

شبیه سازی دینامیک مولکولی مایع یونی

۱- بوتیل - ۳- متیل ایمیدازولیوم نیترات

و رفتار دینامیکی مخلوط‌های دوتایی مایع یونی - آب

محمدحسین کوثری*⁺، سید محمد ترابی

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

چکیده: برای مدتی طولانی در گذشته آب به عنوان ناخالصی ناخواسته نسبت به مایع‌های یونی خالص در نظر گرفته می‌شد، زیرا حضور مقدار کم آب ویژگی‌های مایع‌های یونی را تغییر زیادی می‌دهد. ولی در حال حاضر آب شریک بسیار مهمی برای مایع‌های یونی است، زیرا مخلوط مایع یونی - آب یک راهبرد آسان برای کنترل و دستیابی به ویژگی‌های یگانه هر دوی آن‌ها است. به کارگیری این نوع از مخلوط‌های دوتایی همچنین امکان انجام کاربردهای گسترده‌ای را در زمینه‌های گوناگون فراهم می‌کند. در این کار، از شبیه سازی دینامیک مولکولی برای مطالعه‌ی جزئیات رفتار دینامیکی مخلوط دوتایی مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم نیترات ($[bmim][NO_3]$) با آب در کسر مولی‌های گوناگون استفاده شده است تا به تأثیر افزودن آب بر ویژگی‌های مایع یونی پی برده شود. دینامیک سامانه‌ها با محاسبه‌ی میانگین مربع جابه‌جایی و ضریب‌های خودنفوذی گونه‌ها مطالعه شد. حضور آب باعث افزایش چشمگیر ضریب‌های نفوذ یونی می‌شود. در مایع یونی خالص و محلول غلیظ مایع یونی، خودنفوذی کاتیون از آنیون بزرگ‌تر است؛ هر چند در مخلوط‌های دوتایی با کسر مولی آب بزرگ‌تر یا مساوی ۰/۲۵، آنیون‌ها تندتر از کاتیون‌ها نفوذ می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: مایع یونی؛ آب، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی؛ مخلوط دوتایی؛ خودنفوذی؛ میانگین مربع جابه‌جایی.

KEYWORDS: Ionic liquid; Water; Molecular dynamics simulation; Binary mixture: Self-diffusion; Mean square displacement.

مقدمه

کاتالیست و هدف‌های بسیار دیگر استفاده می‌شود. مایع‌های یونی نمک‌های آلی با نقطه ذوب پایین (کم‌تر از ۱۰۰ درجه سلسیوس) و شامل یون‌های حجیم و تا حدودی نامتقارن هستند. بیش‌تر مایع‌های یونی دارای ویژگی‌های یگانه‌ای مانند فشار بخار پایین،

بیش از صد سال از شناخت مایع‌های یونی^(۱) می‌گذرد و بیش از ۲۵ سال است که هم در گستره‌ی پژوهش‌های دانشگاهی و هم در زمینه صنعتی توجه به آن‌ها معطوف شده و به طور گسترده‌ای از آن‌ها به‌عنوان حلال سبز در واکنش‌های شیمیایی برای سنتز،

*عهدہ دار مکاتبات

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

(۱) Ionic liquids (ILs)

