





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

مطالعه‌ی مایعات یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیم و آنیون بیس- (تری فلئوئورو متیل سولفونیل)
ایمید با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و محاسبات شیمی کوانتومی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

مصطفی فخرایی

اساتید راهنما

دکتر بیژن نجفی

دکتر محمد حسین کوثری



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک مصطفی فخرایی

تحت عنوان

**مطالعه‌ی مایعات یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیم و آنیون بیس- (تری فلئوئورو متیل سولفونیل)
ایمید با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و محاسبات شیمی کوانتومی**

در تاریخ ۹۰/۱۲/۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|----------------------|-------------------------------|
| دکتر بیژن نجفی | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر محمد حسین کوثری | ۲- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر حسین فرخ پور | ۳- استاد مشاور پایان نامه |
| دکتر تهمینه کشاورزی | ۴- استاد داور |
| دکتر یوسف غائب | ۵- استاد داور |
| دکتر بیژن نجفی | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

مشکر و قدردانی:

در این جالازم می‌دانم از اساتید راهنمای ارجمند، جناب آقای دکتر یشن بنجی و جناب آقای دکتر محمد حسین کوشی به سبب زحمات فراوان و رهنمودهای ارزشمندشان سپاسگزاری نمایم.

از جناب آقای دکتر حسین فرخ پور که زحمت مشاوره این پایان نامه را تقبل نمودند، سپاسگزارم. از اساتید گروه شیعی فزیک، دکتر تبریزی، دکتر کشاورزی، دکتر غایب، دکتر ژبانی و دکتر فرخ پور که بنده مستخبر بودم از رهنمودها و تجارب ایشان بهره‌گیرم، کمال تشکر را دارم. از تمامی دوستانم در گروه شیعه‌سازی آقای حمید مصدقی و خانم افسانه‌مالکی که در انجام این پروژه مرایاری کردند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از آقای مجتبی گلشنی که تجربیات و دانش خود را در اختیار اینجانب قرار دادند، سپاسگزارم و همین‌طور از آقایان مجید نسی، اسفندیار جمشیدی، احسان رفیعی پور، محمد کامفیروزی و کاظم بنی‌حسن سپاسگزاری می‌کنم که در طول این دوره با صبر و حوصله سوالات بنده را پاسخگو بودند. از آقای رؤف بردستانی که به عنوان یک دوست واقعی در کنار من بودند، کمال تشکر را دارم و توفیق روز افزون ایشان را از خدای متعال خواستارم. در پایان از سایر دوستان و اساتید که در همه‌مقاطع تحصیلی از محضر آن‌ها علم آموختم، قدردانی می‌نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

**با سپاس بیکران بر همدلی و همگامی مادر دلسوز و مهربانم
و درود فراوان به روح پر فتوح پدر و دو خواهر بزرگوارم**

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هفت	فهرست مطالب
یازده	فهرست شکل ها
چهارده	فهرست جدول ها
۱	چکیده
۲	فصل اول: مقدمه‌ای بر مایعات یونی
۲	۱-۱- مقدمه
۴	۲-۱- تاریخچه مختصری از مایعات یونی
۶	۳-۱- ویژگی مایعات یونی
۸	۴-۱- کاتیون ایمیدازول
۱۰	۵-۱- تاثیر انواع مختلف کاتیون و آنیون در خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی
۱۲	۶-۱- کاربرد مایعات یونی
۱۲	۱-۶-۱- کاربرد مایعات یونی به عنوان حلال
۱۳	۲-۶-۱- کاربرد مایعات یونی در الکتروشیمی
۱۳	۳-۶-۱- کاربرد مایعات یونی به عنوان جاذب دی اکسید کربن
۱۵	۷-۱- مایعات یونی مورد مطالعه در این تحقیق
۱۷	فصل دوم: مبانی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۱۷	۱-۲- مقدمه
۱۹	۲-۲- تاریخچه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۲۰	۳-۲- بررسی دینامیک حرکت
۲۱	۱-۳-۲- دینامیک نیوتنی
۲۲	۲-۳-۲- انتگرال‌گیری از معادله نیوتن
۲۴	۲-۳-۲- الف- الگوریتم ورله
۲۴	۲-۳-۲- ب- الگوریتم جهشی ورله (جهش قورباغه‌ای)
۲۵	۲-۳-۲- ج- الگوریتم سرعتی ورله
۲۵	۴-۲- مراحل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۲۶	۱-۴-۲- تهیه ساختار اولیه
۲۷	۲-۴-۲- طراحی و محاسبه پارامترهای میدان نیرو

