

# ساختار و ویژگی‌های ترمودینامیکی مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم با آنیون دی‌سیانامید: مطالعه‌ی دینامیک مولکولی

محمدحسین کوثری\*<sup>+</sup>، اعظم گنج خانلو

دانشکده شیمی و پژوهشکده تغییر اقلیم و گرمایش زمین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

**چکیده:** مایع‌های یونی بر پایه‌ی ایمیدازولیوم با آنیون دی‌سیانامید،  $[N(CN)_2]^-$ ، دارای دمای ذوب پایین، پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، هدایت یونی بالا و گرانشی پایین هستند که آن‌ها را داوطلب‌های مناسبی در کاربردهای صنعتی گوناگون می‌کند. در این کار، ویژگی‌های ساختاری و ترمودینامیکی دو مایع یونی بر پایه‌ی کاتیون ۱- آلکیل - ۳- متیل ایمیدازولیوم،  $[amim]^+$ ، (آکیل = متیل و اتیل) و  $[N(CN)_2]^-$  با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مطالعه شده است. میدان نیروی ناقطبیده تمام - اتم به کار برده شد تا اثر تغییر شاخه جانبی آلکیل از متیل به اتیل و دما بر رفتار مایع‌های یونی بررسی شود. کمیت‌هایی مانند تابع توزیع شعاعی، تابع توزیع فضایی، چگالی مایع یونی، ضریب انبساط گرمایی هم‌فشار و آنتالپی تبخیر مولی مطالعه شدند. چگالی مایع یونی  $[dmim][N(CN)_2]$  در همه دماها بیش‌تر از  $[emim][N(CN)_2]$  است که به علت تقارن نسبی بالاتر و انباشتگی بیش‌تر  $[dmim]^+$  در حالت مایع است. با افزایش طول زنجیر آلکیل از متیل به اتیل، برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک بین یون‌ها تضعیف شده و برهم‌کنش‌های واندروالسی بین یونی تقویت می‌شود و در نتیجه آنتالپی تبخیر کاهش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** شبیه‌سازی دینامیک مولکولی؛ مایع یونی؛ آنیون دی‌سیانامید؛ کاتیون ایمیدازولیوم؛ تابع توزیع شعاعی؛ ویژگی‌های ترمودینامیکی.

**KEYWORDS:** Molecular dynamics simulation; Ionic liquid; Dicyanamide anion; Imidazolium cation; Radial distribution function; Thermodynamic properties.

## مقدمه

حلال‌های رایج را داشته باشند، به شدت در صنایع شیمیایی گوناگون احساس می‌شود. از جمله حلال‌های سبز جایگزین می‌توان به مایع‌های یونی دمای اتاق<sup>(۱)</sup> اشاره نمود که در اصطلاح به دسته‌ای از نمک‌های آلی گفته می‌شود که دمای ذوب آن‌ها نزدیک به دمای اتاق و زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس است [۱، ۲]. بیش‌تر مایع‌های یونی گرانشی بالا و قیمت به نسبت زیادی دارند که استفاده گسترده از آن‌ها در مقیاس صنعتی را محدود می‌سازد.

با توجه به روند روبه رشد صنایع در یک قرن گذشته، آلودگی برآمده از فرایندهای شیمیایی به یکی از دغدغه‌های جدی فراگیر تبدیل شده است که ادامه زندگی بشر بر روی زمین را به مخاطره انداخته است. برای نمونه استفاده گسترده از حلال‌های سمی و فرار آلی در صنایع شیمیایی منجر به آسیب‌های جدی محیط زیست می‌شود. بنابراین یافتن جایگزین مناسب برای این حلال‌ها که از نظر محیط زیست پاک بوده و در همان حال ویژگی‌های

\*عهد دار مکاتبات

+E-mail: mhkowsari@iasbs.ac.ir

(۱) Room-temperature ionic liquids (RTILs)

دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها با بررسی ویژگی‌های ساختاری مایع‌های یونی دارای آنیون با گروه سیانید به بررسی قدرت پیوند هیدروژنی بین نیتروژن آنیون‌های  $[\text{SCN}]^-$ ،  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  و  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  با هیدروژن‌های اسیدی کاتیون  $[\text{emim}]^+$  پرداختند و به تمایل بالای تشکیل پیوند هیدروژنی بین هیدروژن حلقه ایمیدازولیوم و نیتروژن گروه نیتریل اشاره نمودند [۶]. در سال ۲۰۱۷ میلادی نیز گزارش استفاده همزمان از روش‌های تجربی طیف بینی (فروسرخ و رزونانس مغناطیسی هسته) و محاسبه‌های شبیه‌سازی بر روی این دسته از مایع‌های یونی با هدف بررسی طیف ارتعاشی و تعیین ویژگی‌های ترموفیزیکی آن‌ها ادامه یافته است [۸، ۷]. هدف این کار پژوهشی، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی دو مایع یونی بر پایه‌ی آنیون یکسان دی‌سیانامید  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  و کاتیون‌های ۱، ۳- دی‌متیل‌ایمیدازولیوم  $[\text{dmim}]^+$  و ۱- اتیل ۳- متیل‌ایمیدازولیوم  $[\text{emim}]^+$  است تا با مطالعه آن‌ها به برخی ویژگی‌های ساختاری و ترمودینامیکی این مایع‌های یونی پی برده شود. سپس، با مقایسه ویژگی‌های به دست آمده از شبیه‌سازی‌های مستقل دو ترکیب، به نقش نوع استخلاف متیل یا اتیل روی موقعیت یک حلقه ایمیدازولیوم بر رفتار و ویژگی‌های این نوع از مایع‌های یونی پی برده خواهد شد.

