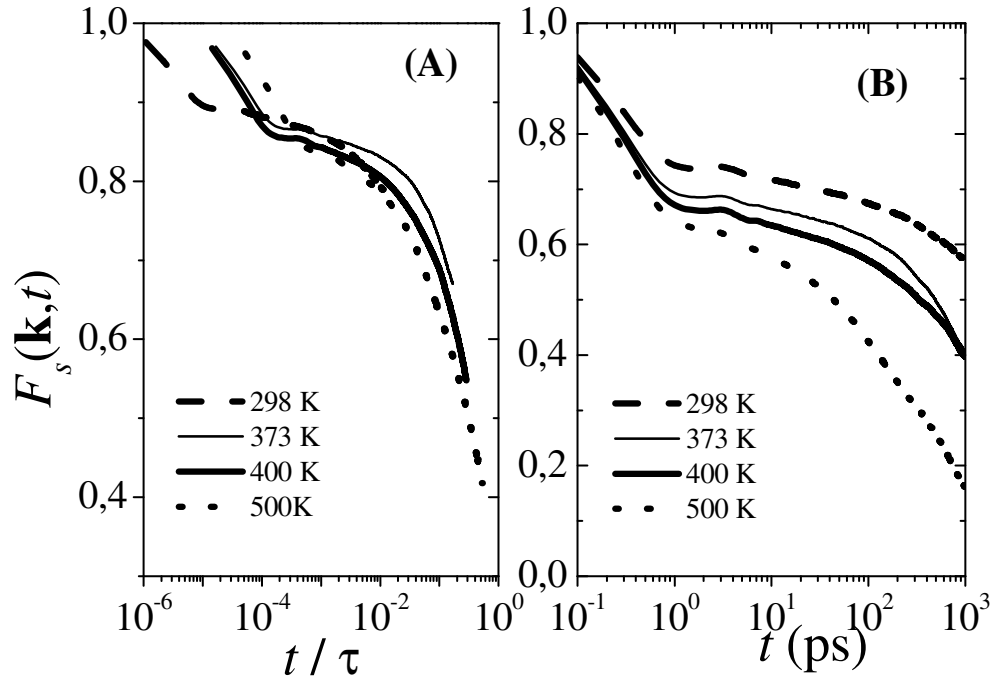


Figura 6.12 Auto-termo da função de espalhamento intermediária, $F_s(\mathbf{k},t)$, para o sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆ em tempo reduzido (t/τ) (painel A), e $F_s(\mathbf{k},t)$ para o sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆ dependente da temperatura (painel B).

Um modelo simples que descreve a dinâmica de polímeros prediz $\beta = 0,5$ (independente do comprimento de onda) e $\tau \sim k^{-4}$.⁵⁹ O ajuste pela função KWW numa escala em tempo longo prediz uma forma funcional de decaimento independente da temperatura, como pode ser visto em trabalhos realizados por A.van. Zon *et al.*⁷⁰ Segundo os autores, o parâmetro β é fracamente dependente do vetor de onda k . Em sistemas contendo POE, β varia de 0,65 no limite de comprimento de onda grande ($k \rightarrow 0$) a aproximadamente 0,5 em comprimentos de onda pequenos (k grande). Este comportamento também tem sido visto em simulações de outros polímeros fundidos,⁷⁶ bem como em experimentos de espalhamento de nêutrons.⁷⁷

A Fig. 6.12 (painel B), a baixa temperatura (298 K), mostra um comportamento do $F(\mathbf{k},t)$ típico de líquido formador de vidro: um processo rápido, seguido por um platô, a relaxação β , e finalmente a relaxação α . Este perfil da função $F(\mathbf{k},t)$ é previsto em cálculos por MD realizados por van Zon *et al.* para modelos de POE fundido⁷⁰. Nestes estudos, os autores realizaram

simulações MD em ampla faixa de temperatura, desde 192 K até 528 K. Em líquidos monoatômicos simples, a relaxação α é relacionada ao movimento difusivo dos átomos, enquanto a relaxação β está correlacionada ao movimento dos átomos na gaiola. Um aumento da temperatura diminui o tempo de correlação das flutuações de densidade. No gráfico de uma curva mestre (painel A da Fig. 6.12), em que o tempo é normalizado pelo tempo reduzido t/τ , pode-se observar que o $F(\mathbf{k},t)$ dependente da temperatura são similares, indicando um mesmo comportamento de relaxação nesta escala de tempo, no regime da relaxação α . Este comportamento é conhecido como princípio da superposição tempo-temperatura e um dos resultados fundamentais na proposição da MCT. A. van Zon *et al.*⁷⁰ demonstram esta relação para POE fundido em diferentes vetores de onda e constatam que após $1,0 \text{ \AA}^{-1}$ há forte dependência com k e um desvio da curva mestre. Os resultados obtidos no painel A da Fig. 6.12 foram em $|\mathbf{k}| = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$, o qual corresponde ao pico em $S(k)$ devido às correlações entre os íons na matriz polimérica.

Um cálculo similar ao da tabela 6.3 foi realizado com o objetivo de investigar o efeito da temperatura sobre o tempo de relaxação, tomando os sistemas P(OE)₈-[bmim]PF₆ e P(OE)₁₆-[bmim]PF₆ em dois pontos de temperatura bem distintos, 298 e 400 K, e mantendo k igual a $1,7 \text{ \AA}^{-1}$, pico principal no $S(k)$ (Fig. 5.14, seção 5.4). O resultado do cálculo do tempo de relaxação para os sistemas P(OE)₈-[bmim]PF₆ e P(OE)₁₆-[bmim]PF₆ estão mostrados na tabela 6.4. Percebe-se claramente que para o mesmo valor de k o parâmetro β varia com a temperatura. O valor de β para o sistema P(OE)₁₆-[bmim]PF₆ a 298 K é o que mais desvia do comportamento puramente exponencial e difere em relação aos outros cálculos, que mostram o parâmetro variando entre 0,51 – 0,61. Nota-se também que o aumento da temperatura diminui o tempo de relaxação.

Tabela 6.4 Parâmetros do ajuste da função $F(\mathbf{k},t)$ pelas equações 6.1 e 6.2 para os sistemas $P(\text{OE})_8\text{-bmimPF}_6$ e $P(\text{OE})_{16}\text{-bmimPF}_6$, em 298 e 400 K.

| | $P(\text{OE})_8\text{-bmimPF}_6$ | | $P(\text{OE})_{16}\text{-bmimPF}_6$ | |
|-------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| | $k (\text{Å}^{-1}) = 1,7$ | | $k (\text{Å}^{-1}) = 1,7$ | |
| | 298 K | 400 K | 298 K | 400 K |
| β | 0,51 | 0,63 | 0,26 | 0,60 |
| τ (ps) | 15612 | 4162 | 187 | 42 |
| τ_α (s) | $3,06 \cdot 10^{-8}$ | $6,60 \cdot 10^{-9}$ | $7,19 \cdot 10^{-10}$ | $7,00 \cdot 10^{-11}$ |

Tabela 6.5 Parâmetros do ajuste da ACF do diedro pelas equações 6.1 e 6.2 para os sistemas $P(\text{OE})_8\text{-bmimPF}_6$ e POE puro, a 400 K.

| | Diedro | |
|------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | $P(\text{OE})_8\text{-bmimPF}_6$ | POE puro |
| β | 0,67 | 0,47 |
| τ (ps) | 6014 | 27 |
| Tempo de relaxação (s) | $8,97 \cdot 10^{-9}$ | $5,74 \cdot 10^{-11}$ |

O ajuste pela função KWW, equação 6.1, realizado nas funções $F(\mathbf{k},t)$, também foi realizado na $C_d(t)$ da cadeia de POE, detalhe da Fig. 6.9, para $P(\text{OE})_8\text{-[bmim]PF}_6$ e POE puro, e os resultados estão mostrados na tabela 6.5. Este resultado confirma que a relaxação dos diedros da cadeia do polímero está correlacionada com a relaxação estrutural, tempos de relaxação na mesma escala temporal, além de valores de β similares: 0,67 e 0,47, obtidos no ajuste da função $F(\mathbf{k},t)$, e 0,61 e 0,50, a partir da ACF do diedro, para $P(\text{OE})_8\text{-bmimPF}_6$ e POE puro, respectivamente, na mesma temperatura. Por outro lado, Binder⁸⁰ afirma que o valor típico de τ para as transições torsionais em polímeros fundidos são da ordem de 10^{-11} s, concordante com o tempo de relaxação calculado para POE fundido, tabela 6.5.