۲۷	۲-۴-۲-الف-سیستم های اتمی
۲۸	۲-۴-۲-ب-سیستم های مولکولی
۳۱	۲-۴-۳-اجرای شبیه سازی تا مرحله رسیدن به تعادل
۳۲	۲-۴-۴-تولید داده ها و نمونه برداری
۳۲	۲-۵-شرایط مرزی متناوب
۳۴	۲-۶-شعاع قطع و قرار داد نزدیکترین تصویر
۳۵	۲-۷-محاسبه ی کمیت های مهم در شبیه سازی
۳۵	۲-۷-۱-انرژی پتانسیل
۳۶	۲-۷-۲-انرژی جنبشی
۳۶	۲-۷-۳-انرژی کل
۳۶	۲-۷-۴-ظرفیت گرمایی
۳۷	۲-۷-۵-فشار
۳۷	۲-۷-۶-دما
۳۷	۲-۷-۷-تابع توزیع شعاعی
۳۹	۲-۷-۸-نفوذ
۴۱	۲-۸-انواع مجموعه در شبیه سازی دینامیک مولکولی
۴۱	۲-۸-۱-مجموعه میکروکانونیکال (NVE)
۴۱	۲-۸-۲-مجموعه کانونیکال (NVT) یا مجموعه با دمای ثابت
۴۲	۲-۸-۳-مجموعه هم دما-هم فشار (NPT)
۴۲	۲-۹-برنامه ی شبیه سازی دینامیک مولکولی DL_POLY
۴۳	۲-۱۰-فایل های ورودی و خروجی در نرم افزار DL_POLY
۴۳	۲-۱۰-۱-فایل های ورودی
۴۳	۲-۱۰-۱-الف-فایل ساختار اولیه ذرات (CONFIG)
۴۴	۲-۱۰-۱-ب-فایل کنترل شرایط شبیه سازی (CONTROL)
۴۶	۲-۱۰-۱-ج-فایل میدان نیرو (FIELD)
۴۷	۲-۱۰-۲-فایل های خروجی
۴۷	۲-۱۰-۲-الف-فایل REVCON
۴۷	۲-۱۰-۲-ب-فایل OUTPUT
۴۸	۲-۱۰-۲-ج-فایل REVIVE
۴۸	۲-۱۰-۲-د-فایل HISTORY
۴۸	۲-۱۰-۲-ه-فایل STATIS
۴۹	فصل سوم: شبیه سازی دینامیک مولکولی و محاسبات کوانتومی

۵۰	۱-۳- علل انتخاب روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای مطالعه مایعات یونی
۵۰	۲-۳- تهیه ساختار اولیه
۵۳	۳-۳- انتخاب میدان نیرو
۵۳	۴-۳- جزئیات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۵۴	۵-۳- نتایج شبیه‌سازی
۵۵	۱-۵-۳- چگالی و حجم مولی
۵۵	۱-۵-۳- الف-مقادیر چگالی و حجم مولی
۵۶	۱-۵-۳- ب-برآزش چگالی و حجم مولی مایعات یونی با دما
۵۷	۱-۵-۳- ج-روند کلی نتایج محاسبه‌ی چگالی و حجم مولی
۵۸	۲-۵-۳- ضریب انبساط گرمایی
۵۸	۲-۵-۳- الف-مقادیر حجم جعبه شبیه‌سازی
۵۹	۲-۵-۳- ب-برآزش حجم جعبه شبیه‌سازی مایعات یونی با دما
۶۷	۲-۵-۳- ج-مقادیر ضریب انبساط گرمایی
۶۰	۲-۵-۳- د-روند کلی نتایج حاصل از محاسبه‌ی ضریب انبساط گرمایی
۶۱	۳-۵-۳- ظرفیت گرمایی در فشار ثابت
۶۱	۳-۵-۳- الف-مقادیر آنتالپی جعبه شبیه‌سازی
۶۲	۳-۵-۳- ب-برآزش آنتالپی جعبه شبیه‌سازی مایعات یونی با دما
۶۲	۳-۵-۳- ج-روند کلی نتایج حاصل از محاسبه‌ی ظرفیت گرمایی در فشار ثابت
۶۳	۴-۵-۳- آنتالپی تبخیر مولی
۶۳	۴-۵-۳- الف-مقادیر آنتالپی تبخیر مولی
۶۴	۴-۵-۳- ب-روند کلی نتایج حاصل از محاسبه‌ی آنتالپی تبخیر مولی
۶۵	۵-۵-۳- چگالی انرژی جاذبه‌ای
۶۵	۶-۵-۳- میانگین مربع جابجایی (MSD)
۶۹	۶-۵-۳- الف-میانگین مربع جابجایی $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$ در دمای ۲۹۸ کلوین
۷۰	۶-۵-۳- ب-میانگین مربع جابجایی $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$ در دمای ۴۰۰ کلوین
۷۱	۶-۵-۳- ج-مقایسه میانگین مربع جابجایی $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$ در دمای ۲۹۸ و ۴۰۰ کلوین
۷۱	۶-۵-۳- د-میانگین مربع جابجایی $[BMIM]^+[NTF_2]^-$ در دمای ۴۰۰ کلوین
	۶-۵-۳- ه-مقایسه میانگین مربع جابجایی $[BMIM]^+[NTF_2]^-$ در دمای ۴۰۰ کلوین، محاسبه شده از دو میدان نیروی
۷۲	لودویگ و مگین
	۶-۵-۳- و - مقایسه میانگین مربع جابجایی مایع یونی $[BMIM]^+[NTF_2]^-$ و $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$ در دمای ۴۰۰ کلوین
۷۳	

