

Impacto do Tamanho da Caixa em Dinâmica Molecular de Solventes Eutéticos Profundos NaTFSI:NMA

Giovanna G. Azevedo¹, Luana S. Moreira¹, Luís G. Dias², Juarez L. F. Da Silva¹

¹Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brasil.

²Departamento de Química, FFCLRP, USP, Ribeirão Preto, SP, Brasil.

giovanna.g.azevedo@usp.br

Objetivos

O projeto tem como objetivo aplicar Dinâmica Molecular (DM) na simulação do sistema NaTFSI:NMA, um Solvente Eutético Profundo (DES) promissor para armazenamento de energia [1,2]. A investigação concentra-se na influência do tamanho da caixa de simulação sobre propriedades estruturais e de transporte, buscando determinar o tamanho mínimo necessário que garanta precisão adequada e otimização do custo computacional [3].

Métodos e Procedimentos

As simulações foram conduzidas por Dinâmica Molecular Clássica (DM), resolvendo as equações de movimento de Newton pelo algoritmo Velocity-Verlet [4]. O software GROMACS foi utilizado, com parametrização pelo campo de força OPLS-AA [2]. A configuração inicial do sistema foi construída em uma caixa de simulação usando PACKMOL[5], enquanto as topologias foram geradas por LigParGen e DLPGEN [6,7], com ajustes nas cargas atômicas baseados em cálculos de DFT do trabalho de Fiates et al., a fim de garantir maior fidelidade ao comportamento real do sistema.

O protocolo de simulação seguiu um fluxo de trabalho em seis etapas: minimização de energia, termalização, recozimento, equilíbrio em NPT, re-equilíbrio em NVT e produção [8]. Durante e após a simulação,

foram avaliadas propriedades estruturais e de transporte, incluindo densidade, difusividade, viscosidade e condutividade, com o objetivo de investigar o impacto do tamanho da caixa de simulação na precisão dos resultados e no custo computacional.

Resultados

Após a etapa de produção, as trajetórias estão equilibradas e confiáveis para o cálculo de propriedades termodinâmicas e de transporte. A partir dos dados obtidos, foi possível calcular densidade, difusividade, viscosidade e condutividade iônica [2]. Neste estudo, o foco principal está na condutividade iônica e na densidade, esta última servindo como verificação da consistência global do sistema. A análise correlaciona essas propriedades com o tamanho do sistema (160, 320 e 640 moléculas).

A densidade simulada apresentou excelente concordância com o valor experimental de $1,1167 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ a 20°C [9], com erros relativos inferiores a 1% em todos os sistemas. Para 160 moléculas, o valor obtido foi $1.11843 \pm 0.6 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Para 320 moléculas, a densidade foi $1.11927 \pm 0.14 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Já para 640 moléculas, obteve-se $1.11921 \pm 0.25 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. As flutuações de densidade (Figura 1) foram mais amplas no sistema de 160 moléculas e diminuíram consideravelmente nos sistemas maiores, indicando maior estabilidade estatística.

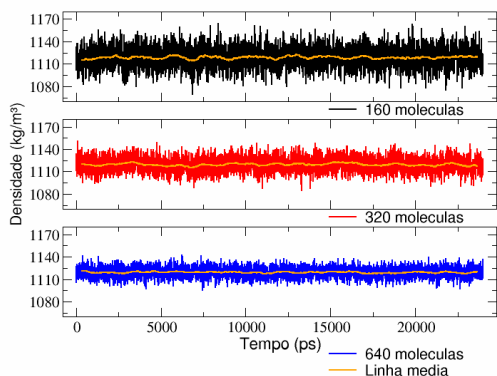


Figura 1: Oscilações da densidade nos diferentes tamanhos de sistema.

Na condutividade iônica, as diferenças entre tamanhos de caixa foram mais marcantes. O sistema de 640 moléculas apresentou o valor mais confiável, $9.959 \pm 0.006 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, em excelente concordância com o experimental de $10,6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 55°C [9]. O sistema de 160 moléculas resultou em $8.063 \pm 0.026 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, enquanto o de 320 moléculas forneceu $5.169 \pm 0.018 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, subestimando significativamente o valor experimental.

Esses resultados reforçam a importância do tamanho da caixa, já que há propriedades fortemente afetadas por tal fator.

Conclusões

Os resultados evidenciam o forte impacto do tamanho do sistema: a densidade foi bem reproduzida em todas as caixas, mas com maior estabilidade nas maiores, enquanto a condutividade iônica mostrou alta sensibilidade, apresentando boa fidelidade apenas no sistema de 640 moléculas. Assim, a escolha do tamanho da caixa é decisiva para propriedades de transporte em DM.

A autora declara não haver conflito de interesses.

Referências

[1] Bernasconi, R. Computational simulation of liquids. *Br. J. Aesthetics* **1986**, 26 (4), 403–404. <https://doi.org/10.1093/bjaesthetics/26.4.403>.

[2] Fiates, J.; Bittencourt, A. F. B.; Lourenço, T. C.; Dias, L. G.; Da Silva, J. L. F. On the Na transport and electrochemical stability window in NaTFSI:NMA deep eutectic solvent. *J. Mol. Liq.* **2024**, 395, 123930.

[3] Gabl, S.; Schröder, C.; Steinhauser, O. Computational studies of ionic liquids: Size does matter and time too. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137 (9), 094501. <https://doi.org/10.1063/1.4746355>.

[4] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed.; Academic Press: 2002.

[5] Martínez, L.; Andrade, R.; Birgin, E. G.; Martínez, J. M. PACKMOL: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. *J. Comput. Chem.* **2009**, 30 (13), 2157–2164. <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>.

[6] Dodda, L. S.; Cabeza de Vaca, I.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. LigParGen Web Server: An Automatic OPLS-AA Parameter Generator for Organic Ligands. *Nucleic Acids Res.* **2017**, 45 (W1), W331–W336. <https://doi.org/10.1093/nar/gkx312>.

[7] Bernardes, C. E. S. DLPGEN: Preparing Molecular Dynamics Simulations with Support for Polarizable Force Fields. *J. Chem. Inf. Model.* **2022**, 62 (6), 1471–1478. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c01431>.

[8] Lourenço, T. C.; Dias, L. G.; Da Silva, J. L. F. Theoretical investigation of the Na transport mechanism and the performance of ionic liquid-based electrolytes in sodium-ion batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, 4 (5), 4444–4458. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00059>.

[9] De Sloovere, D.; Vanpoucke, D. E. P.; Paulus, A.; Joos, B.; Calvi, L.; Vranken, T.; Reekmans, G.; Adriaenssens, P.; Eshraghi, N.; Mahmoud, A.; Boschini, F.; Safari, M.; Van Bael, M. K.; Hardy, A. Deep Eutectic Solvents as Nonflammable Electrolytes for Durable Sodium Ion Batteries. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2022**, 3 (3), 2100159. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100159>.