وجود دارد [۱۵]. روش اول تغییر در ساختار شیمیایی یون‌ها با وارد نمودن استخلاف‌ها یا گروه‌های عاملی خاص است تا مایع‌های یونی با کارکردهای ویژه^(۱) به‌دست آید [۱۶]. اگرچه به کارگیری این روش طراحی ساختار برای کنترل ویژگی‌های مایع‌های یونی به‌صورت نظام‌مند دشوار است. همه‌ی ویژگی‌های حالت خالص مایع یونی طراحی شده برای یک کارکرد ویژه نیز ممکن است آن گونه که مورد نظر است، قابل تنظیم نباشد. دومین راه، مخلوط کردن مایع‌های یونی با سایر ترکیب‌ها مانند دیگر مایع‌های یونی، حلال‌های آلی و آب است [۱۷]. مخلوط کردن مایع‌های یونی با سایر مواد برای کنترل و دستیابی به ویژگی‌های مورد نظر محلول نسبت به رویکرد طراحی ساختاری، آسان‌تر است. در این شیوه، آب یکی از بهترین شرکای مایع یونی است. با افزودن آب به‌سادگی می‌توان ویژگی‌های ترمودینامیکی، انتقالی، انحلالی، زیستی و سایر ویژگی‌های محیط شامل مایع یونی را تنظیم و بهینه نمود [۱۵]. به‌طور معمول، مخلوط کردن دو ترکیب امتزاج‌پذیر در هم، تغییرهای قابل پیش‌بینی نسبت به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ترکیب‌های آغازی را نتیجه می‌دهد. برای مخلوط دو ترکیب غیر قابل امتزاج در هم، جدایی فاز پایدار وجود دارد. این حالت‌های فاز و میزان امتزاج، توسط نوع یون‌های سازنده مایع یونی تعیین می‌شود [۱۵].

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که در دینامیک یون‌های محلول شامل مایع‌های یونی، با افزایش آب، تغییرهای چشمگیری روی می‌دهد، در نتیجه باید رفتارهای هیدرودینامیکی و برهم‌کنش بین کاتیون و آنیون با آب به دقت بررسی شود [۱۸]. در مایع‌های یونی خالص و در غیاب آب، برهم‌کنش‌های واندروالسی و الکتروستاتیک میان آنیون - کاتیون، آنیون - آنیون و کاتیون - کاتیون وجود دارد. هر چه طول زنجیر آلکیلی کاتیون بلندتر باشد، برهم‌کنش واندروالسی کاتیون‌ها از سر زنجیر آلکیلی افزایش یافته و زنجیرهای جانبی کاتیون‌های همسایه به صورت قلمروهای ناقصی تجمع می‌یابند [۱۹]. با افزایش آب در غلظت‌های اندک، برهم‌کنش قوی میان آب و آنیون‌ها و کاتیون‌ها ایجاد می‌شود. برهم‌کنش یون‌های مایع یونی با مولکول‌های آب از نوع یون - دو قطبی است و بسته به نوع یون، حالت آب پوشیده یون و قدرت برهم‌کنش آب با یون می‌تواند متفاوت باشد. البته میانگین وضعیت حالت آب‌پوشی به کسر مولی آب نیز بستگی دارد.

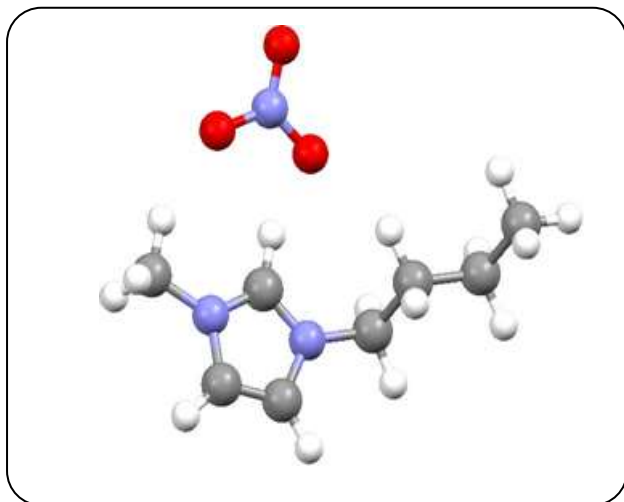
پایداری گرمایی بالا، رسانایی یونی بالا و اشتعال‌پذیری کم بوده و قابلیت انحلال دسته‌ی گسترده‌ای از مواد آلی، معدنی و آلی - فلزی را دارند [۵-۱]. هر چند کاربرد گسترده این مواد در مقیاس بزرگ و صنعتی به‌خاطر داشتن معایبی چون دینامیک پایین، گرانشی بالا و قیمت به نسبت زیاد با مانع‌هایی روبه‌رو است.