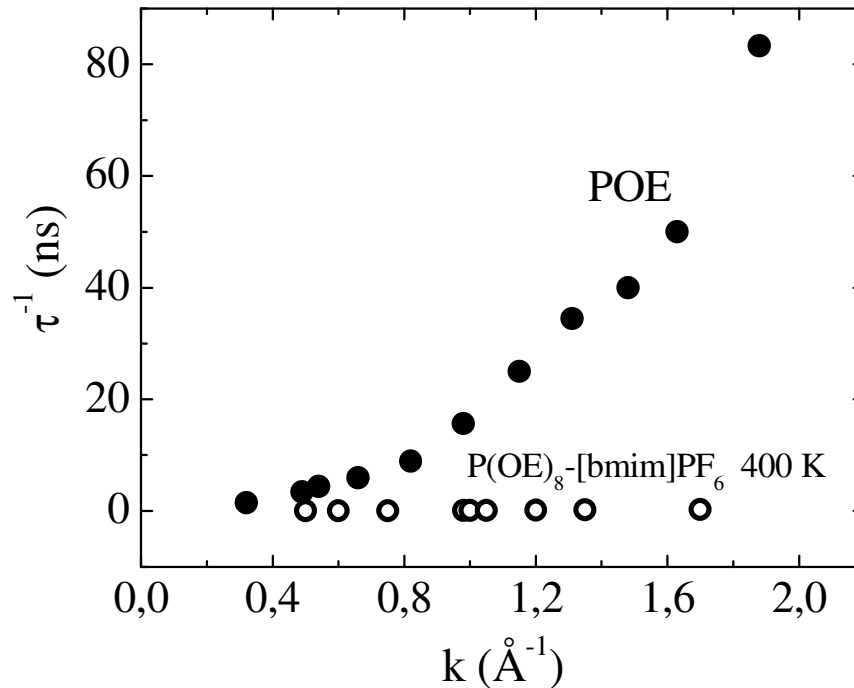


Figura 6.13 Variação do inverso do tempo de relaxação τ^{-1} para POE puro e $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ a 400 K, calculado a partir do $F_s(\mathbf{k}, t)$.

A dependência do tempo de relaxação característico e do parâmetro β com o vetor de onda k pode ser obtida por um ajuste pela equação 6.1 na função $F_s(\mathbf{k}, t)$, em uma faixa ampla de vetor de onda, respeitando-se os limites da caixa de simulação cúbica. A Fig. 6.13 mostra a relação do inverso do tempo de relaxação (τ^{-1}) com o vetor de onda k . Nota-se claramente que há dois processos de relaxação dominantes, distintos. Uma acentuada dependência de k para a relaxação do POE puro e um comportamento relativamente constante da relaxação do eletrólito polimérico com o vetor de onda. Além disso, a escala temporal evidencia que ambos processos de relaxação ocorrem numa escala de nanosegundos. Este resultado é particularmente interessante, pois em uma carta recente à revista *Nature*, Mao *et al.*⁴ divulgam resultados de espalhamento de nêutrons quase elástico para POE puro e complexo polímero/sal de lítio, mostrando um gráfico semelhante ao da Fig. 6.13. Neste trabalho, os autores reforçam a idéia da mobilidade iônica em eletrólito polimérico ocorrer, predominantemente, na fase amorfa, e também relatam que a compreensão dos mecanismos de transporte destes sistemas ainda está em constante evolução.

Dois processos de relaxação são caracterizados: um processo lento de caráter translacional, e um ou dois processos rápidos de caráter rotacional. O processo rápido é justificado pelas transições de ângulos diedros pelos segmentos da cadeia do polímero. Os autores afirmam que a coordenação dos íons Li^+ pelos oxigênios do POE modifica profundamente a dinâmica do polímero. A relaxação rápida dos ângulos diedros da cadeia de POE é mostrada em estudos realizados por Müller-Plathe e van Gunsteren (veja Fig. 7 da Ref. 22). Contudo, embora o mesmo padrão de relaxação tenha sido encontrado na Fig. 6.13, comparado ao resultado dos eletrólitos poliméricos de sais de Li^+ ,⁴ os motivos que explicam tal comportamento são distintos, pois foi visto na Fig. 6.9 a lenta relaxação da função $C_d(t)$ para o eletrólito polimérico de líquido iônico em comparação ao POE puro. A conclusão mais importante da Fig. 6.13 é a destacada relaxação estrutural mais homogênea em $\text{P(EO)}_8\text{-[bmim]PF}_6$, a 400 K, em diferentes escalas espaciais, ou seja, tanto a curta distância (k grande) quanto em escala intermediária (IRO), devido à fraca dependência com o vetor de onda.

Outro resultado importante no estudo destes processos de relaxação é mostrado na Fig. 6.14, na qual a dependência direta do tempo de relaxação pelo módulo do vetor de onda, $\tau(k)$, é mostrada. O detalhe da Fig. 6.14 mostra a dependência do parâmetro β com k . A van Zon *et al.*⁷⁰ em seu trabalho sobre polímeros formadores de vidro mostram existir uma relação proporcional do tipo $\tau \sim k^{-2/0,63}$ para um modelo de POE, usando simulação por dinâmica molecular. Esta aproximação foi válida para k pequeno até $k \cong 1 \text{ \AA}^{-1}$. O melhor ajuste linear para a faixa de k estudada neste trabalho foi um tempo de relaxação característico proporcional a $k^{2/0,68}$, como mostrado na Fig. 6.14. É interessante que o parâmetro ajustado (0,68) possui estreita relação com o parâmetro β na função exponencial da equação 6.1 (função KWW). O valor encontrado está consistente com o valor de β no ajuste da $C_d(t)$ da cadeia de POE, tabela 6.5. A boa concordância dos resultados até aqui obtidos com simulações realizadas por A. van Zon *et al.*⁷⁰ pode ser justificada pelo uso dos mesmos parâmetros do potencial para o polímero. Uma seqüência de trabalhos do autor com eletrólitos poliméricos derivados de POE mostram a consistência do modelo utilizado^{24,25,53,54,63,70}.