## بخش نظری

### انتخاب میدان نیرو

انتخاب میدان نیروی مناسب اهمیت زیادی در دقت و صحت نتیجه‌های شبیه‌سازی دارد، بنابراین یکی از مرحله‌های کلیدی در شبیه‌سازی محسوب می‌شود. در این کار پژوهشی برای کاتیون‌ها و آنیون از میدان نیروی تمام - اتم لوپز<sup>(۴)</sup> و همکاران در سال‌های ۲۰۰۴ و ۲۰۰۶ میلادی استفاده شد [۹، ۱۰]. معادله کلی انرژی پتانسیل کل به صورت زیر است:

$$V_{\text{tot}} = \sum_{\text{bonds}} k_b (r - r_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \sum_{i=1}^r \frac{V_i}{r} [1 + (-1)^{i-1} \cos(i\Phi)] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N \left\{ \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \quad (1)$$

(۱) Yoshida

(۲) Weber

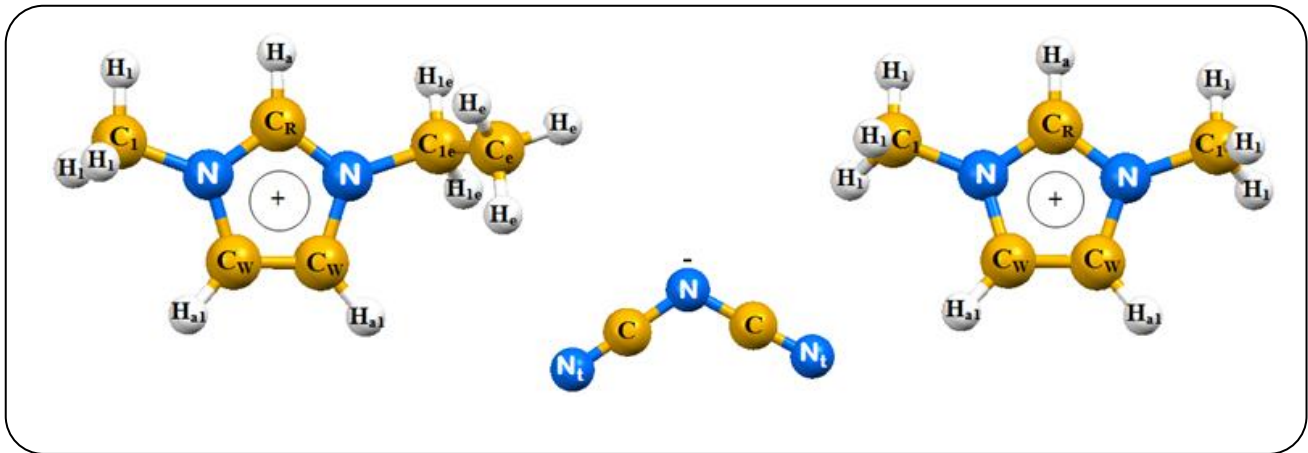
تاکنون بیش‌ترین گزارش‌های کاربردی مرتبط با مایع‌های یونی به مطالعه روی نمک‌های دسته‌ی ۱، ۳- دی آلکیل ایمیدازولیوم معطوف بوده است. از سوی دیگر بررسی‌ها نشان داده است که نیروی اصطکاک بین مولکولی به دست آمده از آنیون‌هایی با ساختار میله‌ای شکل مانند  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  کوچک است [۳]. بنابراین، آنیون دی‌سیانامید  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  یا  $[\text{DCA}]^-$  مورد استفاده در ساختار مایع‌های یونی ایمیدازولیومی مورد مطالعه در این پژوهش، گرانبوی پایین را برای آن‌ها به همراه دارد که در بسیاری از کاربردها به عنوان برتری کلیدی محسوب می‌شود. این مایع‌های یونی همچنین دمای ذوب پایین و رسانایی بالایی دارند [۴]. با این که سیانید در حالت آزاد سمی است، اما مایع‌های یونی دارای آنیون‌های شامل گروه سیانید، به علت آب‌گریز بودن، هیدرولیز نمی‌شوند. در نتیجه تفکیک گروه سیانید از آنیون در مایع‌های یونی به انرژی بالایی نیاز دارد. پس احتمال تفکیک پایین بوده، از این رو سمیت آنیون دارای سیانید نسبت به سیانو در حالت خالص، بسیار ناچیز است. مایع‌های یونی دارای گروه سیانید به علت پایداری گرمایی بالا، در ساده بودن جداسازی محلول از حلال نقش دارند و در الکترولیت‌ها و در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ کاربرد دارند [۵]. انتظار می‌رود در آینده‌ی نزدیک مایع‌های یونی هدف انجام پژوهش‌های تجاری به منظور استفاده از آن‌ها به عنوان حلال، معرف، کاتالیست و واکنش‌های شیمیایی در مقیاس بزرگ باشند. در شکل ۱ فرمول ساختاری کاتیون و آنیون دو مایع یونی مورد مطالعه به تصویر کشیده شده است.