برای مطالعه‌ی دقیق ویژگی‌های پایه مایع‌های یونی، میزان خلوص مایع‌های یونی اهمیت دارد. بسیاری از مایع‌های یونی به‌صورت طبیعی جاذب رطوبت هستند [۶]. این دسته از مواد حتی با دارا بودن آنیون‌ها و کاتیون‌های آب‌گریز، همچنان می‌توانند کسر مولی چشمگیری از آب را در خود حل کنند [۷]. در اندازه‌گیری ویژگی‌های گوناگون حالت خالص این ترکیب‌ها، آب نخست بیش‌تر به‌عنوان ناخالصی مضر مطرح بود. مقدارهای اندک آب (جذب شده از هوا یا سطح‌های نم‌دار)، بر ویژگی‌های گوناگون و رفتار مایع یونی تأثیر چشمگیر دارد [۸-۱۰]. مقدار اندک آب در کنار مایع یونی می‌تواند بر سرعت فرایند و انتخاب‌پذیری واکنش‌ها نیز تأثیر بگذارد و حتی مسیر واکنش را تغییر دهد [۱۲، ۱۱]. بنابراین در فرایندهای صنعتی مرتبط با مایع‌های یونی در حضور آب، باید برآورد مناسبی از میزان تغییر در ویژگی‌های سامانه صورت پذیرد. البته با گسترش کاربردهای گوناگون مایع‌های یونی، امروزه حضور آب در کنار مایع‌های یونی به‌عنوان یک مکمل و همراه سودمند، در دستیابی به بسیاری از هدف‌های گسترده مورد نظر قرار گرفته است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره خواهد شد.

کاربرد مایع‌های یونی برای مسأله‌های چشمگیری در زمینه علوم انرژی و مطالعه‌های زیست مولکولی نیازمند درک چگونگی برهم‌کنش آب با گونه‌های یونی است. گزارش‌های بسیاری از برخی مایع‌های یونی به‌عنوان الکترولیت مورد استفاده در ابزارهای تبدیل انرژی مانند باتری‌های یون - لیتیم و پیل‌های سوختی وجود دارد [۱۳، ۴]. از دیگر کاربردهای مخلوط آب - مایع‌های یونی، در جداسازی سامانه‌های دو فازی مایع - مایع است. جداسازی مخلوط مایع‌های دو فازی در بسیاری از فرایندهای جداسازی، تغلیظ و استخراج مفید است [۱۴].

ایجاد تنوع هدفمند و تنظیم ویژگی‌های مایع‌های یونی برای به‌کارگیری آن‌ها در فرایندهای گوناگون اهمیت دارد و تا حدودی با انتخاب مناسب کاتیون و آنیون این تنظیم‌پذیری به دست می‌آید. بررسی ویژگی‌های مایع‌های یونی نشان می‌دهد که دو روش کلی برای طراحی و انتخاب مایع‌های یونی برای کاربردهای گوناگون

(1) Task- specific ionic liquids



شکل ۱- ساختار یون‌های سازنده مایع یونی ۱- بوتیل -۳- متیل ایمیدازولیوم نیترات

اتمسفری به‌وسیله دماسنج/فشارسنج نوزه - هورر^(۳) [۲۹، ۲۸] با به‌کارگیری زمان آسایش ۰/۲ و ۱/۰ پیکوثانیه برای دما و فشار صورت گرفت. برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک کولنی به‌وسیله روش جمع اوالد^(۴) محاسبه شدند [۳۰] و برای اعمال برهم‌کنش‌های کوتاه‌برد واندروالس، شعاع قطع^(۵) ۱۶ آنگستروم انتخاب شد. انتگرال‌گیری از معادله‌های حرکت نیوتن با الگوریتم جهش - قورباغه‌ای ورله^(۶) و انتخاب گام‌زمانی ۰/۱۰۰۱ پیکو ثانیه صورت گرفت. تعداد کل جفت یون‌ها، مولکول‌ها و اتم‌های سازنده‌ی سامانه‌های خالص و مخلوط‌های دوتایی مورد شبیه‌سازی و ابعاد تعادلی پایان جعبه‌های شبیه‌سازی در جدول ۱ آورده شده است.