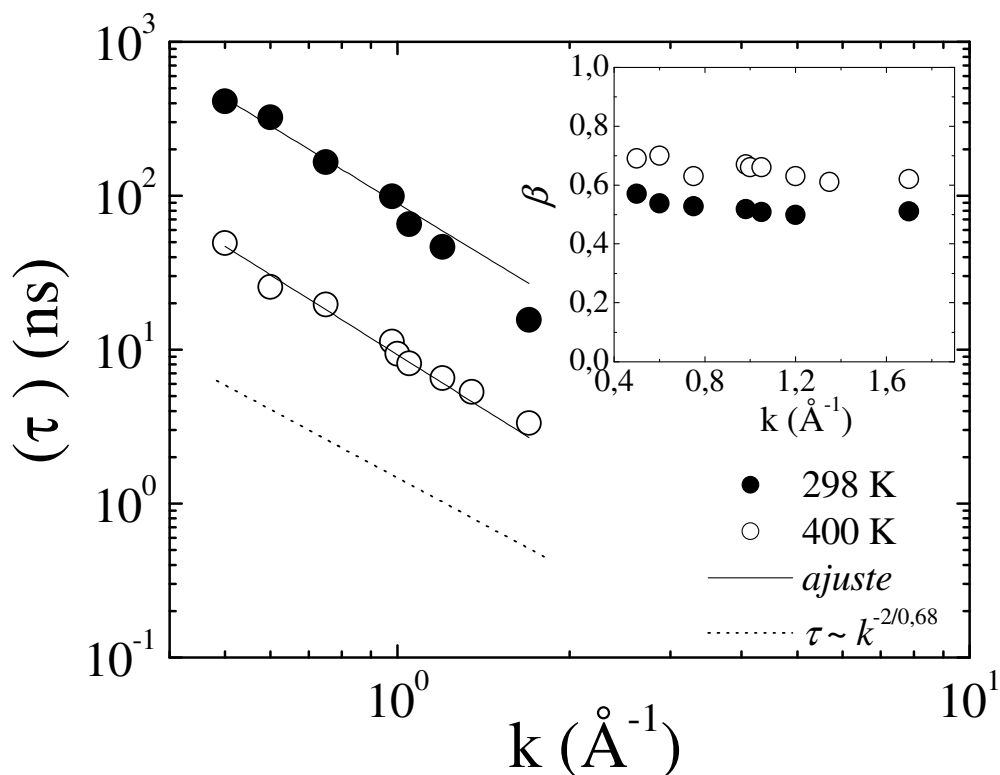


Figura 6.14 Tempo de relaxação como função de k para a cadeia de POE no sistema $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$, em 298 e 400 K. Em detalhe a dependência $\beta(k)$.

Um estudo sobre a dependência do parâmetro β com k também foi realizado por A. van Zon *et al.*, mostrando que k independe de β a partir de $1,0 \text{ \AA}^{-1}$.⁷⁰ Segundo os autores, dependendo do tipo do polímero, β pode variar entre 0,40 a 0,55. Um valor constante de β igual a 0,40 foi obtido por A. van Zon *et al.*⁷⁰ próximo do pico principal do $S(k)$, em $k = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$. No entanto, Bennemann *et al.* observaram valores de cerca de 0,75, similares aos valores de β obtidos em líquidos simples⁷⁸. A fraca redução de β a baixa temperatura revela o comportamento mais esticado da $F_s(\mathbf{k}, t)$ com diminuição da temperatura. Nota-se claramente no detalhe da Fig. 6.14 um valor de β constante em torno de 0,60, após $1,0 \text{ \AA}^{-1}$, para o sistema $\text{P(OE)}_8\text{-bmimPF}_6$ a 298 e 400 K, o qual está dentro da faixa prevista em trabalhos anteriores de eletrólitos poliméricos contendo POE.⁷⁰

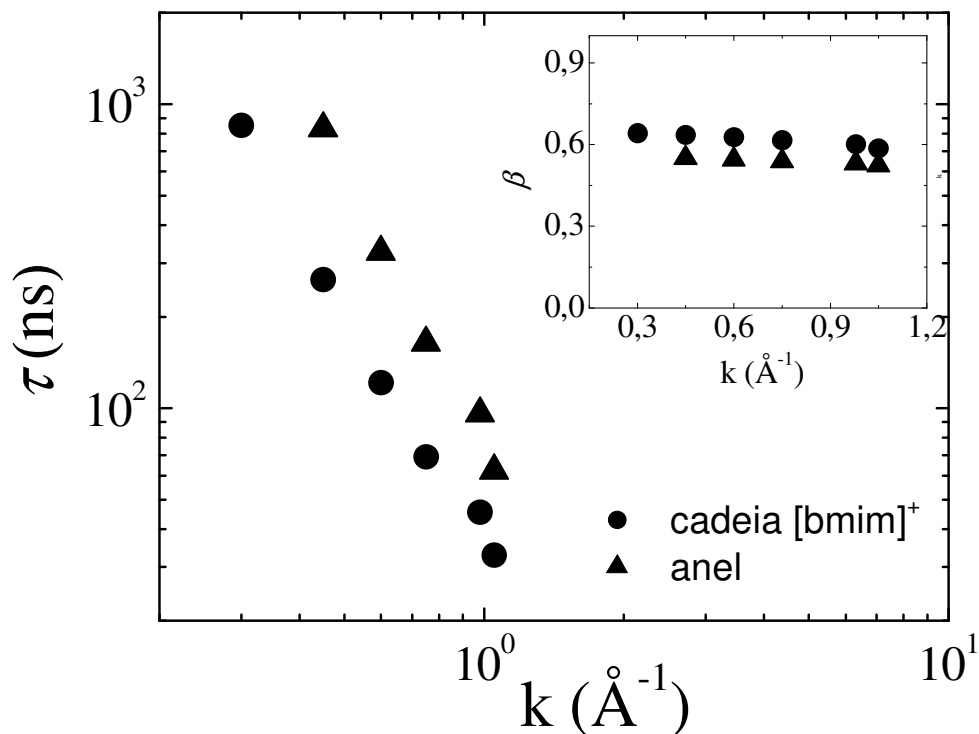


Figura 6.15 Tempo de relaxação como função de k para as correlações da cadeia lateral do cátion bmim^+ e do anel imidazólio no sistema $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$, a 298 K. Em detalhe a dependência $\beta(k)$.

Resultado similar ao da Fig. 6.14 foi realizado para a função $F(\mathbf{k}, t)$ dos cátions no sistema $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ a 400 K. A Fig. 6.15 mostra a dependência de τ e β com k para as flutuações de densidade da cadeia lateral e do anel do cátion $[\text{bmim}]^+$. Observa-se nitidamente haver uma relaxação mais rápida da cadeia em relação ao anel, o qual está mais fortemente coordenado tanto pelo polímero quanto pelo ânion, como visto no estudo sobre a estrutura de equilíbrio do sistema.³⁹ Além disso, nota-se também uma fraca dependência de β com k , revelando um valor em torno de 0,60, que está de acordo com o resultado obtido para a cadeia de POE, Fig. 6.14.

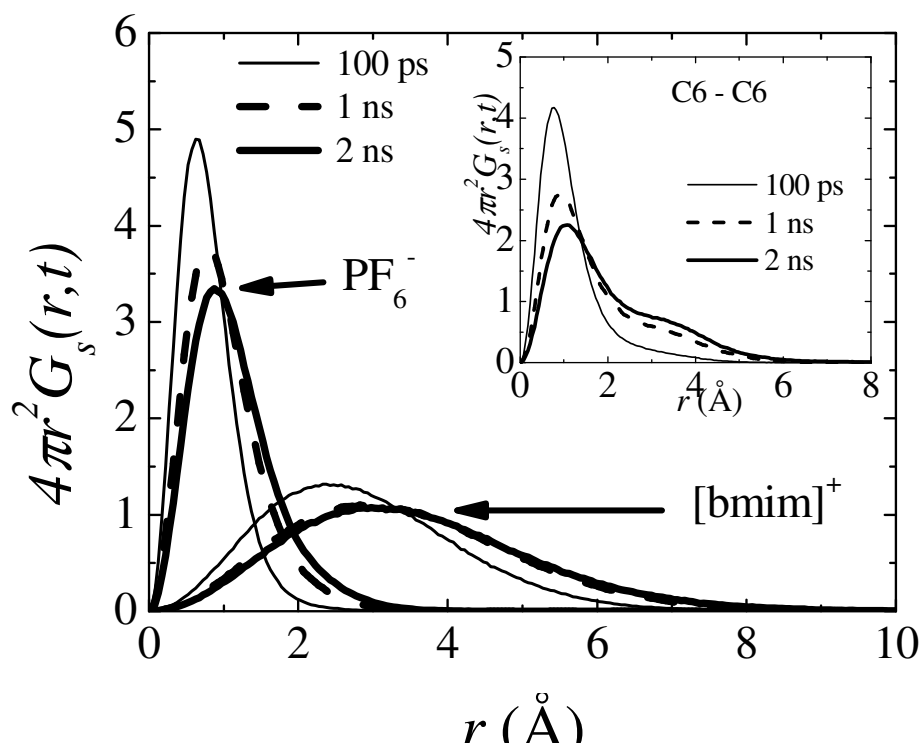


Figura 6.16 Função de correlação parcial de van Hove, $G_s(r,t)$, para cátion e ânion no sistema P(OE)₈-[bmim]PF₆ a 400 K. Em detalhe $G_s(r,t)$ para a correlação C6 – C6 no cátion [bmim]⁺.