۷۴	۷-۵-۳-ضریب نفوذ
۷۴	۷-۵-۳-الف-مقادیر ضریب نفوذ در محدوده‌ی زمانی ۲-۴ نانو ثانیه
۷۵	۷-۵-۳-ب-کمیت بتا (β)
۷۶	۷-۵-۳-ج-روند کلی نتایج حاصل از محاسبه‌ی ضرایب نفوذ برای مایعات یونی
۷۸	۸-۵-۳-تخمین اعداد انتقال یونی و محاسبه‌ی هدایت الکتریکی
۸۰	۸-۵-۳-الف-مقادیر اعداد انتقالی و هدایت الکتریکی
۸۰	۸-۵-۳-ب-روند کلی نتایج محاسبه‌ی مقادیر اعداد انتقالی و هدایت الکتریکی
۸۱	۹-۵-۳-محاسبه‌ی ویسکوزیته
۸۲	۹-۵-۳-الف-مقادیر ویسکوزیته
۸۳	۹-۵-۳-ب-روند کلی نتایج محاسبه‌ی ویسکوزیته
۸۳	۱۰-۵-۳-ساختارهای بهینه‌ی مایعات یونی و توابع توزیع شعاعی
۸۹	۱۰-۵-۳-تابع خودهمبستگی سرعتی (VACF)
۹۲	۶-۳-محاسبات کوانتومی (ab initio)
۹۷	ضمیمه (۱-۳) پارامترهای میدان نیروی لویز [۶۳ و ۶۴] برای $[MIM]^+ [NTF_2]^-$
۱۰۰	فصل چهارم: نتیجه‌گیری پایانی
۱۰۱	۱-۴-مراحل پیموده شده جهت محاسبه‌ی خواص انتقالی و ترمودینامیکی مایعات یونی
۱۰۱	۲-۴-مطالعه خواص ترمودینامیکی، دینامیکی، انتقالی، ساختاری و محاسبات کوانتومی
۱۰۲	۱-۲-۴-خواص ترمودینامیکی
۱۰۲	۱-۲-۴-الف-چگالی و حجم مولی
۱۰۲	۱-۲-۴-ب-ضریب انبساط گرمایی
۱۰۳	۱-۲-۴-ج-ظرفیت گرمایی در فشار ثابت
۱۰۳	۱-۲-۴-د-آنتالپی تبخیر مولی
۱۰۳	۱-۲-۴-ه-چگالی انرژی جاذبه‌ای
۱۰۳	۲-۲-۴-خواص دینامیکی و انتقالی
۱۰۵	۳-۲-۴-خواص ساختاری
۱۰۵	۴-۲-۴-تابع خودهمبستگی سرعتی
۱۰۵	۵-۲-۴-محاسبات کوانتومی
۱۰۶	۳-۴-چند پیشنهاد برای ادامه فعالیت‌های تحقیقاتی در آینده
۱۰۷	مراجع

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) تعداد مقالات چاپ شده در زمینه‌ی مایعات یونی از سال ۱۹۸۶ تا سال ۲۰۰۴	۴
شکل (۲-۱) تعداد اختراعات در زمینه‌ی مایعات یونی از سال ۱۹۹۶ تا سال ۲۰۰۶	۵
شکل (۳-۱) ساختار چند نمونه از کاتیون‌های سازنده مایعات یونی	۵
شکل (۴-۱) ساختار چند نمونه از آنیون‌های سازنده مایعات یونی	۶
شکل (۵-۱) ساختار مولکولی ایمیدازولیم	۹
شکل (۶-۱) ساختارهای رزونانسی در ایمیدازولیم	۹
شکل (۷-۱) شمایی کلی از روش پس احتراق برای جذب دی اکسید کربن	۱۴
شکل (۸-۱) نمودار تاثیر شاخه‌ی هیدروکربنی در میزان جذب دی اکسید کربن	۱۵
شکل (۹-۱) آنیون و کاتیون‌ها ($[BMMIM]^+$ ۱- بوتیل-۲ و ۳-دی متیل ایمیدازولیم، $[BMIM]^+$ ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیم، $[PAMIM]^+$ ۱- پروپیل آمین ۳- متیل ایمیدازولیم، $[MIM]^+$ ۱- متیل ایمیدازولیم، $[NTF_2]^-$ بیس- (تری فلئوئورو متیل سولفونیل) ایمید))	۱۶
شکل (۱-۲) ارتباط بین روش‌های تجربی، نظری و شبیه‌سازی مولکولی رایانه‌ای	۱۹
شکل (۲-۲) نمودار بسط تیلور	۲۳
شکل (۳-۲) مراحل انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	۲۴
شکل (۴-۲) نمودار توزیع سرعت ماکسول-بولتزمن	۲۷
شکل (۵-۲) نمودار انرژی پتانسیل لنارد-جونز	۲۸
شکل (۶-۲) نمودار انرژی پتانسیل الکتروستاتیک	۲۹
شکل (۷-۲) نمودار انرژی پتانسیل پیوندی	۳۰
شکل (۸-۲) نمودار انرژی پتانسیل زاویه‌ای	۳۰
شکل (۹-۲) نمودار انرژی چرخش متعارف	۳۰
شکل (۱۰-۲) نمودار انرژی پتانسیل چرخش نامتعارف	۳۱
شکل (۱۱-۲) انرژی کل جعبه شبیه‌سازی بر حسب زمان	۳۱
شکل (۱۲-۲) استفاده از شرایط مرزی متناوب	۳۳
شکل (۱۳-۲) شعاع قطع و قرار داد نزدیکترین تصویر	۳۴
شکل (۱۴-۲) توزیع آرایش اتم‌ها در اطراف اتم مرکزی	۳۸
شکل (۱۵-۲) نمودار تابع توزیع شعاعی بر حسب فاصله‌ی بین اتمی	۳۹
شکل (۱۶-۲) شمایی کلی ترموستات متصل به سیستم	۴۲
شکل (۱۷-۲) شمایی کلی از باروستات متصل به سیستم	۴۲