در شبیه‌سازی مایع یونی خالص و مخلوط دوتایی با کسرهای مولی گوناگون آب، ابتدا ساختار آغازی هر یک از سامانه‌ها به ترتیب در دمای ۶۰۰، ۵۵۰، ۵۰۰، ۴۵۰، ۴۰۰ و ۳۵۰ کلوین با انجام شبیه‌سازی‌های اولیه برای مدت زمان ۰/۵ نانوثانیه به تعادل رسانده شدند. ساختار نهایی هر اجرا در دمای بالاتر به عنوان ساختار اولیه برای آغاز شبیه‌سازی در دمای پایین‌تر استفاده شد. سپس هر سامانه در دمای ۳۰۰ کلوین برای مدت زمان ۲/۵ نانوثانیه به تعادل رسانده شد و سرانجام اجرای پایانی در این دما برای تولید فایل مسیر^(۷) تحول سامانه برای مدت

در یک دهه گذشته، گزارش‌های متعددی درباره‌ی مطالعه‌ی سامانه‌های مخلوط آب- مایع یونی به چاپ رسیده‌است [۲۴-۲۰]. مطالعه‌ی تجربی آب در مایع‌های یونی به طور معمول با استفاده از تیتراسیون کولومتری کارل - فیشر^(۱) و یا استفاده از طیف فرسرخ نزدیک انجام می‌شود [۲۵]. بسیاری از پژوهشگران برای تعیین متوسط نفوذ یون‌ها و سایر مولکول‌های حل شده در مایع یونی مانند آب از روش‌های بر پایه طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته موسوم به PG-SE NMR^(۲) استفاده کرده‌اند [۲۶].

در این مطالعه با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، جزئیات رفتار دینامیکی و ضریب‌های خودنفوذی یون‌های سازنده مایع یونی آب‌دوست ۱- بوتیل - ۳ - متیل ایمیدازولیوم نیترات ([bmim][NO₃]) در حالت خالص و مخلوط دوتایی آن با آب در کسر مولی‌های گوناگون تعیین شده است تا به نقش آب در تغییر و تنظیم ویژگی‌های دینامیکی مایع یونی پی برده شود. فرمول ساختاری کاتیون و آنیون مایع یونی مورد مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است.

بخش نظری

جزئیات روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و چگونگی محاسبه ویژگی‌ها

برای انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی باید ساختار اولیه گونه‌های موجود در جعبه شبیه‌سازی تهیه و میدان نیروی مناسبی برای توصیف برهم‌کنش‌های بین آن‌ها تعریف شود. با استفاده از نرم‌افزار گرافیک مولکولی MOLDEN و برنامه‌های فرترن کمکی، ساختار جفت یون اولیه تهیه و در فضای سه بعدی تکرار شد. سپس مولکول‌های آب به صورت تصادفی به ساختار خام اولیه جعبه شبیه‌سازی افزوده شدند به طوری که نزدیک‌ترین جایگاه‌های اتمی گونه‌ها از هم کم‌تر از ۲/۵ آنگستروم نباشد. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی برای مایع یونی و آب در حالت خالص و مخلوط (در درصد‌های مولی آب ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰) با استفاده از بسته نرم‌افزاری DL_POLY نسخه ۲/۱۸ [۲۷] در مجموعه هم‌دما-هم‌فشار (NpT) انجام شد. در شبیه‌سازی‌ها شرایط مرزی دوره‌ای به کار گرفته شد و کنترل دما و فشار

(۱) Coulometric Karl-Fisher titration

(۲) Pulsed-gradient spin-echo NMR

(۳) Noé-Hoover thermostat/ barostat

(۴) Ewald summation method

(۵) Cutoff radius

(۶) Verlet leap-frog algorithm

(۷) Trajectory

جدول ۱- جزئیات جعبه شبیه‌سازی (کسر مولی آب، تعداد جفت یون‌ها، تعداد مولکول‌های آب، تعداد کل اتم‌ها و ابعاد نهایی جعبه شبیه‌سازی) در سامانه‌های مطالعه شده در دمای ۳۰۰ کلوین