A evolução temporal da estrutura de equilíbrio pode ser analisada também pela função de correlação de van Hove, $G(r,t)$. O auto termo da função, $G_s(r,t)$ (Fig. 6.16) e o termo distinto, $G_d(r,t)$ (Fig. 6.17) são obtidos a partir das equações (18) e (19) na seção §3.2, respectivamente. A Fig. 6.16 comprova a maior mobilidade iônica dos cátions [bmim]⁺ que ânions PF₆⁻, sendo indicativo da redução de par iônico frente aos eletrólitos poliméricos de sais de Li⁺.³¹ Este resultado, se comparado ao mostrado por Siqueira e Ribeiro (Fig. 9 na Ref. 31), revela uma nítida diferença em relação à função $G_s(r,t)$ para os íons Li⁺ e ClO₄⁻ no sistema P(OE)₁₆-LiClO₄ a 373 K. Este último mostra que a evolução no espaço e tempo para os íons Li⁺ e ClO₄⁻ são similares. Por outro lado, o detalhe da Fig. 6.16 revela que há uma mobilidade heterogênea do cátion [bmim]⁺, dada pela $G_s(r,t)$ da coordenação C6 – C6. É importante salientar que a estrutura de equilíbrio mostra que a interação cátion-polímero ocorre principalmente pelo carbono C6 do cátion.

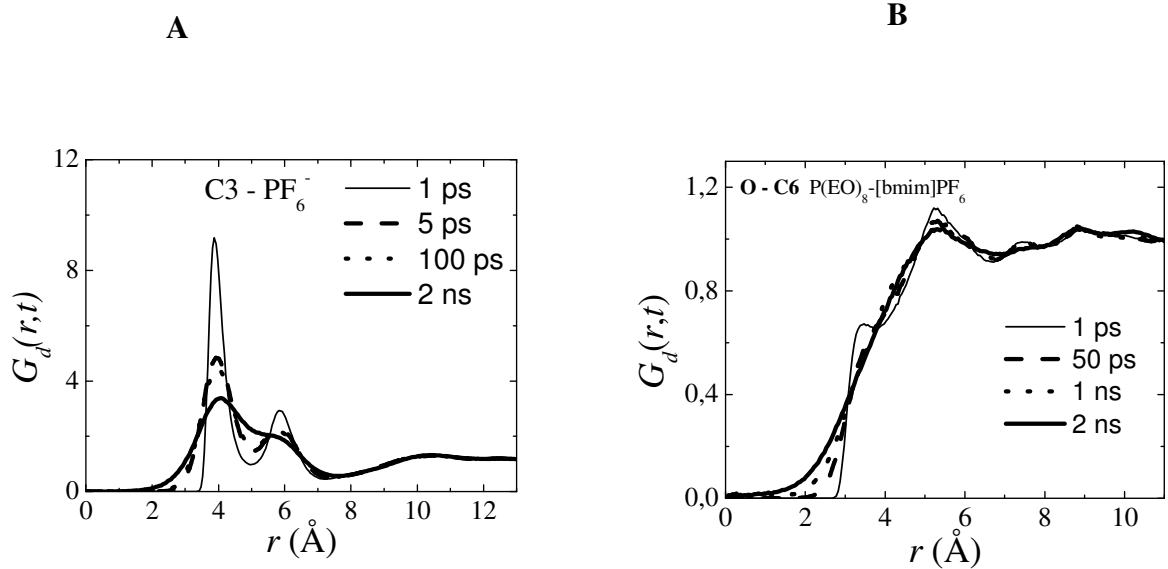


Figura 6.17 Termo distinto da função de correlação parcial van Hove, $G_d(r,t)$, para o sistema $\text{P(OE)}_8\text{-[bmim]PF}_6$ a 400 K. Painel A mostra o termo distinto para o par C3 – PF_6^- e o painel B o par O – C6.

A Fig. 6.17 confirma os resultados anteriormente vistos pela $F(\mathbf{k},t)$ sobre a relaxação da estrutura de equilíbrio, ou seja, ainda em 2,0 ns o sistema guarda memória da estrutura inicial, representada na Fig. 6.17 pela coordenação cátion-ânion (painel A). No entanto, a intensidade do primeiro pico na $G_d(r,t)$ cátion – ânion diminui relativamente rápido em 5,0 ps, mas a correlação em tempo longo ainda não desaparece em 2,0 ns. Por outro lado, o primeiro pico na $G_d(r,t)$ que indica cátion – polímero em contato cerca de 3,5 Å já desaparece em 50,0 ps.

6.4 Conclusões

As simulações MD de eletrólitos poliméricos de líquidos iônicos indicam que a condutividade é uma ordem de magnitude maior para $P(OE)_8$ -[bmim]PF₆ que $P(OE)_8$ -[dmim]PF₆. Além disso, revela uma consistência entre resultados teóricos e experimentais, já que condutividades similares entre o sistema $P(OE)_8$ -[bmim]PF₆ e eletrólitos poliméricos PEGdME-[bmim]PF₆ foram obtidas. Os resultados revelam uma consequência dinâmica da estrutura de equilíbrio $P(OE)$ -[dmim]PF₆ e $P(OE)$ -[bmim]PF₆ descrita no capítulo 4. A prova da redução dos pares iônicos frente aos eletrólitos poliméricos de sais inorgânicos é a distinta evolução no tempo da função de van Hove para ânions e cátions, bem como a razão κ/κ^{NE} maior, por exemplo, em comparação ao sistema POE-LiClO₄.³¹ O efeito da diminuição da dinâmica do POE é mais pronunciado nos materiais contendo o cátion menor, [dmim]⁺. Portanto, o fato de κ para o sistema $P(OE)_8$ -[dmim]PF₆ ser dez vezes menor que κ para $P(OE)_8$ -[bmim]PF₆ é justificado pela relaxação mais lenta do primeiro, e não pela formação de pares iônicos. Por outro lado, o padrão de decaimento da $F(\mathbf{k},t)$ no eletrólito polimérico de líquido iônico é similar aos eletrólitos poliméricos de sais inorgânicos, como indicado pela dependência do vetor de onda no ajuste pela função KWW.