- شکل (۲-۱۸) فایل های خروجی و ورودی در نرم افزار DL_POLY ۴۳
- شکل (۲-۱۹) فایل ورودی CONFIG ۴۴
- شکل (۲-۲۰) شمایی کلی از فایل CONTROL ۴۵
- شکل (۲-۲۱) شعاع اولیه و شعاع قطع ۴۶
- شکل (۲-۲۲) تصویری کلی از فایل ورودی FEILD ۴۷
- شکل (۳-۱) شمایی از پنجره ی نرم افزار MOLDEN ۵۱
- شکل (۳-۲) تصویری از پنجره ی کاری نرم افزار گوسین ۵۱
- شکل (۳-۳) تصویری از ساختار جفت یون (CONFIG-one pair) در سلول شیشه سازی ۵۲
- شکل (۳-۴) تصویری از ساختار خام اولیه (CONFIG) مایع یونی ۱- آمینو پروپیل-۳- متیل ایمیدازولیم بیس- (تری فلئوئورو متیل سولفونیل) ایمید. ۵۲
- شکل (۳-۵) نمودارهای مربوط به ۱/۵ نانوثانیه تحول زمانی E_{int} , E_{cfg} , E_{tot} و حجم برای مایع یونی $[BMIM]^+[NTF_2]^-$ در دمای ۴۰۰ کلوین ۵۴
- شکل (۳-۶) نمودار چگالی چهار مایع یونی در بازه دمایی ۲۹۸-۶۰۰ کلوین بر حسب واحد g/cm^3 ۵۷
- شکل (۳-۷) نمودار تغییرات حجم جعبه شیشه سازی چهار مایع یونی در بازه دمایی ۲۹۸-۶۰۰ کلوین ۵۹
- شکل (۳-۸) نمودار تغییرات ظرفیت گرمایی مایع یونی $[BMIM]^+[NTF_2]^-$ با دما برای مطالعات مختلف ۶۳
- شکل (۳-۹) نمودار میانگین مربع جابجایی مایعات ۶۷
- شکل (۳-۱۰) ساختار کاتیون ۱- آمینو پروپیل-۳- متیل ایمیدازولیم مهم ترین سایت اتمی در این کاتیون (اتم کربن حلقه (C_r^*)) ۶۸
- شکل (۳-۱۱) ساختار کاتیون ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیم و مهم ترین سایت اتمی در این کاتیون (اتم کربن حلقه (C_r^*)) ۶۸
- شکل (۳-۱۲) ساختار کاتیون ۱- متیل ایمیدازولیم. مهم ترین سایت اتمی در این کاتیون (اتم کربن حلقه (C_r^*)) ۶۸
- شکل (۳-۱۳) ساختار کاتیون ۱- بوتیل-۲ و ۳- دی متیل ایمیدازولیم. مهم ترین سایت اتمی در این کاتیون (اتم کربن حلقه (C_r^*)) ۶۸
- ۶۹
- شکل (۳-۱۴) ساختار آنیون بیس- (تری فلئوئورو متیل سولفونیل) ایمید و مهم ترین سایت اتمی در این آنیون (N^*) ۶۹
- شکل (۳-۱۵) نمودار میانگین مربع جابجایی برای مرکز جرم یونها و برخی جایگاه های اتمی مایع یونی $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$ ، در دمای ۲۹۸ کلوین ۷۰
- شکل (۳-۱۶) نمودار میانگین مربع جابجایی برای مرکز جرم یونها و برخی جایگاه های اتمی مایع یونی $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$ ، در دمای ۴۰۰ کلوین ۷۰
- شکل (۳-۱۷) مقایسه نمودار میانگین مربع جابجایی مایع یونی $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$ در دو دمای ۲۹۸ و ۴۰۰ کلوین ۷۱
- شکل (۳-۱۸) نمودار میانگین مربع جابجایی برای مرکز جرم یونها و برخی جایگاه های اتمی مایع یونی $[BMIM]^+[NTF_2]^-$ با استفاده از میدان نیروی مگین ۷۱
- شکل (۳-۱۸) نمودار میانگین مربع جابجایی برای مرکز جرم یونها و برخی جایگاه های اتمی مایع یونی $[BMIM]^+[NTF_2]^-$ با استفاده از میدان نیروی لودویگ ۷۲
- شکل (۳-۱۹) نمودار میانگین مربع جابجایی مایع یونی $[BMIM]^+[NTF_2]^-$ با استفاده از میدان نیروی لودویگ ۷۳

شکل (۲۰-۳) مقایسه مقدار میانگین مربع جابجایی محاسبه شده از دو میدان نیروی متفاوت در مایع یونی $[BMIM]^+[NTF_2]^-$	۷۳
شکل (۲۱-۳) مقایسه میانگین مربع جابجایی دو مایع یونی $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$ و $[BMIM]^+[NTF_2]^-$	۷۳
شکل (۲۲-۳) نمودار میانگین مربع جابجایی در سه راستا و مرکز ثقل آنیون و کاتیون در دمای ۲۹۸ و ۴۳۰	۷۸
شکل (۲۳-۳) ساختار بهینه $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$ و فاصله‌ی سایت‌های مهم بین اتم‌های کاتیون و آنیون بر حسب واحد آنگستروم	۸۴
شکل (۲۴-۳) نمودار تابع توزیع شعاعی $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$	۸۵
شکل (۲۵-۳) ساختار بهینه ۱-متیل ایمیدازولیم بیس- (تری فلوئورو متیل سولفونیل) ایمید	۸۶
شکل (۲۶-۳) ساختار بهینه‌ی ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدازولیم بیس- (تری فلوئورو متیل سولفونیل) ایمید	۸۶
شکل (۲۷-۳) ساختار بهینه‌ی ۱-بوتیل ۲ و ۳-متیل ایمیدازولیم بیس- (تری فلوئورو متیل سولفونیل) ایمید	۸۷
شکل (۲۸-۳) مقایسه تابع توزیع شعاعی سایت‌های اتمی C_T-C_T ، C_T-N و $N-N$ چهار مایع یونی در این تحقیق	۸۸
شکل (۲۹-۳) نمودار تابع توزیع شعاعی تمامی اتم‌های حلقه‌ی ایمیدازولیم، کاتیون- آنیون و $N-N$ چهار مایع یونی	۸۸
شکل (۳۰-۳) نمودار توابع توزیع شعاعی	۸۹
شکل (۳۱-۳) منحنی تابع خودهمبستگی سرعتی و چگونگی تغییرات آن با زمان در سیالات با دانسیته بالا و پایین	۹۱
شکل (۳۲-۳) نمودار تابع VACF اتم‌های N و C_T در مایع یونی $[PAMIM]^+[NTF_2]^-$	۹۱
شکل (۳۳-۳) نمادهای اتمی مورد استفاده برای تعیین میدان نیرو [۶۴] در مایع یونی $[MIM]^+[NTF_2]^-$	۹۷