در سال ۲۰۰۷ میلادی یوشیدا<sup>(۱)</sup> و همکاران یک دسته از مایع‌های یونی بر پایه آنیون دی‌سیانامید و کاتیون‌های گوناگونی از جمله کاتیون‌های دسته‌ی ۱- آلکیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم با طول زنجیر آلکیل گوناگون (متیل، اتیل، بوتیل و هگزیل) را به روش تجربی مورد مطالعه قرار دادند تا به تأثیر تغییرهای ساختاری یون‌ها بر چگالی، پنجره الکتروشیمیایی، گرانبوی و به ویژه هدایت یونی این مایع‌های یونی پی‌ببرند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که با افزایش طول زنجیر آلکیل ضریب خودنفوذی و هدایت یونی کاهش پیدا می‌کند [۴].

در سال ۲۰۱۶ میلادی وبر<sup>(۲)</sup> و کریکنر<sup>(۳)</sup> ویژگی‌های ساختاری و دینامیکی مایع‌های یونی بر پایه‌ی آنیون‌های دارای گروه سیانید و کاتیون یکسان ۱- اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم را با روش شبیه‌سازی

(۳) Kirchner

(۴) Lopes



شکل ۱- فرمول ساختاری کاتیون ۱،۳-دی‌متیل‌ایمیدازولیوم  $[dmim]^+$ ، آنیون دی‌سیانامید  $[DCA]^-$  و کاتیون ۱-تیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم،  $[emim]^+$ ؛ برچسب برخی جایگاه‌های اتمی کلیدی روی یون‌ها مشخص شده است.

محاسبه و برهم‌کنش‌های بلند برد الکتروستاتیک به روش جمع اوالد<sup>(۴)</sup> اعمال شدند.

ابتدا شبیه‌سازی در دماهای ۶۰۰ و ۵۵۰ کلوین به مدت ۱ نانوثانیه انجام شد تا سامانه به نحو مناسبی به تعادل برسد. سپس با کاهش تدریجی دما، ویژگی‌های ساختاری و ترمودینامیکی سامانه در وضعیت تعادلی و در بازه‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۲۹۸ کلوین تعیین شد. در هر دما نخست سامانه با یک اجرای ۲ نانوثانیه‌ای به تعادل رسانده شد و به دنبال آن اجرای ۲ نانوثانیه‌ای دیگری برای استخراج ویژگی‌ها قرار داده شد. برای تعیین آنتالپی تبخیر در سه دمای ۳۴۳، ۳۲۳ و ۲۹۸ کلوین، اجراهای بلند مدت ۱۰ نانوثانیه‌ای گذاشته شد. ساختار پایانی سامانه در هر اجرای شبیه‌سازی دمای بالاتر به عنوان ساختار اولیه اجرای بعدی در دمای پایین‌تر استفاده شد. در حین به تعادل‌رسانی، با استفاده از بخش گرافیکی نرم افزار DL\_POLY تحول برخی از کمیت‌های ترمودینامیکی مانند انرژی، حجم و دما با گذشت زمان دنبال و بررسی می‌شود. در این کار برای بررسی وضعیت تعادلی سامانه، انرژی کل، انرژی پیکربندی و حجم سامانه برحسب زمان رسم شد. برای سامانه به تعادل رسیده، مقدار کمیت موردنظر با گذشت زمان تا حدودی ثابت است و افت و خیز کمی نسبت به مقدار میانگین دارد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### مطالعه‌ی ویژگی‌های ساختاری

در این بخش از توابع توزیع شعاعی و فضایی برای تعیین ساختار سامانه‌های مورد مطالعه در دمای ۳۴۳ کلوین استفاده شده است.

در معادله (۱) سه جمله اول به ترتیب سهم انرژی درون مولکولی (پتانسیل‌های پیوندی) مربوط به کشش پیوندی، خمش زاویه‌ای و حرکت پیچشی را شامل می‌شوند و برهم‌کنش‌های ناپیوندی توسط جمله‌ی آخر مشخص می‌شود که شامل برهم‌کنش‌های واندروالسی با پتانسیل لِنارد-جونز و پتانسیل کولنی است. در معادله (۱)،  $r$  طول پیوند،  $r_{eq}$  طول پیوند تعادلی،  $k_r$  و  $k_\theta$  ثابت نیروی پیوندی و زاویه‌ای،  $\theta_{eq}$  زاویه‌ی تعادلی و  $q$  نشان دهنده بارهای اتمی جزیبی است. پارامترهای پتانسیل لِنارد-جونز،  $\epsilon_{ij}$  عمق چاه پتانسیل جفتی و  $\sigma_{ij}$  فاصله‌ی تعادلی بین اتمی در پتانسیل صفر (قطر مولکولی) را مشخص می‌کند. پارامترهای  $\epsilon_{ij}$  و  $\sigma_{ij}$  نیز بر مبنای قواعد ترکیبی<sup>(۱)</sup> معمول محاسبه می‌شوند [۹].