6.5 Referências Bibliográficas

1. Annis BK, Borodin O, Smith GD. *et al.* The structure of a poly(ethylene oxide) melt from neutron scattering and molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 2001; 115: 10998 – 11003.
2. Mao G, Saboungi M.–L, Price DL. *et al.* Lithium environment in PEO-LiClO₄ polymer electrolyte. *Europhys. Lett. (Les Ulis)*. 2001; 54: 347 – 353.
3. Mao G, Saboungi M.–L, Price DL. *et al.* Structure of Liquid PEO-LiTFSI Electrolyte. *Phys. Rev. Lett. (College Pk)*. 2000; 84: 5536 – 5539.
4. Mao G, Perea RF, Howells WS. *et al.* Relaxation in polymer electrolytes on the nanosecond timescale. *Nature (London)*. 2000; 405: 163 – 165.
5. Carlsson P, Swenson J, Borjesson L. *et al.* Neutron diffraction investigations of the cation coordination in an amorphous polymer electrolyte, PPO---LiClO₄. *Electrochim. Acta. (Oxford)*. 2000; 45: 1449 – 1452.
6. Triolo A, Arrighi V, Triolo R. *et al.* Dynamic heterogeneity in polymer electrolytes. Comparison between QENS data and MD simulations. *Physica. B: Condensed Matter. (Amsterdam)*. 2001; 301: 163 – 167.
7. Saboungi M.–L, Price DL, Mao GM. *et al.* Coherent neutron scattering from PEO and a PEO-based polymer electrolyte. *Solid State Ionics. (Amsterdam)*. 2002; 147: 225 – 236.
8. Johnson JA, Saboungi M.–L, Price DL. *et al.* Atomic structure of solid and liquid polyethylene oxide. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 1998; 109: 7005 – 7010.
9. Borodin O, Smith GD, Douglas R. Force field development and MD simulations of poly(ethylene oxide)/LiBF₄ polymer electrolytes. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2003; 107: 6824 – 6837.
10. Asano A, Takegoshi K, Hikichi K. C-13 CP/MAS and Li-7 NMR study of lithium perchlorate/poly(ethylene oxide). *Polym. J. (Tokio)* 1999; 31: 602 – 608.
11. Donoso JP, Bonagamba TJ, Penepucci HC. *et al.* Nuclear magnetic relaxation study of poly(ethylene oxide)–lithium salt based electrolytes. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 1993; 98: 10026 – 10036.

12. Bloise AC, Tambelli CC, Franco RWA. *et al.* Nuclear magnetic resonance study of PEO-based composite polymer electrolytes. *Electrochim. Acta.* (Oxford). 2001; 46: 1571 – 1579.
13. Mustarelli P, Quartarone E, Capiglia C. *et al.* Host–guest interactions in fluorinated polymer electrolytes: A ^7Li – ^{13}C NMR study. *J. Chem. Phys.* (Melville). 1999; 111: 3761 – 3768.
14. Cheung IW, Chin KB, Greene ER. *et al.* Electrochemical and solid state NMR characterization of composite PEO-based polymer electrolytes. *Electrochim. Acta.* (Oxford). 2003; 48: 2149 – 2156.
15. Zhang HC, Xuan XP, Wang JJ, Wang HQ. FT-IR investigations of ion association in PEO–MSCN (M=Na, K) polymer electrolytes. *Solid States Ionics.* (Amsterdam). 2003; 164: 73 – 79.
16. Sanders RA, Snow AG, Frech R, Glatzhofer DT. A spectroscopic and conductivity comparison study of linear poly(N-methylethylenimine) with lithium triflate and sodium triflate. *Electrochim. Acta.* (Oxford). 2003; 48: 2247 – 2253.
17. Rey I, Lassègues JC, Grondin J, Servant L. Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte. *Electrochim. Acta.* (Oxford). 1998; 43: 1505 – 1510.
18. Salomon M, Xu MZ, Eyring EM, Petrucci S. Molecular-structure and dynamics of LiClO_4 poly(ethylene oxide)-400 (dimethyl ether and diglycol systems) at 25 degrees $^\circ\text{C}$. *J. Phys. Chem.* (Washington). 1994; 98: 8234 – 8244.
19. Ducasse L, Dussauze M, Grondin J. *et al.* Spectroscopic study of poly(ethylene oxide)(6): LiX complexes (X = PF_6 , AsF_6 , SbF_6 , ClO_4). *Phys. Chem. Chem. Phys.* (Cambridge). 2003; 5: 567 – 574.
20. Borodin O, Smith GD. Molecular dynamics simulations of poly(ethylene oxide)/LiI melts. 1. Structural and conformational properties. *Macromolecules.* (Washington). 1998; 31: 8396 – 8406. 2000; 33: 2273.
21. Annis BK, Kim MH, Wignall GD. *et al.* A study of the influence of LiI on the chain conformations of poly(ethylene oxide) in the melt by small-angle neutron scattering and molecular dynamics simulations. *Macromolecules.* (Washington). 2000; 31: 7544 – 7548.

22. Müller-Plathe F, van Gunsteren WF. Computer simulation of a polymer electrolyte: Lithium iodide in amorphous poly(ethylene oxide). *J. Chem. Phys. (Melville)*. 1995; 103: 4745 – 4756.
23. Neyertz S, Brown D. Local structure and mobility of ions in polymer electrolytes: A molecular dynamics simulation study of the amorphous PEO_xNaI system. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 1996; 104: 3797 – 3809.
24. van Zon A, Mos B, Verkerk P, de Leeuw SW. On the dynamics of PEO-NaI polymer electrolytes. *Electrochim. Acta. (Oxford)*. 2001; 46: 1717 – 1721.
25. de Jonge JJ, van Zon A, de Leeuw SW. Molecular dynamics study of the influence of the polarizability in PEO_x-NaI polymer electrolyte systems. *Solid State Ionics. (Amsterdam)*. 2002; 147: 349 - 359.
26. Borodin O, Smith GD, Jaffe RL. Ab initio quantum chemistry and molecular dynamics simulations studies of LiPF₆/poly(ethylene oxide) interactions. *J. Comput. Chem. (Hoboken)*. 2001; 22: 641 – 654.
27. Hektor A, Klintenberg MK, Aabloo A, Thomas JO. Molecular dynamics simulation of the effect of a side-chain on the dynamics of the amorphous LiPF₆-PEO system. *J. Mater. Chem. (Washington)*. 2003; 13: 214.
28. Brandell D, Liivat A, Aabloo A, Thomas JO. Conduction mechanisms in crystalline LiPF₆.PEO₆ doped with SiF₆²⁻ and SF₆. *Chemistry of Materials. (Washington)*. 2005; 17: 3673.
29. Borodin O, Smith GD, Geiculesco O. *et al.* Li⁺ transport in lithium sulfonylimide-oligo(ethylene oxide) ionic liquids and oligo(ethylene oxide) doped with LiTFSI. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2006; 110 (47): 24266 – 24274.
30. Halley JW, Duan Y, Curtiss LA, Baboul AG. Lithium perchlorate ion pairing in a model of amorphous polyethylene oxide. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 1999; 111: 3302 – 3308.
31. Siqueira LJA, Ribeiro MCC. Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)/LiClO₄. II. Dynamical properties. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 2006; 125: 214903.
32. Duan Y, Halley JW, Curtiss LA, Redfern P. Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 1999; 122: 054702.

33. Zanotti JM, Smith LJ, Price DL. *et al.* A unified approach to the dynamics of a polymer melt. *Journal of Physics-Condensed Matter (Bristol)* 2006; 18 (36): S2391 – S2402.
34. Borodin O, Smith GD. Development of many-body polarizable force fields for Li-battery components: 1. Ether, alkane, and carbonate-based solvents. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2006; 110: 6279 – 6292.
35. Borodin O, Smith GD. Development of many-body polarizable force fields for Li-battery applications: 2. LiTFSI-doped oligoether, polyether, and carbonate-based electrolytes. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2006; 110: 6293 – 6299.
36. Urahata SM, Ribeiro MCC. Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 2004; 120: 1855.
37. Urahata SM, Ribeiro MCC. Single particle dynamics in ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 2005; 122: 024511.
38. Cadena C, Maginn EJ. Molecular simulation study of some thermophysical and transport properties of triazolium-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2006; 110: 18026 - 18039.
39. Gordon CM, Holbrey JD, Kennedy AR, Seddon KR. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *J. Mat. Chem. (Washington)*. 1998; 8: 2627 – 2636.
40. Del Popolo MG, Voth GA. On the structure and dynamics of ionic liquids. *J. Phys. Chem. B. (Washington)*. 2004; 108: 1744 – 1752.
41. Costa LT, Ribeiro MCC. Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. I. Structural properties. *J. Chem. Phys. (Melville)*. 2006; 124: 184902.
42. Gray FM. *Polymer Electrolytes*. Cambridge: RSC Materials Monographs Cambridge; 1997.
43. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev. (Washington)*. 2004; 104: 4303 – 4417.
44. Armand M, Duclot MJ, Rigaud Ph. Polymer solid electrolytes: Stability domain. *Solid State Ionics. (Amsterdam)*. 1981; 3-4: 429 – 430.
45. Staunton E, Andreev YG, Bruce PG. Factors influencing the conductivity of crystalline polymer electrolytes. *Faraday Discussions. (Cambridge)*. 2007; 134: 143 – 156.