فهرست جداول

عنوان.....	صفحه
جدول (۱-۱) ویژگی های کلی برای مایعات یونی	۶
جدول (۲-۱) مقایسه حلال های آلی و مایعات یونی	۸
جدول (۳-۱) مقایسه ی خواص مایعات یونی با کاتیون یکسان و آنیون های متفاوت	۱۱
جدول (۴-۱) مقایسه ی خواص مایعات یونی با آنیون یکسان و کاتیون های متفاوت	۱۲
جدول (۱-۲) معادله های حرکت در سیستم های مختلف	۲۰
جدول (۱-۳) چگالی چهار مایع یونی بر حسب واحد g/cm^3	۵۵
جدول (۲-۳) حجم مولی چهار مایع یونی بر حسب واحد cm^3/mol	۵۵
جدول (۳-۳) حجم سلول شبیه سازی ($\times 10^{+20}$) بر حسب واحد cm^3	۵۸
جدول (۴-۳) ضریب انبساط گرمایی ($\times 10^{+4}$) بر حسب واحد K^{-1}	۶۰
جدول (۵-۳) آنتالپی چهار مایع یونی در بازه دمایی ۲۹۸-۶۰۰ کلوین بر حسب واحد kJ/mol	۶۱
جدول (۶-۳) ظرفیت گرمایی چهار مایع یونی بر حسب واحد $J/mol.K$	۶۲
جدول (۷-۳) مقادیر $\Delta U_m^V(T)$ بر حسب واحد $kJ/mol.K$	۶۳
جدول (۸-۳) مقادیر $\Delta H_m^V(T)$ بر حسب واحد $kJ/mol.K$	۶۴
جدول (۹-۳) مقدار دانسیته انرژی جاذبه ای بر حسب واحد J/cm^3	۶۵
جدول (۱۰-۳) مقادیر ضریب نفوذ ($\times 10^{+11}$) بر حسب واحد m^2/s	۷۵
جدول (۱۱-۳) مقادیر کمیت بتا (β)	۷۵
جدول (۱۲-۳) مقادیر اعداد انتقالی و هدایت الکتریکی بر حسب واحد $mScm^{-1}$	۸۰
جدول (۱۳-۳) مقادیر ویسکوزیته بر حسب واحد ($mpa.s$) میلی پاسکال در ثانیه	۸۲
جدول (۱۴-۳) محاسبات <i>ab initio</i> برای کاتیون ها و آنیون	۹۳
جدول (۱۵-۳) محاسبه ی کمیت های ترمودینامیکی آنیون و کاتیون ها	۹۴
جدول (۱۶-۳) محاسبه ی کمیت های ترمودینامیکی جفت یون	۹۵
جدول (۱۷-۳) انرژی برهمکنش جفت یون بر حسب واحد kJ/mol	۹۶
جدول (۱۸-۳) مقادیر پارامترهای کشش پیوندی مورد استفاده در شبیه سازی ها [۶۳ و ۶۴]	۹۷
جدول (۱۹-۳) مقادیر پارامترهای خمش زاویه ای مورد استفاده در شبیه سازی ها [۶۳ و ۶۴]	۹۸
جدول (۲۰-۳) مقادیر پارامترهای حرکت پیچشی (چرخش حول پیوند) آنیون $[NTF_2]^-$ مورد استفاده در شبیه سازی ها [۶۳]	۹۸
جدول (۲۰-۳) مقادیر پارامترهای حرکت پیچشی (چرخش حول پیوند) آنیون $[MIM]^+$ مورد استفاده در شبیه سازی ها [۶۳]	۹۹
جدول (۲۲-۳) مقادیر بارهای اتمی جزئی و پارامترهای لنارد-جونز مورد استفاده در شبیه سازی ها [۶۳ و ۶۴]	۹۹

چکیده

در این پایان نامه از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و محاسبات شیمی کوانتومی برای مطالعه‌ی خواص ترمودینامیکی، ساختاری، دینامیکی و انتقالی چهار مایع یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیم و آنیون بیس-تری فلئورو متیل سولفونیل) ایمید استفاده شده است. دینامیک مولکولی روشی برای شبیه‌سازی رفتار ترمودینامیکی مواد در سه فاز جامد، مایع و گاز با استفاده از قوانین کلاسیک حرکت و نیروها، سرعت‌ها و مکان ذرات است. شبیه‌سازی‌ها با حداقل ۵۰۰۰ اتم (۱۲۵ جفت یون) در دماهای ۲۹۸، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ کلوین انجام شدند. هدف اصلی از این شبیه‌سازی‌ها، مطالعه‌ی کمیت‌هایی مانند میانگین مربع جابجایی، ضرایب انتقالی و تابع توزیع شعاعی است. کمیت‌های ترمودینامیکی گوناگونی مانند چگالی، حجم مولی، ضریب انبساط گرمایی، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، آنتالپی تبخیر مولی و انرژی دانسیته جاذبه‌ای محاسبه شدند. ضرایب نفوذ یون‌ها از روی شیب نمودارهای میانگین مربع جابجایی، هدایت الکتریکی از معادله‌ی نرنست-اینشتین و ویسکوزیته از روی معادله‌ی استوک-اینشتین محاسبه شدند. نتایج شبیه‌سازی، در پیش‌بینی روند نسبی خواص انتقالی و تعیین نقش ساختار کاتیون بر رفتار دینامیکی و انتقالی این دسته از مایعات یونی با نتایج تجربی در توافق است. تابع توزیع شعاعی جایگاه‌های اتمی مختلف در دمای ۴۰۰ کلوین محاسبه شد. در تمامی شبیه‌سازی‌های انجام شده با نرم افزار DL-POLY2.18، فشار، گام زمانی و شعاع قطع به ترتیب ۱ اتمسفر، ۰/۰۰۱ پیکو ثانیه و ۱۶/۵ آنگستروم قرار داده شدند. برای هر مایع یونی تمامی شبیه‌سازی‌ها در مجموعه هم‌دم-هم‌فشار در پنج دمای مختلف برای مدت زمان ۵ ns (۵۰۰۰۰۰۰ گام زمانی) انجام شدند تا سامانه به تعادل رسانده شود. سپس برای محاسبه خواصی که در بالا ذکر شد، هر یک از سیستم‌های به تعادل رسیده در مجموعه‌ی هم‌دم-هم‌فشار با اجرای شبیه‌سازی طولانی برای مدت ۷/۵ ns (۷۵۰۰۰۰۰۰ گام زمانی) مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: کاتیون ایمیدازولیم، مایعات یونی، دینامیک مولکولی، شبیه‌سازی، نفوذ.