کسر مولی آب	تعداد جفت یون	تعداد مولکول آب	تعداد کل اتم‌ها	ابعاد جعبه / (X,Y,Z) آنگستروم
۰/۰۰	۱۵۰	-	۴۳۵۰	۳۷,۵۰×۳۴,۱۳×۳۴,۱۳
۰/۱۰	۱۸۰	۲۰	۵۲۸۰	۳۷,۶۴×۴۱,۱۰×۳۴,۲۵
۰/۲۵	۱۸۰	۶۰	۵۴۰۰	۳۷,۹۱×۴۱,۴۰×۳۴,۵۰
۰/۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۴۸۰۰	۳۸,۷۱×۳۵,۲۲×۳۵,۲۲
۰/۷۰	۱۲۵	۲۹۲	۴۵۰۱	۳۳,۷۲×۳۶,۵۱×۳۶,۵۱
۰/۸۰	۱۲۵	۵۰۰	۵۱۲۵	۳۶,۴۶×۳۷,۴۸×۳۷,۴۸
۰/۹۰	۱۰۰	۹۰۰	۵۶۰۰	۴۱,۲۹×۴۱,۲۹×۳۳,۰۴
۱/۰۰	-	۱۲۵۰	۳۷۵۰	۳۳,۷۲×۳۳,۷۲×۳۳,۷۲

پارامترهای ϵ_{ij} و σ_{ij} برای برهم‌کنش بین دو اتم متفاوت i و j از معادله‌های زیر محاسبه می‌شوند:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad , \quad \sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) / 2 \quad (2)$$

به‌دلیل محدودیت در استفاده از میدان نیروی قطبیده، شبیه‌سازی ذره‌ها در غیاب اثرهای قطبش پذیری به دینامیکی کم‌تر از مقدارهای تجربی خواهد انجامید [۳۳]. برای رفع این نقص، در میدان نیرو از مقدارهای بار کاهش یافته^(۱) با ضریب ۰/۸ استفاده شد. برای آب به‌دلیل سادگی، صحت قابل پذیرش و کاهش هزینه‌های محاسباتی مدل سه جایگاهی بار نقطه‌ای ساده SPC^(۲) [۳۴] به‌کار گرفته شد.

برای توصیف رفتار دینامیکی گونه‌های موجود در شبیه‌سازی، میانگین مربع جابه‌جایی^(۳) برای مرکز جرم گونه‌ها محاسبه شد:

$$MSD_i(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [r_i^{com}(t) - r_i^{com}(0)]^2 \rangle \quad (3)$$

در این معادله، N تعداد گونه i و $r_i^{com}(t)$ مکان مرکز جرم گونه i در زمان t است. ضریب خودنفوذی^(۴)، D ، یون‌های مایع یونی و مولکول‌های آب در حالت خالص اجزاء و کسرهای مولی گوناگون سامانه‌های دوتایی آن‌ها در دمای ۳۰۰ کلوین را می‌توان از روی شیب منحنی میانگین مربع جابه‌جایی در حد زمان‌های طولانی، با استفاده از معادله اینشتین به دست آورد [۳۵ و ۳۶]:

۱۰ نانوثانیه گذاشته شد. مکان ذره‌ها در فاصله‌های زمانی یک پیکوثانیه‌ای در فایل مسیر تحول سامانه‌ها ذخیره شد.

پارامترهای میدان نیروی کاتیون و آنیون از میدان نیروی گیرپلاریزه لوپز و همکاران استخراج شد [۳۱، ۳۲]. شکل کلی تابع انرژی پتانسیل کل در این میدان نیرو به صورت زیر است:

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

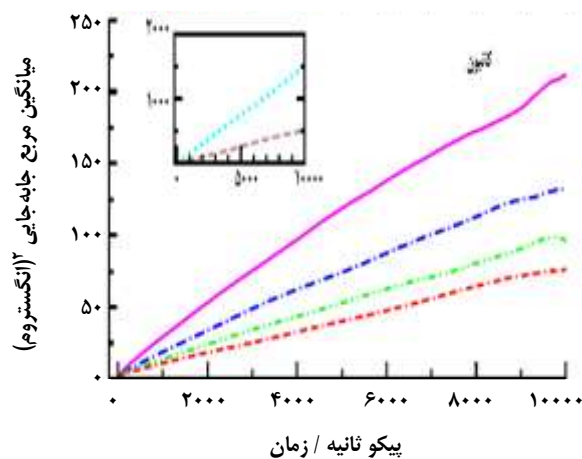
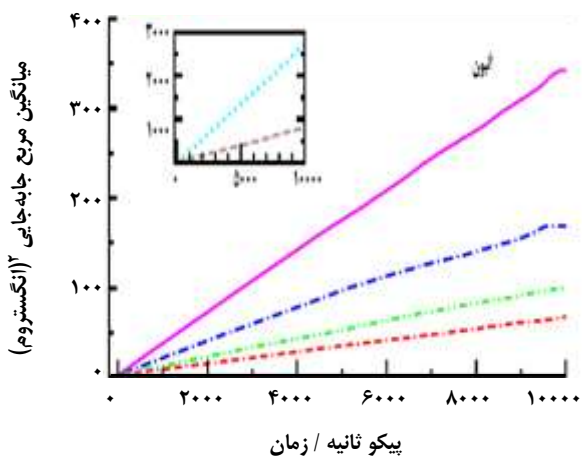
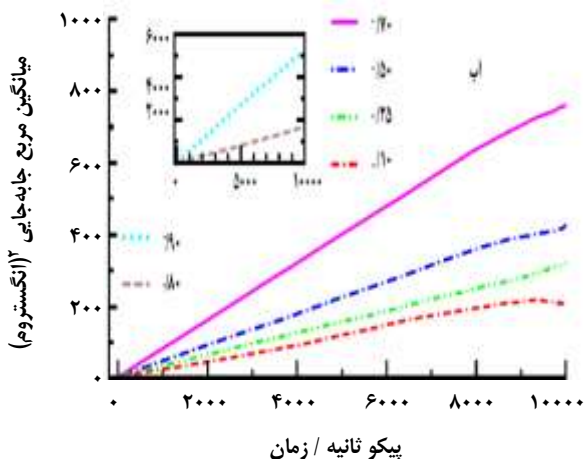
سه جمله اول معادله (۱) پتانسیل‌های پیوندی (درون مولکولی) را نشان می‌دهند که به‌ترتیب انرژی مربوط به کشش پیوندی، خمش زاویه‌ای و حرکت پیچشی را شامل می‌شوند و برهم‌کنش‌های ناپیوندی توسط جمله‌ی آخر مشخص می‌شود که شامل برهم‌کنش‌های واندورالس با پتانسیل لnard-جونز و پتانسیل کولنی است. در معادله (۱)، r طول پیوند، r_{eq} طول پیوند تعادلی، k_r و k_θ ثابت نیروی پیوندی و زاویه‌ای و θ_{eq} زاویه‌ی تعادلی است. پارامترهای پتانسیل لnard-جونز، ϵ_{ij} عمق چاه پتانسیل جفتی و σ_{ij} فاصله‌ی تعادلی بین اتمی در پتانسیل صفر (قطر مولکولی) را مشخص می‌کند. q نیز نشان دهنده بارهای اتمی جزئی است.

(۱) Rescale charge

(۲) Simple point-charge

(۳) Mean-square displacement (MSD)

(۴) Self-diffusion coefficients



شکل ۲- اثر تغییر کسر مولی آب (از ۰/۱ تا ۰/۹) بر رفتار میانگین مربع جابه‌جایی آب، آنیون و کاتیون در مخلوط‌های دو تایی در دمای ۳۰۰ کلوین.

$$D_i = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} [\text{MSD}_i(t)] \quad (4)$$

با بررسی بازه‌های زمانی گوناگون مقدار ضریب خود نفوذی از روی شیب نمودار میانگین مربع جابه‌جایی بر حسب زمان در ناحیه‌ای که β نزدیک به یک بود (بازه زمانی ۳-۸ نانو ثانیه)، محاسبه شد. تعیین ناحیه‌ی β با β نزدیک به یک، به تشخیص دقیق ناحیه‌ی رفتار نفوذی گونه‌ها کمک می‌کند [۳۵].