46. Brandell D, Liivat A, Aabloo A, Thomas JO. Molecular dynamics simulations of the crystalline short-chain polymer system LiPF₆.PEO₆ (M_w=1013). *J. Mater. Chem.* (Washington). 2005; 15: 4338.
47. Singh B, Sekhon SS. Ion conducting behaviour of polymer electrolytes containing ionic liquids. *Chem. Phys. Lett.* (Amsterdam). 2005; 414: 34 – 39.
48. Lonergan MC, Shriver DF, Ratner MA. Polymer electrolytes: The importance of ion-ion interactions in diffusion dominated behavior. *Electrochimica. Acta.* (Oxford). 1995; 40: 2041 – 2048.
49. Allen MP, Tildesley DJ. *Computer Simulation of Liquids.* Oxford: Oxford Press; 1987.
50. Frenkel D, Smit B. *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications.* San Diego: Academic Press; 1996.
51. van Gunsteren WF, Mark AE. Validation of molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* (Washington). 1998; 108: 6109.
52. van Zon A, de Leeuw SW. Self-motion in glass-forming polymers: A molecular dynamics study. *Phys. Rev. E.* (College Pk). 1999; 60: 6942 – 6950.
53. de Leeuw SW, van Zon A, Bel GJ. Structural relaxation in poly(ethyleneoxide) and poly(ethyleneoxide)–sodium iodide systems: a molecular dynamics study. *Electrochim. Acta.* (Oxford). 2001; 46: 1419 – 1426.
54. Sastry S, Debenedetti PG, Stillinger FH. Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid. *Nature.* (London). 1998; 393: 554 – 557.
55. Kob W, Andersen HC. Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture I: The van Hove correlation function . *Phys. Rev. E.* (College Pk). 1995; 51: 4626 – 4641.
56. Ribeiro MCC. Chemla effect in molten LiCl/KCl and LiF/KF mixtures. *J. Phys. Chem. B.* (Washington). 2003; 107: 4392 – 4402.
57. Tarek M, Tobias DJ. Single-particle and collective dynamics of protein hydration water: A molecular dynamics study. *Phys. Rev. Lett.* (College Pk). 2002; 88: 138101.
58. Farago B, Chen C, Maranas JK. *et al.* Collective motion in Poly(ethylene oxide)/poly(methylmethacrylate) blends. *Phys. Rev. E.* (College Pk). 2005; 72: 031809.
59. Cohen MH, Turnbull DJ. *Molecular Transport in Liquids and Glasses.* *J. Chem. Phys.* (Melville). 1959; 31: 1164 – 1169.

60. Druger SD, Nitzan A, Ratner MA. Polymeric solid electrolyte – dynamic bond percolation and free-volume models for diffusion. *Solid State Ionics*. (Amsterdam). 1983; 9/10: 1115 – 1120.
61. Rouse PE. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *J. Chem. Phys.* (Melville). 1953; 21: 1272 – 1280.
62. van Zon A, de Leeuw SW. A Rouse model for polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*. (Oxford). 2001; 46: 1539 – 1544.
63. Doi M, S. Edwards F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Clarendon; 1986.
64. Rey-Castro C, Vega LF. Transport properties of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride from equilibrium molecular dynamics simulation. The effect of temperature. *J. Phys. Chem. B*. (Washington). 2006; 110: 14426 – 14435.
65. Umecky T, Kanakubo M, Ikushima Y. Self-diffusion coefficients of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with pulsed-field gradient spin-echo NMR technique. *Fluid Phase Equilibria*. (Amsterdam). 2005; 228-229: 329 – 333..
66. Shim Y, Jeong D, Choi MY, Kim HJ. Rotational dynamics of a diatomic solute in the room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Chem. Phys.* (Melville). 2006; 125: 061102.
67. Urahata SM, Ribeiro MCC. Collective excitations in an ionic liquid. *J. Chem. Phys.* (Melville). 2006 124: 074513.
68. Ribeiro MCC. *Espectroscopia Raman e Dinâmica Molecular de Líquidos [Tese de Livre Docência]*. São Paulo: Departamento de Química Fundamental da Universidade de São Paulo, 2002.
69. van Zon A, de Leeuw SW. Structural relaxations in glass forming poly(butadiene): A molecular dynamics study. *Phys. Rev. E*. (College Pk). 1998; 58: R4100 – R4103.
70. Roe R-J. Short time dynamics of polymer liquid and glass studied by molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* (Melville). 1994; 100: 1610 – 1619.
71. Comminges C, Barhdadi R, Laurent M, Troupel M. Determination of viscosity, ionic conductivity, and diffusion coefficients in some binary systems: Ionic liquids plus molecular solvents. *J. Chem. Eng. Data*. (Washington). 2006; 51: 680 – 685.
72. Liu Z, Wu X, Wang W. novel united-atom force field for imidazolium-based ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*. (Cambridge). 2006; 8: 1096.

73. Torell LM, Börjesson L, Elmroth M. On the nonexponential versus non-Arrhenius behavior of the structural relaxation in glass-forming liquids. *J. Phys.:Condens. Matter.* (Bristol). 1990; 2: SA207 – SA214.
74. Bergman R, Brodin A, Endberg D. *et al.* Fast and slow relaxation processes in polymer electrolytes. *Electrochimica. Acta.* (Oxford). 1995; 40: 2049 – 2055.
75. Paul W, Smith GD, Yoon DY. *et al.* Chain Motion in an Unentangled Polyethylene Melt: A Critical Test of the Rouse Model by Molecular Dynamics Simulations and Neutron Spin Echo Spectroscopy. *Phys. Rev. Letter.* (College Pk). 1998; 80: 2346 – 2349.
76. Arbe A, Colmenero J, Monkenbusch M, Richter D. Dynamics of Glass-Forming Polymers: “Homogeneous” versus “Heterogeneous” Scenario. *Phys. Rev. Lett.* (College Pk). 1998; 81: 590 – 593.
77. Bennemann C, Baschnagel J, Paul W. e-print cond-mat/9809335. apud van Zon A, de Leeuw SW. *Phys. Rev. E.* (College Pk). 1999; 60: 6942.
78. Chioccarello R, *Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas.* São Paulo: McGraw-Hill; 1973.
79. Binder K. *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science.* New York: Oxford University Press; 1995.

*Nunca é tarde para tentar o desconhecido,
nunca é tarde para se ir além.*
(Gabriele D'Annunzio, poeta italiano – 1863 -1938)

7. Das Considerações Finais

7.1 Conclusões

Teoria, experimento e simulação computacional quando em concordância mútua contribuem decisivamente para a melhor compreensão dos fenômenos físicos e químicos. Atualmente, a possibilidade que temos de testar teorias, reproduzir dados experimentais e até mesmo prever propriedades experimentais através da simulação computacional tem permitido grande avanço na ciência e tecnologia. Neste trabalho a união destes três vetores foi realizada com sucesso. A estrutura de equilíbrio de eletrólitos poliméricos de POE e líquido iônico derivado do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio e ânion hexafluorofosfato, obtida pela simulação MD, foi confirmada por técnicas experimentais, ou seja, líquido iônico foi dissolvido na matriz polimérica. Além disso, ordem em escala intermediária (IRO) foi observada pelo cálculo do fator de estrutura estático, $S(k)$, proveniente da correlação entre íons dispersos no polímero. Do ponto de vista dinâmico, a concordância entre experimento e simulação também foi observada, ainda que qualitativamente. Condutividades da ordem de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a altas temperaturas foram obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica para os eletrólitos poliméricos PEGdME-[bmim]PF₆, modelo mais próximo do sistema POE-[bmim]PF₆. Condutividades calculadas estão uma ordem de grandeza menor que as experimentais. O efeito sobre a dinâmica das cadeias de POE com adição de líquido iônico revela concordância com resultados anteriores que mostram a diminuição dos movimentos do polímero com adição de sais inorgânicos. A lenta relaxação estrutural dos eletrólitos poliméricos estudados é a principal responsável pelos baixos valores dos

coeficientes de transporte, sendo mais pronunciada nos materiais contendo o cátion menor, [dmim]⁺. Estes resultados estão coerentes com a estrutura de equilíbrio calculada e, portanto, pode-se afirmar que teoria-experimento-simulação corrobora para a melhor compreensão da estrutura e dinâmica de eletrólitos poliméricos de POE-LI.