فصل اول

مقدمه‌ای بر مایعات یونی

۱-۱-مقدمه

هرروزه رد پای علم شیمی در صنعت، پزشکی، داروسازی، کشاورزی، تجارت و... پررنگ‌تر می‌شود. در واقع هیچ جنبه‌ای از زندگی بشر نیست که به نوعی با دانش شیمی در ارتباط نباشد. متأسفانه به موازات نقش موثری که صنایع شیمیایی در زندگی روزمره انسان‌ها ایفا می‌کنند اثرات زیان‌آوری نیز بر روی محیط زیست یا سلامتی انسان‌ها باقی می‌گذارند. صنعت شیمی ایالت متحده آمریکا در هر سال تقریباً ۳۵۰ میلیون تن از آلاینده‌ها تولید می‌کند که معادل با ۱۰ پوند^۱ (معادل ۶۹/۲۳۴ کیلو گرم) برای هر فرد در هر روز است [۱]. مناسب‌ترین روش برای حذف این آلاینده‌ها چشم پوشی از حلال‌های آلی است. از این رو حذف یا کاهش اثرات منفی ناشی از فرایندهای شیمیایی و کاهش انتشار مواد خطرناک از جمله دغدغه‌های شیمیدانان است. به این منظور دانشمندان در تلاش هستند که تا حد امکان خطر ذاتی مواد را کاهش دهند و یا موادی را جایگزین کنند که نقش آلاینده‌گی کمتری داشته و یا آنکه راحت‌تر بازیافت شوند. هر نوع فعالیتی در این زمینه شیمی سبز^۲ خوانده می‌شود. شیمی سبز عبارت است از طراحی، توسعه و استفاده از فرایندها و واکنش‌های مناسب در جهت کاهش یا حذف مواردی که برای انسان یا محیط زیست خطرناک هستند. مهم‌ترین مسائل مورد نظر در شیمی سبز بررسی خطر بارز آلاینده‌ها و دخالت آنها در پیشامدهای جهانی مانند تغییر آب و هوا، حضور مواد سمی در محیط و ... می‌باشد. با استفاده از اصول بنیادی تعریف شده در شیمی سبز می‌توان محصولات و فرایندهای کم خطر از نظر محیطی را طراحی کرد.

^۱ Pound

^۲ Green chemistry

یک دسته از مواد پرکاربرد، حلال‌هایی هستند که در طی واکنش‌های شیمیایی به کار گرفته می‌شوند این حلال‌ها که اغلب سمی و آتشگیر هستند، در رده مهم‌ترین عوامل آلاینده قرار گرفته‌اند و مشکلات ناشی از جداسازی حلال‌ها از محصولات، بازیافت کامل این حلال‌ها، مخاطرات زیست محیطی و هزینه‌های هنگفتی که صرف کنترل این حلال‌ها می‌شود توجه محققان را به سمت استفاده از حلال‌های سبز معطوف داشته است. مایعات یونی^۱ دسته جدیدی از ترکیبات شیمیایی هستند که با خواص و ویژگی‌های فوق العاده خود قادر به ایجاد محیط‌های شیمیایی سبز به منظور اجرای فرایندهای شیمیایی و جایگزینی مناسب برای حلال‌های آلی و معدنی می‌باشند [۲].

این ترکیبات که به‌طور عمده شامل یک کاتیون آلی نامتقارن حجیم و یک آنیون آلی یا معدنی هستند، اگرچه ماهیت نمکی دارند، ولی به علت عدم تقارن در ساختار مولکولی این ترکیبات دارای نقطه ذوب پائینی هستند، به طوری که در شرایط محیطی به فرم مایع بوده و به همین دلیل مایعات یونی در دمای اتاق^۲ نامیده می‌شوند. آنیون موجود در این ترکیبات دارای بار غیرمستقر بوده و کاتیون یک گونه‌ی حجیم آلی و نامتقارن است. این ساختار یونی سبب عدم تشکیل یک شبکه بلوری پایدار شده که در نهایت منجر به نقطه ذوب پایین در این مواد می‌شود [۳]. مایعات یونی به صورت شبکه سه بعدی از کاتیون‌ها هستند که با نیروهایی مثل پیوندهای هیدروژنی، نیروهای پراکندگی و الکتروستاتیک به هم متصل می‌شوند. این موضوع باعث فراهم شدن محیط مایع غیرآبی در دماهای پایین و در نتیجه امکان انجام واکنش‌های متعدد در آنها می‌شود.