#### جزئیات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

ساختار جعبه شبیه‌سازی متشکل از ۲۱۶ جفت یون بود که از تکرار تک جفت یون اولیه در فضا به وسیله یک برنامه فرتن به دست آمد. همه‌ی شبیه‌سازی‌ها در مجموعه‌ی آماری هم‌دما - هم‌فشار (NpT) و به روش ترموستات - باروستات نوزه - هوور<sup>(۲)</sup> [۱۱]، توسط نرم افزار DL\_POLY نسخه‌ی ۲٫۱۸ انجام شدند [۱۲] و پارامترهای آسایش برای ترموستات و باروستات به ترتیب ۰٫۲ و ۱ پیکوثانیه قرار داده شد. طول گام زمانی ۰٫۰۰۱ پیکوثانیه و انتگرال‌گیری از معادله‌های حرکت با الگوریتم جهش - قورباغه‌ای<sup>(۳)</sup> صورت گرفت. شرایط مرزی دوره‌ای در هر سه جهت فضا اعمال شده، برهم‌کنش‌های واندروالسی تا شعاع قطع ۱۷ آنگستروم

(۱) Combination rules

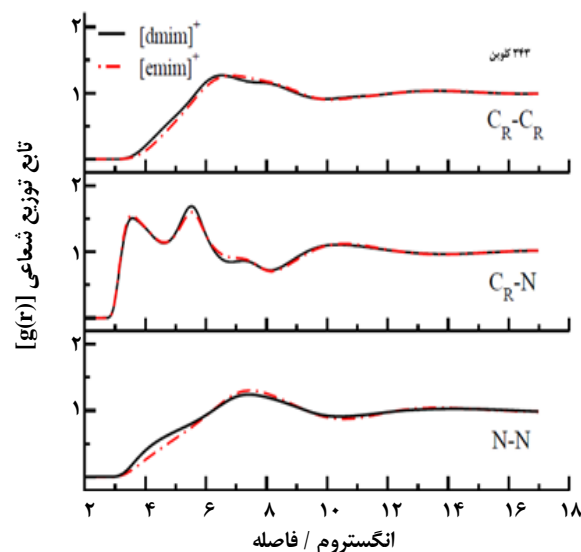
(۲) Noé-Hoover thermostat-barostat

(۳) Leap-frog algorithm

(۴) Ewald summation

در مایع یونی را نمایش دهد. آنالیز فایل مسیر تحول سامانه با زمان برای محاسبه تابع توزیع فضایی توسط نرم افزار TRAVIS<sup>(۳)</sup> [۱۴] صورت گرفت و تصاویر در برنامه VMD<sup>(۴)</sup> [۱۵] دیده شد. نتیجه‌های به دست آمده برای شبیه‌سازی‌هایی به طول ۱۰ نانوثانیه در دمای ۳۴۳ کلوین در شکل ۳ نشان داده شده است.

در شکل ۳ برای [dmim][DCA] و [emim][DCA] منطقه‌های اصلی یکسانی با احتمال بالای حضور آنیون اطراف کاتیون مرجع در لایه اول وجود دارد که به صورت ابر خاکستری رنگ مشخص شده است و در مورد سامانه [dmim][DCA] تقارن تکه‌های این ابر خاکستری رنگ نزدیک‌ترین آنیون‌های همسایه در اطراف کاتیون بیش‌تر است. ابرهای خاکستری احتمال حضور مرکز جرم آنیون در اطراف کاتیون مرجع را، هم در راستای اتم هیدروژن ( $H_a$ ) متصل به اتم  $C_R$  حلقه ایمیدازولیوم و هم خارج از صفحه یعنی از بالا و پایین اتم  $C_R$  حلقه ایمیدازولیوم و موازی با حلقه را به صورت ابری U شکل نشان می‌دهد. همچنین منطقه‌ای هم حضور آنیون در اطراف کاتیون را به صورت سرپوشی (ابری هلال مانند) در نزدیکی اتم‌های  $C_w$  و هیدروژن‌های متصل به  $C_w$  و بین دو اتم  $C_w$  از پایین را نشان می‌دهد. از عامل‌هایی که موجب توزیع فضایی آنیون در اطراف حلقه و نزدیک  $H_a$  می‌شود، می‌توان به احتمال ایجاد پیوند هیدروژنی بین نیتروژن آنیون و هیدروژن‌های حلقه ایمیدازولیوم اشاره کرد [۱۶]. دو تکه ابر کوچک خاکستری یکسان نیز نزدیک به کربن‌های شاخه‌های متیل در  $[dmim]^+$  دیده می‌شود. این در حالی است که برای کاتیون  $[emim]^+$  اندازه ابر خاکستری نزدیک به کربن متیل از ابر ظاهر شده در سمت کربن انتهایی شاخه اتیل بزرگ‌تر است که می‌تواند به مفهوم همبستگی ساختاری بیش‌تر آنیون با شاخه متیل نسبت به اتیل در  $[emim]^+$  باشد. در شکل ۳ توزیع فضایی کاتیون‌ها نیز به صورت ابرهای آبی کم‌رنگ در فاصله‌های دورتر نسبت به ابر خاکستری، در اطراف کاتیون مرجع مشخص است که احتمال حضور نزدیک‌ترین کاتیون‌ها نسبت به کاتیون مرجع، در وضعیت موازی با حلقه ایمیدازولیوم کاتیون مرجع (بیرون صفحه از بالا و پایین حلقه ایمیدازولیوم) بیش‌تر از سایر ناحیه‌ها است. تراکم و اندازه‌ی ابر آبی رنگ در بالا و پایین حلقه در سامانه‌ی [dmim][DCA] بیش‌تر از [emim][DCA] است که می‌تواند به برهم‌کنش  $\pi - \pi$  مساعدتر بین حلقه‌های نزدیک‌ترین همسایه‌های کاتیونی در مایع یونی [dmim][DCA] اشاره کند [۶].