7.2 Perspectivas

Com base nos resultados obtidos algumas recomendações fazem-se necessárias para trabalhos futuros:

- Estender as simulações MD dos sistemas em mais pontos de temperatura com o objetivo de caracterizar mais em detalhes o comportamento da dinâmica, e levantar curva tipo Arrhenius para fins de comparação com dados experimentais. Estas recomendações estão em andamento.
- Uma investigação sistemática de cátions e ânions que possibilite o *design* de classes de líquidos iônicos candidatos a eletrólitos em dispositivos eletroquímicos.
- Adição de líquidos iônicos em eletrólitos poliméricos de sais de lítio (Li) melhora a condutividade dos materiais POE-LiX, em que X representa a espécie aniônica. Simulação de sistemas ternários POE-LiX-LI faz-se necessária. Este projeto já está em andamento e esperamos concluí-lo tão logo.
- Pode-se aumentar a complexidade dos estudos incluindo outros polímeros, compondo sistemas de copolímeros ou candidatos a materiais mais estáveis mecanicamente, como poliuretanas, PVdF, PMMA e outros.

Jean Baptiste Joseph Fourier

(1768 – 1830)

APÊNDICE A

(Séries e Transformadas de Fourier)

Jean Baptiste Joseph Fourier (Auxerre, 21 de março de 1768 – Paris, 16 de maio de 1830), matemático e físico francês, foi laureado por sua investigação das séries trigonométricas e sua aplicação aos problemas da condução do calor. As séries e transformadas de Fourier foram assim designadas em sua homenagem.

A.1 Introdução

Por quê séries de Fourier? Matemáticos como Bernoulli, Euler e outros dedicaram parte do seu tempo no estudo de fenômenos como o movimento periódico vibracional da mola. Neste avanço, equações diferenciais parciais e diferenças finitas foram amplamente desenvolvidas e aplicadas na solução destes fenômenos.¹ Os estudos de Fourier sobre a condução do calor culminaram na conexão deste problema com os de origem nas equações periódicas de movimento, como o caso da mola. Em resumo, a idéia básica é que qualquer função $f(x)$ pode ser formada pela somatória de séries de *seno* e *coseno*. Em outras palavras, qualquer dado variando no espaço ou no tempo pode ser transformado em um domínio de frequência ou de vetor de onda.² Os avanços que se seguiram possibilitaram a aplicação das séries e transformadas de Fourier em diversos problemas da ciência e engenharia, como análise de sistemas lineares, óptica, modelagem de processos randômicos, teoria da probabilidade, física quântica, problemas de valores periódicos, dados astronômicos, entre outros.¹ Em particular, neste trabalho as séries de

Fourier e transformada de Fourier são aplicadas, direta ou indiretamente, em questões como o processamento de sinal em técnicas experimentais, nos fundamentos das funções de correlação no tempo e problemas de contorno pertinente à técnica de Dinâmica Molecular. Serão apresentados a seguir conceitos básicos das séries e transformada de Fourier.

A.2 Séries de Fourier

A abordagem mais comum e discutida amplamente nos livros sobre as integrais de Fourier e sua expansão em séries de *senos* e *cosenos* considera uma função arbitrária $f(x)$ em dado intervalo $(-\pi, \pi)$, sendo esta contínua e expandida da seguinte forma:¹

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + a_1 \cos \omega_1 x + b_1 \text{sen} \omega_1 x + a_2 \cos \omega_2 x + b_2 \text{sen} \omega_2 x + K \quad (1)$$

onde os coeficientes são determinados por:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos(\omega_n x) dx \quad (n = 0, 1, \mathbf{n}) \quad (2)$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \text{sen}(\omega_n x) dx \quad (n = 1, 2, \mathbf{n}) \quad (3)$$

Estas equações são conhecidas atualmente como *fórmulas de Euler-Fourier*. Trata-se de uma forma geral em que $\omega_n = n \frac{2\pi}{T}$ é o n ésimo harmônico da função $f(x)$. Quando $T=2\pi$, $\omega_n = n$ e assim temos um caso especial denominado de forma canônica:

$$f(x) = \frac{1}{2} a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cos(nx) + b_n \text{sen}(nx)] \quad (4)$$

Para efeito de ilustração, uma função $f(x) = \cos(x) + \text{sen}(x)$ é representada na Fig. 1 em um intervalo finito sendo, um caso particular quando $n=1$ e $a_0=0$.

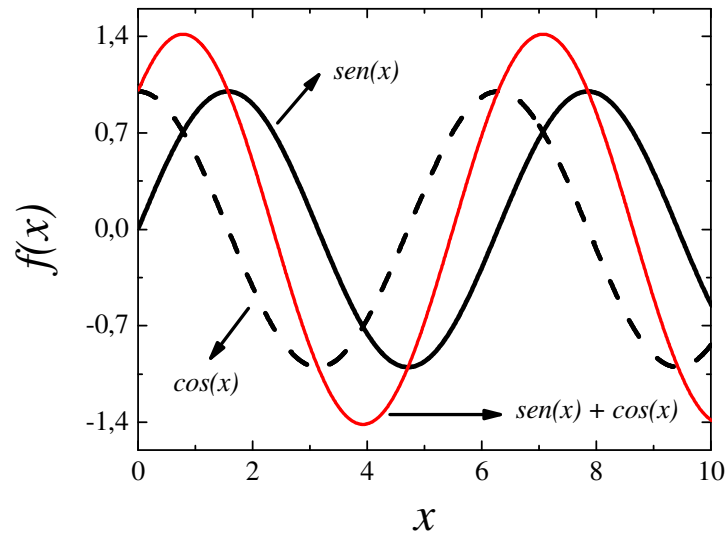


Figura 1. Representação da função $f(x)=\text{sen}(x)+\text{cos}(x)$ (em vermelho).

Um exemplo bem simples de aplicação das séries de Fourier é o caso da forma periódica da função identidade $f(x)=x$, de período 2π em intervalo $(-\pi, \pi)$. Para calcular os coeficientes de Fourier pelas equações (2) e (3) faz-se:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos(nx) dx$$

então $a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x \cos(nx) dx = 0$, pois $x \cos(nx)$ é uma função ímpar e, portanto, a integral será nula.

Da mesma forma:

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \text{sen}(\omega_n x) dx$$

e, portanto, $b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x \text{sen}(nx) dx$, ou $b_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} x \text{sen}(nx) dx$.

Resolvendo a integral acima temos que:

$$b_n = \frac{2}{\pi} \left(\left[-\frac{x \cos(nx)}{n} \right]_0^\pi + \left[\frac{\text{sen}(nx)}{n^2} \right]_0^\pi \right)$$

$$b_n = 2 \frac{(-1)^{n+1}}{n}$$

Sendo assim, a série de Fourier para esta função será:

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cos(nx) + b_n \text{sen}(nx)] = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[2 \frac{(-1)^{n+1}}{n} \text{sen}(nx) \right]; \forall x \in [-\pi, \pi] \quad (5)$$

Quanto maior o número de harmônicas melhor será a aproximação da série de Fourier à função de estudo. Fazendo-se uma expansão até o quinto termo e tomando-se somente valores positivos de x em um intervalo finito, a função $f(x)$ acima pode ser representada pela Fig. 2.