۱-۲- تاریخچه‌ی مختصری از مایعات یونی

نخستین گزارش در مورد مایعات یونی در سال ۱۸۸۸ به وسیله‌ی گابریل^۳ و وینر^۴ ارائه شد. این مایع یونی، اتانول آمونیوم نیترات $[C_2H_4OHNH_3][NO_3]$ نام داشت. شخصی به نام پاول والدن^۵ از آکادمی سلطنتی سنپترزبورگ در اواسط جنگ جهانی در سال ۱۹۱۴ مایع یونی اتیل آمونیوم نیترات $[C_2H_5NH_3][NO_3]$ با نقطه‌ی ذوب ۱۲ درجه سانتی‌گراد که از واکنش اتیل آمین و اسید نیتریک غلیظ ایجاد می‌شود را سنتز کرد [۴]. مایعات یونی تا سال ۱۹۶۰ کاربرد گسترده‌ای نداشتند. در سال ۱۹۶۰ در دانشکده نیروی هوایی آمریکا به عنوان الکترولیت برای باتری‌های گرمایی مورد توجه قرار گرفتند. مایعات یونی برپایه نمک‌های ایمیدازولیم و پیریدینیم در اواخر دهه ۱۹۷۰ و اوایل دهه ۱۹۸۰ شناخته شده و به عنوان الکترولیت‌ها برای مطالعات الکتروشیمیایی استفاده شدند. پیش از سال ۱۹۴۰ ویر و هورلی^۶ که در

^۱ Ionic liquid

^۲ Room Temperature Ionic Liquids (RTILs)

^۳ S. Gabriel

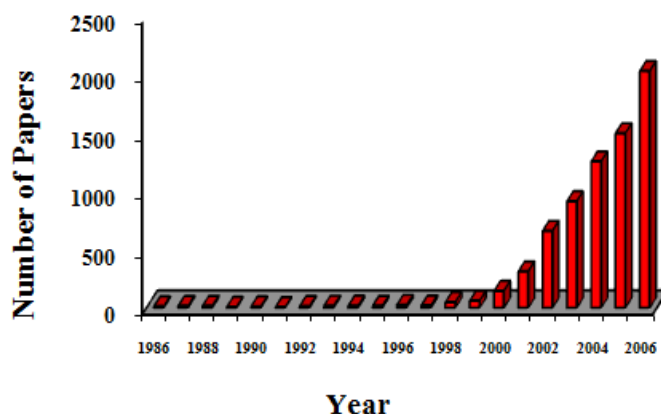
^۴ J. Weiner

^۵ P. Walden

^۶ Weir and Hurley

انستیتو رایس^۱ تگزاس کار می‌کردند، دریافتند که می‌توانند نمک‌هایی سنتز کنند که در نزدیکی دمای اتاق مایع باشند. سپس هورلی و ویر بیان کردند که می‌توان مایع یونی ۱-اتیل پیریدینیم آلومینیوم کلراید را از مخلوط کردن ۱-اتیل کلرید با آلومینیوم کلرید به دست آورد [۵]. مایعات یونی حاصل شده به وسیله‌ی آلومینیوم کلرید [AlCl₃] را به عنوان نسل اول مایعات یونی می‌شناسند. در سال ۱۹۴۸ هورلی مایع یونی جدیدی را سنتز نمود که حاوی یون‌های کلروآلومینات و N-اتیل پیریدینیم بود.

با گسترش سنتز مایعات یونی بر پایه‌ی پیریدینیم و ایمیدازولیم، تحقیقات گسترده‌ای بر روی مایعات یونی انجام گرفت [۶]. سدن^۲ و همکارانش در اواسط دهه‌ی ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰ استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال در الکتروشیمی و طیف‌سنجی (مطالعه انتقال در کمپلکس‌های فلزی) را مورد توجه قرار دادند [۷]. از آن زمان تاکنون ترکیبات بسیاری با این ویژگی گزارش شده‌اند. در شکل ۱-۱ تعداد مقالات چاپ شده در زمینه‌ی مایعات یونی از سال ۱۹۸۶ تا سال ۲۰۰۶ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود تعداد مقالات چاپ شده در زمینه‌ی مایعات یونی از سال ۲۰۰۰ به بعد رشد چشم‌گیری نسبت به دهه‌ی قبل داشته است [۸].

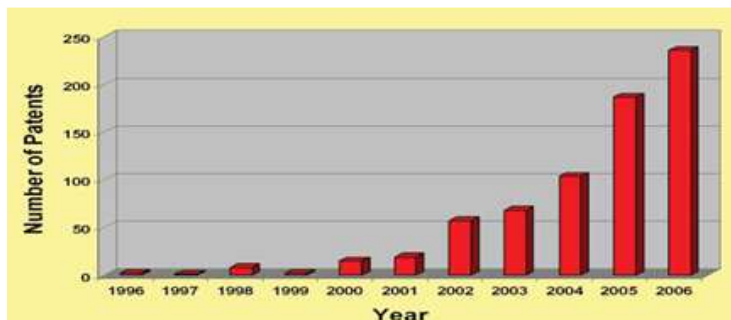


شکل (۱-۱) تعداد مقالات چاپ شده در زمینه‌ی مایعات یونی از سال ۱۹۸۶ تا سال ۲۰۰۶ [۸ و ۹].

تعداد اختراعات در زمینه‌ی مایعات یونی از سال ۱۹۹۶ تا سال ۲۰۰۶ در نمودار شکل ۱-۲ مشخص شده است.