شکل ۲- مقایسه اثر تغییر طول گروه آلکیل بر روی تابع توزیع شعاعی در مایع‌های یونی [dmim][DCA] و [emim][DCA] بین جایگاه‌های اتمی کاتیون - کاتیون ( $C_R-C_R$ )، کاتیون - آنیون ( $C_R-N$ ) و آنیون - آنیون ( $N-N$ ) مربوط به دمای ۳۴۳ کلوین.

### تعیین تابع توزیع شعاعی

تابع توزیع شعاعی<sup>(۱)</sup> یا تابع همبستگی جفت در یک سامانه، چگونگی تراکم همسایه‌ها را به عنوان تابعی از فاصله از یک ذره مرجع تعیین می‌کند و نشان می‌دهد که چگونه همبستگی بین ذرها با افزایش فاصله کاهش می‌یابد [۱۳].

همان‌گونه که از شکل ۲ مشخص است با تغییر گروه آلکیل از متیل به اتیل، به میزان بسیار جزئی توابع توزیع شعاعی بین جایگاه‌های اتمی کاتیون-کاتیون ( $C_R-C_R$ )، کاتیون - آنیون ( $C_R-N$ ) و آنیون - آنیون ( $N-N$ ) تغییر می‌کنند. به طور نسبی در مایع یونی [emim][DCA] کمی پیک‌ها پهن تر شده و مقدار بیشینه توابع توزیع شعاعی در فاصله‌های دورتری نسبت به یون مرکزی قرار می‌گیرد.

### تعیین تابع توزیع فضایی

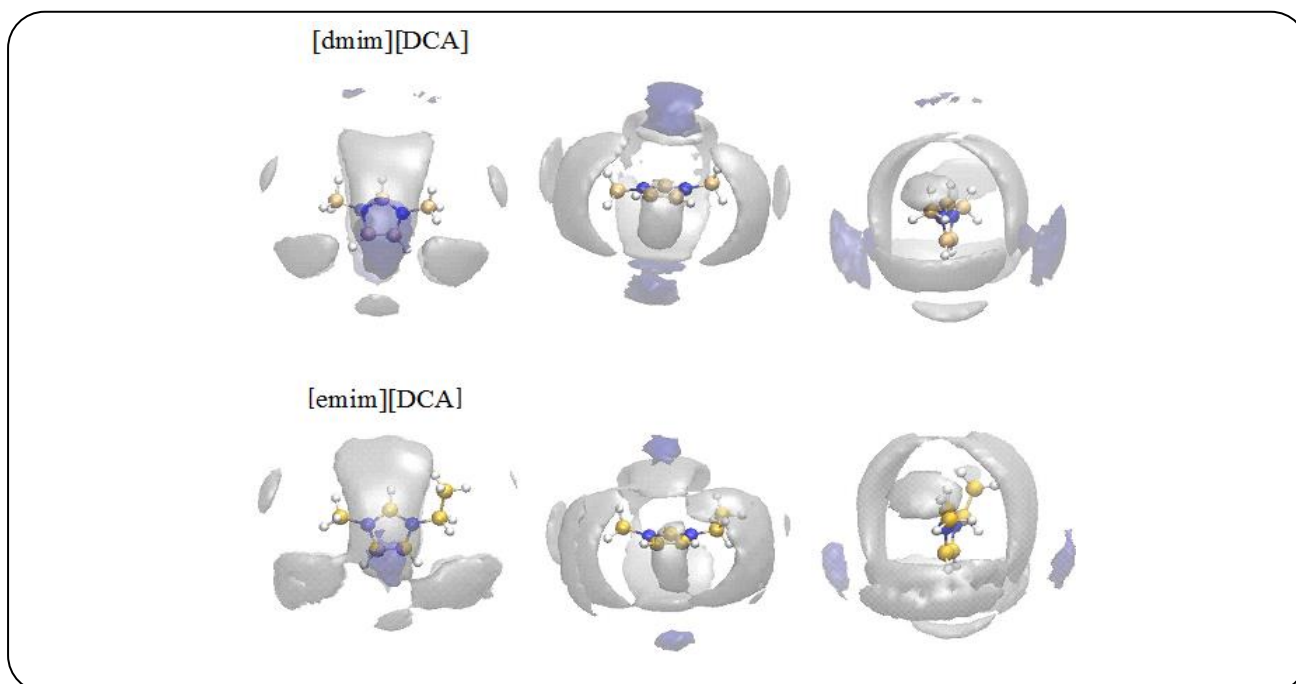
یکی از ابزارهای مناسب برای توصیف ساختار مایع‌های یونی تابع توزیع فضایی<sup>(۲)</sup> است. این تابع، احتمال توزیع فضایی هر نوع اتم/ مولکول را حول اتم/ مولکول مرکزی توصیف می‌کند. این تابع می‌تواند جزئیات مکان‌یابی گونه‌های یونی نسبت به هم

(۱) Radial distribution function (RDF)

(۲) Spatial distribution function (SDF)

(۳) Trajectory analyzer and visualizer (TRAVIS)

(۴) Visual molecular dynamics (VMD)



شکل ۳. توزیع فضایی بیانگر احتمال حضور نزدیک‌ترین آنیون‌های همسایه (ابره‌های خاکستری‌رنگ) و نزدیک‌ترین کاتیون‌های همسایه (ابره‌های آبی‌رنگ) در اطراف کاتیون ایمیدازولیوم مرجع دو مایع یونی مورد مطالعه. در هر سطر سه تصویر قابل دیدن است که به ترتیب از سمت چپ، به حلقه کاتیون مرجع از روبرو، در راستای صفحه حلقه و از پهلو (کنار) نگاه شده است.