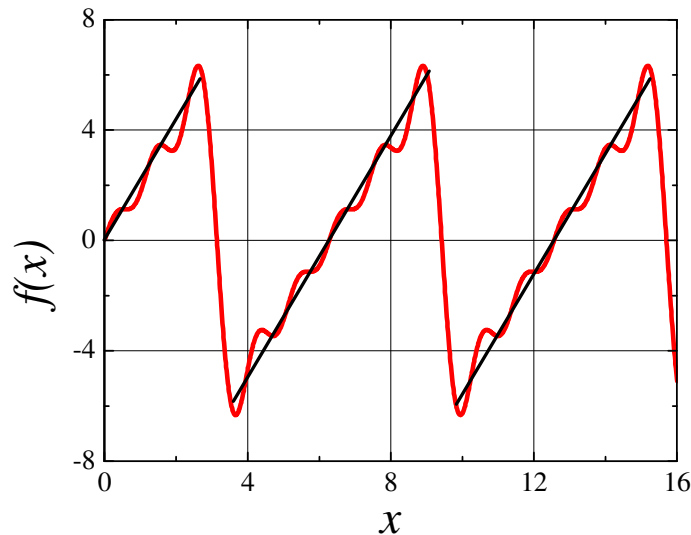


Figura 2. Representação da função $f(x)=x$ expandida em uma série de Fourier conforme a equação 5.

A.3 Transformada de Fourier

Resultados de estrutura e dinâmica em simulação computacional são freqüentemente transformados entre domínios no espaço ($r \leftrightarrow k$) e tempo ($t \leftrightarrow \omega$) (Capítulo 3).³ Transitar entre domínios de tempo e frequência, por exemplo, é possível através das transformadas de Fourier. De forma geral, podemos definir a transformada de Fourier de uma função $f(t)$ como:

$$\hat{F}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (6)$$

ou

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{F}(\omega)e^{i\omega t} d\omega \quad (7)$$

A função $\hat{F}(\omega)$ é a transformada de Fourier de $f(t)$, e costuma-se representar por $\hat{F}(\omega) = \Phi\{f(t)\}$. Analogamente, a função $f(t)$ em (7) é a transformada de Fourier inversa de $\hat{F}(\omega)$ e representa-se por $f(t) = \Phi^{-1}\{\hat{F}(\omega)\}$. No caso de uma função de correlação no tempo $C(t)$ sua transformada produz um espectro $\hat{C}(\omega)$. Se $C(t)$ é função do tempo par (função de autocorrelação clássica) temos:³

$$\hat{C}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C(t) \cos(\omega t) dt = 2 \int_0^{\infty} C(t) \cos(\omega t) dt \quad (8)$$

Propriedades das transformadas de Fourier são encontradas em detalhe na literatura.² Uma forma de calcular a transformada de Fourier no computador é através da chamada Transformada de Fourier Discreta (TFD). Neste trabalho, usamos TFD, apesar do custo computacional ser da ordem de N^2 . Desenvolvimento de algoritmos em computação trouxe avanços e este tempo de cálculo é reduzido para $N \log_2 N$ com uso da Transformada Rápida de Fourier (FFT, do inglês *Fast Fourier Transform*), possibilitando o uso eficiente da TFD na resolução de equações diferenciais, equações integrais, problemas inversos entre outros.⁴

A.4 Referências Bibliográficas

1. Broman A. Introduction to Partial Differential Equations: From Fourier to Boundary-Value Problems. New York: Courier Dover Publications; 1989.
2. James JF. A Student's Guide to Fourier Transforms: With Applications in Physics and Engineering. Cambridge: Cambridge University Press; 2002.
3. Allen MP, Tildesley DJ. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford Press; 1987.
4. Fortuna AO. Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos: Conceitos Básicos e Aplicações. São Paulo: Edusp; 2000.

SÚMULA CURRICULAR

1.1 DADOS PESSOAIS

Luciano Tavares da Costa

Nascido em Petrópolis – RJ, 14/09/1974.

1.2 EDUCAÇÃO

Liceu Nilo Peçanha e Colégio São Vicente de Paulo, Niterói, 1993.

Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1999.

Graduação (Química Bacharelado)

Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2000.

Graduação (Química Industrial)

Universidade Federal da Bahia (projeto desenvolvido na UFSCar), Salvador, 2001.

Mestrado em Engenharia Química – Escola Politécnica de Engenharia.

1.3 OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CNPq.

1.4 PUBLICAÇÕES

1.4.1 Artigos

L. T. Costa, M. C. C. Ribeiro, “Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. I. Structural properties”, *J. Chem. Phys.* **124**, 184902 (2006).

L. T. Costa, R. L. Lavall, R. S. Borges, J. Rieumont, G. G. Silva, M. C. C. Ribeiro, *Electrochim. Acta* (2007), doi:[10.1016/j.electacta.2007.03.061](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.061), ed. ISPE 2006.

L. T. Costa, M. C. C. Ribeiro, “Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. I. Dynamical properties”, *J. Chem. Phys.* submetido (2007).

1.4.2 Comunicação Oral

Costa, L. T.; Ribeiro, M. C. C., Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids Polymer Electrolytes. Apresentação Oral no Simpósio Brasileiro de Pesquisa em Materiais, Florianópolis, Outubro (2006).

Costa, L. T.; Ribeiro, M. C. C., Structural Relaxation Properties of Ionic Liquids Polymer Electrolytes based on 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and poly(ethylene oxide). Apresentação Oral no International Symposium on Polymer Electrolytes, Foz do Iguaçu, Outubro (2006).

Costa, L. T.; Lavall, R. L.; Borges, R. S.; Rieumont, J.; Silva, G. G.; Ribeiro, M. C. C., Polymer Electrolytes based on Poly(ethylene glycol) methyl ether and Ionic Liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. Apresentação Oral no International Symposium on Polymer Electrolytes, Foz do Iguaçu, Outubro (2006).

1.4.3 Resumos

COSTA, L. T., Lavall, R. L, Borges, R. S, RIEUMONT, J., SILVA, G. G., RIBEIRO, M. C. C. Eletrólitos poliméricos baseados em polietileno glicol di-metil éter (PEGdME) e líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmim]PF₆: Estudo teórico e experimental In: 30a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. 30a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2007. v.30. p.154 – 154

COSTA, L. T., Lavall, R. L, Borges, R. S, RIEUMONT, J., SILVA, G. G., RIBEIRO, M. C. C. Polymer Electrolytes based on poly (ethylene glycol) methyl ether and ionic liquid 1-butyl-3-methyl hexafluorophosphate In: 10th International Symposium on Polymer Electrolytes, 2006, Foz do Iguaçu. 10th International Symposium on Polymer Electrolytes. , 2006. p.121

COSTA, L. T., RIBEIRO, M. C. C. Structural relaxation properties of ionic liquids polymer electrolytes based on 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate and poly (ethylene oxide) In: 10th International Symposium on Polymer Electrolytes, 2006, Foz do Iguaçu. 10th International Symposium on Polymer Electrolytes. , 2006. p.10

COSTA, L. T., RIBEIRO, M. C. C. Efeito da concentração sobre a estrutura de eletrólitos poliméricos baseados em líquidos iônicos In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica - SBQT, 2005, São Pedro - SP. XIII SBQT 2005. , 2005.

COSTA, L. T., MARTINEZ, L., RIBEIRO, M. C. C. Geração da configuração inicial de um sistema polimérico para simulação computacional usando o programa Packmol In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica - SBQT, 2005, São Pedro - SP. XIII SBQT 2005. , 2005.

Constam nesta súmula apenas os resumos e comunicações frutos desta Tese de Doutorado.