$$\beta(t) = \frac{d \log(\Delta r^2(t))}{d \log(t)} \quad (5)$$

همچنین با معلوم بودن ضریب‌های نفوذ می‌توان اعداد انتقال یونی^(۱) را نیز تخمین زد [۳۵ و ۳۶]:

$$t_+ = \frac{D_+}{(D_+ + D_-)} \quad , \quad t_- = \frac{D_-}{(D_+ + D_-)} \quad (6)$$

نتیجه‌ها و بحث

پس از انجام شبیه سازی‌ها، تمرکز بر روی تعیین ویژگی‌های دینامیکی سامانه‌های مایع یونی خالص و مخلوط آن با آب صورت گرفت. شکل ۲ نشان می‌دهد که رقیق شدن مایع یونی با آب سبب افزایش چشمگیر در میانگین مربع جابه‌جایی و مقدار ضریب نفوذ یون‌ها می‌شود، در همین حال با افزایش کسر مولی آب در مخلوط مایع یونی - آب، میانگین مربع جابه‌جایی آب نیز به تدریج افزایش می‌یابد تا در آب خالص به مقدار بیشینه خود می‌رسد. چنین مشاهده‌هایی نتیجه‌ی تغییر در همبستگی فضایی ساختاری بین همسایه‌های کاتیون - کاتیون، آنیون - آنیون، آب - آب، کاتیون - آب، آنیون - آب و کاتیون - آنیون است. افزایش آب سبب تفکیک و کاهش اندازه نانوخوشه‌های مایع یونی و تشکیل جفت یون‌های مجزا و افزایش حرکت یون‌ها می‌شود.

بر مبنای ضریب‌های خودنفوذی گزارش شده در جدول ۲، در سامانه مایع یونی خالص [bmim][NO₃] در ۳۰۰ کلوین، D_+ و D_- محاسبه شده برابر ۱۰/۹۸ و ۹/۲۹ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \times 10^{-12}$) است. با رقیق شدن سامانه و رفتن از کسر مولی آب ۰/۱ به ۰/۹، مقدار D_+ از ۱۳/۰۱ به ۲۴۵/۳۶ و D_- از ۱۰/۶۱ به ۴۴۷/۴۷ افزایش یافت. بنابراین برای کسر مولی‌های آب ۰/۱ و ۰/۹، D_+ به ترتیب حدود ۱/۱۸ و ۲۲/۳۴ برابر و D_- ۱/۱۴ و ۴۸/۱۶ برابر افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که در مایع‌های یونی خالص کاتیون و آنیون به وسیله برهم‌کنش‌های واندروالسی

(۱) Ionic transference numbers, t_i

جدول ۲- ضریب‌های خود نفوذی آب، آنیون نیترات و کاتیون ایمیدازولیوم در دمای ۳۰۰ کلوین (D in 10^{-12} m²/s) برای حالت خالص اجزاء و سامانه‌های مخلوط دوتایی با کسر مولی‌های گوناگون آب، محاسبه شده از روی شیب میانگین مربع جابه‌جایی در محدوده‌ی ۳ تا ۸ نانوثانیه. مقادیرهای پارامتر β نیز درون پرانتز آورده شده‌اند.