[dmim][DCA] و [emim][DCA] در دمای ۲۰ درجه سلسیوس را گزارش نمودند که مقدارهای عددی چگالی برای [dmim][DCA] برابر ۱/۱۴ و برای [emim][DCA] برابر ۱/۰۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب اندازه‌گیری شده است [۴]. این مقادیر بسیار نزدیک به مقدارهای محاسباتی به دست آمده از شبیه‌سازی در کار حاضر است.

با افزایش دما، حجم سامانه افزایش و با توجه به جدول ۱، چگالی و ضریب انبساط گرمایی کاهش می‌یابد. از طرفی با توجه به ساختار متقارن کاتیون  $[dmim]^+$  در نتیجه انباشتگی بالای این یون و حجم کم‌تری که اشغال می‌کند، چگالی بیش‌تر مایع یونی [dmim][DCA] نسبت به [emim][DCA] مورد انتظار است. میزان تغییر حجم نسبت به دما در فشار ثابت برای مایع یونی [emim][DCA] بیشتر است و تحت تأثیر این عامل مقدار ضریب انبساط گرمایی برای مایع یونی [emim][DCA] بیش‌تر می‌شود.

#### محاسبه آنتالپی تبخیر

آنتالپی تبخیر مولی، انرژی مورد نیاز برای تبدیل یک مول از ماده از فاز مایع به فاز گازی تعریف می‌شود. آنتالپی تبخیر مولی تا حدی بزرگ بیانگر طبیعت سبب و فراریت پایین مایع‌های یونی است.

#### مطالعه‌ی ویژگی‌های ترمودینامیکی

در این بخش برای تعیین ویژگی‌های ترمودینامیکی مایع‌های یونی به محاسبه کمیت‌های چگالی، ضریب انبساط گرمایی هم‌فشار<sup>(۱)</sup> و آنتالپی تبخیر در دماهای گوناگون پرداخته شده است.

#### محاسبه چگالی و ضریب انبساط گرمایی هم‌فشار و بررسی تغییر رفتار آن‌ها با دما

چگالی با استفاده از معادله (۲) محاسبه می‌شود.

$$\rho = \frac{M}{V_m} \quad (2)$$

در این معادله  $M$  جرم مولکولی،  $V_m$  حجم مولی و  $\rho$  معرف چگالی است. ضریب انبساط گرمایی هم‌فشار، تغییر حجم نسبت به دما در فشار ثابت است، بر اساس معادله‌ی (۳) و با معلوم بودن تغییر حجم در دماهای گوناگون می‌توان ضریب انبساط گرمایی را در دماهای گوناگون محاسبه نمود [۱۷].

$$\alpha_p = \frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

در سال ۲۰۰۷ میلادی یوشیدا و همکاران چگالی سامانه

(1) Isobaric thermal expansion coefficient

جدول ۱- مقدارهای محاسبه شده چگالی،  $\rho$  ( $\text{gcm}^{-3}$ )، و ضریب انبساط گرمایی هم فشار،  $\alpha_p$  ( $\times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ )، برای دو مایع یونی [dmim][DCA] و [emim][DCA] به دست آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در دماهای مختلف.

کلوین / دما	۵۰۰	۴۵۰	۴۰۰	۳۴۳	۳۲۳	۲۹۸
$\rho$ [dmim][DCA]	۰٫۹۹	۱٫۰۲	۱٫۰۵	۱٫۰۹	۱٫۱۰	۱٫۱۲
$\rho$ [emim][DCA]	۰٫۹۶	۰٫۹۹	۱٫۰۲	۱٫۰۶	۱٫۰۷	۱٫۰۹
$\alpha_p$ [dmim][DCA]	۵٫۸۶	۶٫۰۴	۶٫۲۳	۶٫۴۵	۶٫۵۳	۶٫۶۴
$\alpha_p$ [emim][DCA]	۵٫۹۰	۶٫۱۳	۶٫۳۷	۶٫۵۴	۶٫۶۲	۶٫۷۳

مقدار آنتالپی تبخیر شده است. نتیجه‌های دیده شده در این پژوهش در توافق با نتیجه‌های تجربی دیده شده با مایع‌های یونی متفاوت در کار بدر (۱) و همکاران در سال ۲۰۱۰ میلادی است [۱۶]. به دلیل غیرفرار بودن مایع‌های یونی، تعیین آنتالپی تجربی به‌طور مستقیم مشکل بوده و داده‌های تجربی برای این کمیت مایع‌های یونی محدود است [۱۷-۱۹].