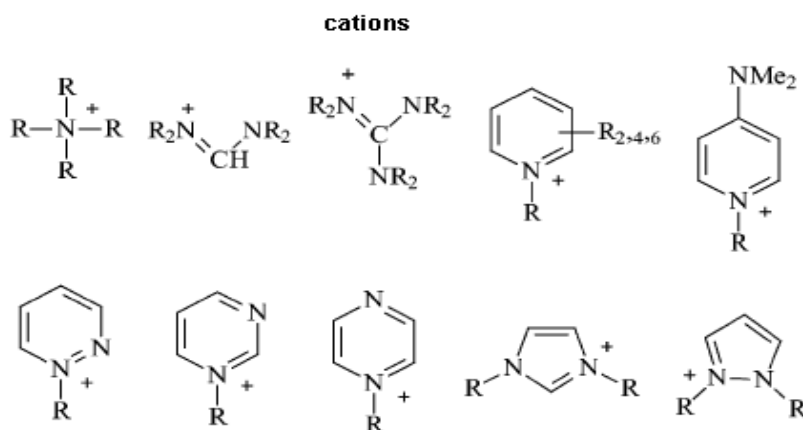
¹ Rice

² K. Seddon



شکل (۲-۱) تعداد اختراعات در زمینه‌ی مایعات یونی از سال ۱۹۹۶ تا سال ۲۰۰۶ [۸ و ۹].

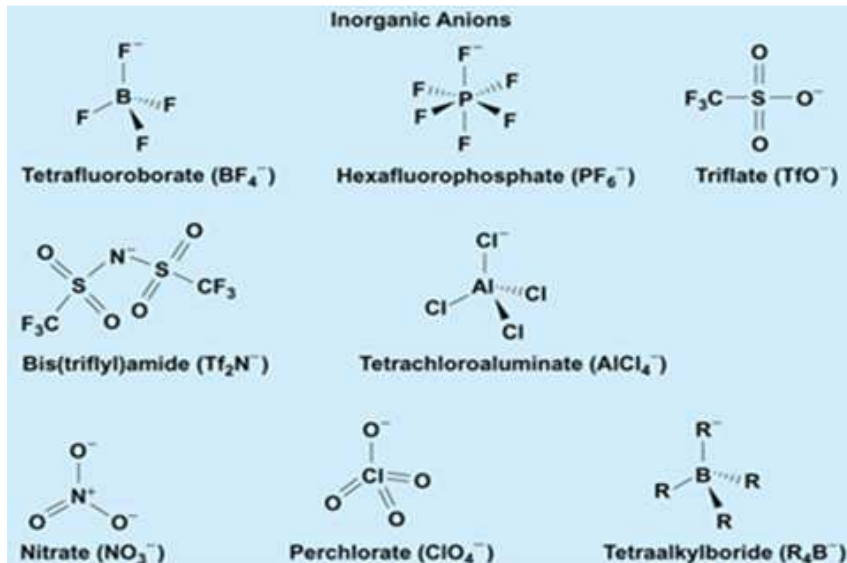
مایعات یونی شامل نمک کاتیون‌های آلی از قبیل: آلکیل ایمیدازولیم^۱ $[R_1R_2IM]^+$ ، آلکیل پیریدینیم^۲ $[RPy]^+$ ، تترا آلکیل آمونیم $[NR_4]^+$ یا تترا آلکیل فسفونیم $[PR_4]^+$ با شاخه‌های هیدروکربنی مختلف و آنیون‌هایی مثل یون‌های هالید، BF_4 تترافلوئوروبرات، PF_6 هگزاfluوروفسفات، $((CF_3SO_2)_2N)$ بیس-تری‌فلوئورومتیل سولفونیل) ایمید و ... در ساختمان مایعات یونی به کار می‌روند [۱۰-۱۲]. در شکل ۱-۳ ساختارهای شیمیایی کاتیون‌ها و در شکل ۱-۴ آنیون‌هایی که در ساختار مایعات یونی می‌توانند به کار گرفته شوند، مشخص شده است.



شکل (۳-۱) ساختار چند نمونه از کاتیون‌های سازنده مایعات یونی [۷].

¹ Imidazolium

² Pyridinium



شکل (۴-۱) ساختار چند نمونه از آنیون‌های سازنده مایعات یونی [۱۳].

۳-۱- ویژگی‌های مایعات یونی

همان‌طور که در قسمت‌های قبل توضیح داده شد مایعات یونی به دلیل خواص منحصر بفرد خود محیط غیر آبی را برای انجام واکنش‌های گوناگون ایجاد می‌کنند. می‌دانیم که بیش از ۱۰۰۰ حلال آلی در صنعت امروزی استفاده می‌شود و می‌دانیم که بیش از یک میلیون جفت یون را می‌توان در آزمایشگاه تهیه کرد. پس تنوع مایعات یونی بسیار بیشتر از حلال‌های آلی است. جدول ۱-۱ بسیاری از خواص مایعات یونی را به صورت خلاصه توصیف می‌کند.

جدول (۱-۱) ویژگی‌های کلی برای مایعات یونی [۸].

کاتیون و آنیون حجیم	نمک
معمولاً زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد	نقطه‌ی ذوب
بیش از ۲۰۰ درجه سانتیگراد	دامنه‌ی مایع بودن
معمولاً بالا است (بین ۲۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد)	پایداری گرمایی
متوسط	قطبش پذیری
در حدود 10^{-1} S/m	هدایت الکتریکی
برای بسیاری از واکنش‌های آلی	حلال یا کاتالیزگر
معمولاً جزئی	فشار بخار

ترکیب‌های آلی به سختی از محصولات واکنش مورد نظر جدا شده و به سختی بازیافت می‌گردند و همچنین حذف آنها نیز مستلزم صرف هزینه‌های زیاد بوده و اثرات زیان آوری بر روی محیط دارند. در مقابل مایعات یونی خواص