# Dinâmica molecular de SO<sub>2</sub> líquido.

### Mauro C. C. Ribeiro (PQ)

#### mccribei@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP.

Palavras Chave: dinâmica molecular, SO2, líquido

## Introdução

Simulações computacionais de SO<sub>2</sub> líquido foram realizadas pelo método de dinâmica molecular (MD) proposto modelo anteriormente.<sup>1</sup> com um Propriedades termodinâmicas do sistema simulado concordam com a equação de estado obtida recentemente para SO<sub>2</sub> líquido.<sup>2</sup> Estrutura de equilíbrio calculada é consistente com resultados de espectroscopia de espalhamento de nêutrons<sup>3</sup> e cálculos de Química Quântica ab initio.4 Relaxação reorientacional calculada concorda com resultados obtidos por espectroscopia de efeito Kerr óptico publicados neste ano.<sup>5</sup> Relaxação estrutural de SO<sub>2</sub> líquido revelada pelas simulações MD, por exemplo, pela viscosidade generalizada dependente do vetor de onda, h(k), está de acordo com a análise de espectros de espalhamento de nêutrons.3

## Resultados e Discussão

O volume molar médio obtido pelas simulações MD em diferentes condições de pressão e temperatura difere do resultado da equação de estado empírica<sup>2</sup> em *ca.* de 2,0 %. A Figura 1 ilustra também que a compressibilidade isotérmica,  $\mathbf{k}_{T} = -V^{1}(\P V/\P P)_{T}$ , do sistema simulado coincide com experimento.



**Figura 1.** Isotermas  $V_m$  *vs.* P de SO<sub>2</sub> líquido calculadas por simulação MD (símbolos) e pela equação de estado experimental<sup>2</sup> (linhas).

O fator de estrutura estático S(k) calculado apresenta um pico em k~1,8 Å<sup>-1</sup> (Fig. 2), consistente com o dado experimental.<sup>3</sup> Correlação orientacional, devido a alinhamento de dipolos, é significativa apenas entre um par de moléculas em distância curta, *ca.* 3,5 Å.

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A dependência com a temperatura do coeficiente de difusão, relaxação reorientacional e viscosidade mostra que esses processos dinâmicos possuem energia de ativação similar, ~ 5,0 kJ/mol. Tempo de relaxação estrutural, t(k), foi obtido pela função de espalhamento intermediária, F(k,t). Viscosidade generalizada, h(k), foi obtida pela função de correlação no tempo de corrente de massa transversa, *i.e.* modos acústicos transversos (TA).



**Figura 2.** Viscosidade, h(k), e relaxação estrutural, t(k), dependentes do vetor de onda a 210 K.

#### Conclusões

O modelo resulta em (*P*,*V*,*T*), compressibilidade isotérmica, capacidade calorífica e coeficiente de expansão consistentes com dados experimentais.<sup>2</sup> A estrutura do dímero (SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> prevista pelo modelo concorda com cálculos *ab initio*.<sup>5</sup> A estrutura de SO<sub>2</sub> líquido é determinada principalmente pelas interações Lennard-Jones. Funções de correlação dependentes simultaneamente de posição e tempo, p.ex., t(k) e h(k), corroboram o modelo viscoelástico utilizado na análise de espectros de espalhamento de nêutrons.<sup>3</sup>

#### Agradecimentos

O autor agradece FAPESP e CNPq.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sokolic, F.; Guissani, Y.; Guillot, B. Mol. Phys. 1985, 56, 239.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ihmels, E. C. et al J. Fluid Phase Equil. 2003, 207, 111.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Bermejo, F. J. et al. J. Chem. Phys. **1991**, 95, 5387.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Bone, R. G. A. et al. J. Chem. Phys. 1992, 96, 8390.

## Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

<sup>5</sup> Jaye, A. A. et al. J. Chem. Phys. 2006, 124, 024506.