### نتیجه‌گیری

با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ویژگی‌های ساختاری و ترمودینامیکی دو مایع یونی بر پایه آنیون یکسان دی سیانامید و کاتیون‌های ۳،۱ - دی‌متیل‌ایمیدازولیوم و ۱-اتیل -۳-متیل‌ایمیدازولیوم مطالعه شد و نقش نوع استخلاف (متیل یا اتیل) روی حلقه ایمیدازولیوم بر ویژگی‌های این دسته از مایع‌های یونی مشخص شد. با توجه به نتیجه‌های ساختاری به دست آمده، با تغییر گروه آلکیل از متیل به اتیل، از ارتفاع قله‌های تابع‌های توزیع شعاعی که بیانگر موقعیت کاتیون - کاتیون، آنیون - کاتیون و آنیون - آنیون است به میزان جزئی کاسته می‌شود. نتیجه‌های به دست آمده از تابع توزیع فضایی احتمال بالای حضور آنیون‌های همسایه اطراف کاتیون مرجع را در اطراف حلقه و نزدیک هیدروژن‌های حلقه ایمیدازولیوم،  $H_{\alpha}$  نشان می‌دهد. از عامل‌هایی که موجب چنین توزیع فضایی در اطراف کاتیون مرجع شده می‌توان به احتمال ایجاد پیوند هیدروژنی بین نیتروژن آنیون و هیدروژن‌های حلقه ایمیدازولیوم اشاره کرد. نتیجه‌های به دست آمده از تابع توزیع فضایی کاتیون‌های همسایه در اطراف کاتیون مرجع، احتمال بالای حضور نزدیک‌ترین کاتیون‌ها نسبت به کاتیون مرجع را در وضعیت موازی با حلقه ایمیدازولیوم نشان می‌دهد که تراکم و اندازه ابر احتمال یاد شده در سامانه [dmim][DCA]

این خاصیت به طور معمول به وسیله‌ی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محاسبه می‌شود و با داشتن مقدارهای تجربی این خاصیت، به عنوان یک آزمون اولیه برای اعتباربخشی به میدان نیروی مورد استفاده در کنار چگالی سامانه پیشنهاد می‌شود. در شبیه‌سازی با فشار ثابت، آنتالپی تبخیر از اختلاف بین انرژی داخلی مولی فازهای گاز و مایع به دست می‌آید که با معادله‌ی (۴) محاسبه می‌شود [۱۷].

$$\Delta H_m^{\text{vap}}(T) = U_m(\text{gas}) - (U_m(\text{liq})/N) + RT = \Delta U_m^{\text{vap}}(T) + RT \quad (4)$$

در این معادله R ثابت جهانی گازها،  $\Delta H_m^{\text{vap}}$  آنتالپی تبخیر مولی، و T دما بر حسب کلوین است.  $U_m(\text{gas})$  بیانگر انرژی بین مولکولی مولی فاز گاز است که با انجام شبیه‌سازی برای یک جفت یون در مجموعه آماری NVT تعیین می‌شود و  $U_m(\text{liq})$  انرژی مولی بین مولکولی در فاز مایع که از جمع انرژی مولی و اندروالسی و کولنی محاسبه می‌شود.  $\Delta U_m^{\text{vap}}$  تغییر انرژی درونی سامانه در فرایند تبخیر است. مقدارهای به دست آمده از محاسبه  $\Delta H_m^{\text{vap}}$  در جدول ۲ قابل دیدن است.

با افزایش دما، حجم سامانه افزایش و برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای بین گونه‌ها کاهش می‌یابد [۱۵]؛ بنابراین، جدول ۲ نشان می‌دهد مقدارهای آنتالپی تبخیر محاسبه شده با افزایش دما، کاهش پیدا می‌کند و برای مایع یونی [dmim][DCA] به دلیل انباشتگی بهتر و پایداری گرمایی بالاتر بیش‌تر از [emim][DCA] است. با افزایش طول زنجیر آلکیلی و پخش بار، برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک بین کاتیون‌ها و آنیون‌ها تضعیف می‌شوند و همچنین برهم‌کنش‌های و اندروالسی بین یونی تقویت می‌شوند. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند که برآیند این دو اثر سرانجام منجر به کاهش

(۱) Bedrov

جدول ۲- مقدارهای  $\Delta H_m^{vap}$  (kJ/mol) محاسبه شده برای دو مایع یونی [emim][DCA] و [dmim][DCA] به دست آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در دماهای گوناگون.

سامانه مورد مطالعه	$\Delta H_m^{vap, 298K}$	$\Delta H_m^{vap, 323K}$	$\Delta H_m^{vap, 348K}$
[dmim][DCA]	۱۳۹,۳۳	۱۳۳,۳۴	۱۲۲,۱۴
[emim][DCA]	۱۲۲,۶۸	۱۱۹,۵۰	۱۰۲,۰۷

ضریب انبساط گرمایی در فشار ثابت محاسبه شده برای [emim][DCA] نسبت به [dmim][DCA] بیش‌تر است. برای هر دو مایع یونی، مقدارهای آنتالپی تبخیر محاسبه شده با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند و آنتالپی تبخیر مایع یونی [emim][DCA] از [dmim][DCA] کم‌تر است.

بیش‌تر است و این مشاهده می‌تواند در ارتباط با مساعدتر بودن برهم‌کنش انباشتگی  $\pi - \pi$  بین حلقه‌های نزدیک‌ترین همسایه‌های کاتیونی نسبت به هم در این مایع‌یونی نسبت به مایع یونی نامتقارن‌تر [emim][DCA] باشد. در ادامه با بررسی ویژگی‌های ترمودینامیکی مثل چگالی دیده شد که مایع یونی [dmim][DCA] با کاتیون متقارن‌تر و انباشتگی یونی بیش‌تر، چگالی بیش‌تری نسبت به مایع یونی [emim][DCA] دارد. با افزایش دما، حجم افزایش و چگالی هر دو سامانه کاهش می‌یابد. در شرایط یکسان،

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

## مراجع

- [1] Lei Z., Chen B., Koo Y-M., MacFarlane D. R., [Introduction: Ionic Liquids](#), *Chem. Rev.*, **117**(10): 6633-6635 (2017). This Article is Part of the [Ionic Liquids](#) Special Issue: 6633-7240.
- [2] Wasserscheid P. and T. Welton T., (Eds.) [Ionic Liquids in Synthesis](#), 2nd ed., Wiley-VCH: Weinheim, (2008).
- [3] Seki S., Kobayashi T., Kobayashi Y., Takei K., Miyashiro H., Hayamizu K., Tsuzuki S., Mitsugi T., Umabayashi Y., [Effects of Cation and Anion on Physical Properties of Room-Temperature Ionic Liquids](#), *J. Mol. Liq.*, **152**: 9-13 (2010).
- [4] Yoshida Y., Baba O., Saito G., [Ionic Liquids Based on Dicyanamide Anion: Influence of Structural Variations in Cationic Structures on Ionic Conductivity](#), *J. Phys. Chem. B*, **111**: 4742-4749 (2007).
- [5] Neves C. M. S. S., Kurnia K. A., Coutinho J. A. P., Marrucho I. M., Lopes J. N. C., Freire M. G., Rebelo L. P. N., [Systematic Study of the Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Cyano-Functionalized Anions](#), *J. Phys. Chem. B*, **35**: 10271-10283 (2013).
- [6] Weber H., Kirchner B., [Complex Structural and Dynamical Interplay of Cyano-Based Ionic Liquids](#), *J. Phys. Chem. B*, **120**: 2471-2483 (2016).
- [7] Kiefer J., Noack K., Penna T. C., Ribeiro M. C. C., Weber H., Kirchner B., [Vibrational Signatures of Anionic Cyano Groups in Imidazolium Ionic Liquids](#), *Vib. Spectrosc.*, **91**: 141-146 (2017).

- [8] Koller T.M., Ramos J., Schulz P.S., Economou I.G., Rausch M.H., Fröba A.P., [Thermophysical Properties of Homologous Tetracyanoborate-Based Ionic Liquids Using Experiments and Molecular Dynamics Simulations](#), *J. Phys. Chem. B*, **121**: 4145-4157 (2017).
- [9] Lopes J.N.C., Deschamps J., Pádua A. A. H., [Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field](#), *J. Phys. Chem. B*, **108**: 2038-2047 (2004).
- [10] Lopes J. N. C., Deschamps J., Padua A. A. H., [Molecular Force Field for Ionic Liquid III: Imidazolium, Pyridinium, and Phosphonium Cation; Chloride, Bromide, and Dicyanamide Anion](#), *J. Phys. Chem. B*, **110**: 19586-19592 (2006).
- [11] Nošé S., [A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods](#), *J. Chem. Phys.*, **81**: 511-519 (1984).
- [12] Smith W., Forester T. R., Todorov I.T., "The DL\_POLY Molecular Simulation Package, Version 2.18", Daresbury laboratory: Daresbury, U.K. (2007).
- [۱۳] کشاورزی، ع.، "ترمودینامیک آماری سیالات ماکروسکوپی و محدود شده در فضای نانو"، جهاد دانشگاهی، دانشگاه صنعتی اصفهان، چاپ اول (۱۳۹۰).
- [14] Brehm M., Kirchner B., [TRAVIS - A Free Analyzer and Visualizer for Monte Carlo and Molecular Dynamics Trajectories](#), *J. Chem. Inf. Model*, **51**: 2007–2023 (2011).
- [15] Humphrey W., Dalke A., Schulten K., [VMD: Visual Molecular Dynamics](#), *J. Mol. Graphics*, **14**: 33-38 (1996).
- [16] Bedrov D., Borodin O., [Thermodynamic, Dynamic, and Structural Properties of Ionic Liquids Comprised of 1-Butyl-3-methylimidazolium Cation and Nitrate, Azide, or Dicyanamide Anions](#), *J. Phys. Chem. B*, **114**: 12802–12810 (2010).
- [17] Kowsari M. H., Fakhraee M., Alavi S., Najafi B., [Molecular Dynamics and Ab Initio Studies of the Effects of Substituent Groups on the Thermodynamic Properties and Structure of Four Selected Imidazolium-Based \[Tf<sub>2</sub>N\]<sup>-</sup> Ionic Liquids](#), *J. Chem. Eng. Data*, **59**: 2834–2849 (2014).
- [18] Cervinka C., Padua A. A. H., Fulem M., [Thermodynamic Properties of Selected Homologous Series of Ionic Liquids Calculated Using Molecular Dynamics](#), *J. Phys. Chem. B*, **120**: 2362–2371 (2016).
- [19] Lovelock K. R. J., Deyko A., Corfield J., Gooden P. N., Licence P., Jones R. G., [Vaporisation of a Dicationic Ionic Liquid](#), *Chem. Phys. Chem.*, **10**: 337 – 340 (2009).