کسر مولی آب	(β) ضریب نفوذ کاتیون	(β) ضریب نفوذ آنیون	(β) ضریب نفوذ آب
۰/۰۰	۱۰/۹۸ (۰/۸۸)	۹/۲۹ (۰/۸۹)	-
۰/۱۰	۱۳/۰۱ (۰/۹۶)	۱۰/۶۱ (۰/۹۱)	۴۲/۱۰ (۱/۱۱)
۰/۲۵	۱۵/۳۴ (۰/۸۷)	۱۶/۶۳ (۰/۹۳)	۵۰/۹۴ (۰/۹۶)
۰/۵۰	۲۱/۲۴ (۰/۸۵)	۲۷/۰۰ (۰/۸۷)	۷۵/۰۱ (۱/۰۰)
۰/۷۰	۳۲/۷۵ (۰/۸۵)	۵۶/۱۵ (۰/۹۶)	۱۳۱/۶۸ (۰/۹۸)
۰/۸۰	۹۳/۷۳ (۱/۱۰)	۱۳۳/۸۷ (۱/۰۰)	۲۸۱/۴۱ (۱/۰۰)
۰/۹۰	۲۴۵/۳۶ (۰/۹۸)	۴۴۷/۴۷ (۱/۰۰)	۸۵۸/۲۴ (۰/۹۶)
۱/۰۰	-	-	۴۳۳۴/۵۵ (۱/۰۰)

رقیق است. در مایع یونی خالص D به میزان ۱۵/۴ درصد کم‌تر از D_+ است. با افزایش کسر مولی آب به ۰/۱، D به میزان ۱۸/۵ درصد کم‌تر از D_+ است. با افزایش بیش‌تر آب از ۰/۲۵ تا $x_w \geq 0.25$ کسر مولی آب برابر ۰/۹، همواره نسبت D به D_+ بزرگ‌تر از یک می‌شود و مقدار D از ۸/۴ درصد تا ۸۲/۳۷ درصد بیش‌تر از مقدار D_+ شده و تحرک آنیون از کاتیون پیشی می‌گیرد. به عبارت دیگر آنیون در محلول‌های رقیق شده با آب تندتر از کاتیون حرکت می‌کند و در مایع یونی غلیظ عکس این روند دیده می‌شود و ضریب خودنفوذی کاتیون از آنیون بزرگ‌تر است. علت این پدیده را می‌توان به وسیله فرضیه "ترجیح آنیون اضافی یا هایپرانیون (HAP)^(۱)" ارایه شده توسط چن و همکاران^(۲) [۳۸] توضیح داد. آن‌ها پیشنهاد کردند که در مایع‌های یونی خالص و محلول‌های یونی غلیظ افزون بر تجمع‌های (خوشه‌های) یونی خنثی، تجمع‌هایی با یک واحد بار منفی یا به عبارتی خوشه‌هایی شامل یک آنیون اضافی (هایپرانیون)، $[NO_3^-][bmm][NO_3]_n$ ، تشکیل می‌شود که غنی از آنیون بوده و تعداد آن‌ها در مایع یونی خالص یا محلول غلیظ آن بیش‌تر از خوشه‌های با یک واحد بار مثبت (هایپرانیون)، $[bmm]^+[NO_3]_n$ ، است. چنین توزیعی باعث می‌شود که مقادیر کم‌تر نفوذ برای آنیون‌ها نسبت به کاتیون‌ها در مایع یونی خالص گزارش شود. در حالی که در کسرهای مولی زیاد آب، تجمع‌های با بار منفی، کوچک‌تر و تفکیک شده و آنیون‌هایی تنها و منفرد با دینامیک بالاتر به دست می‌آید.

و کولنی با هم برهم‌کنش دارند و نتیجه‌ی آن تشکیل خوشه‌های بزرگ یونی شامل شبکه‌های قطبی و بخش‌های تجمع یافته‌ی غیرقطبی است که حرکت انتقالی یون‌ها را محدود می‌کند [۱۷]. افزایش کسر مولی آب به معنای افزایش در تعداد مولکول‌های آب است که به‌طور چشمگیری سریع‌تر از یون‌ها و میان شبکه قطبی و بخش غیرقطبی حرکت می‌کنند. حضور آب و به همراه آن تفکیک خوشه‌های یونی منجر به افزایش ناگهانی حرکت یون‌ها می‌شود. همان‌گونه که در جدول ۲ نشان داده شده است، ضریب خود نفوذی برای آب خالص شبیه سازی شده در ۳۰۰ کلوین نیز محاسبه شد ($m^2/s \times 10^{-12} = 433.025$) که تطابق خوبی با مقادیر محاسباتی گزارش شده پیشین برای مدل SPC دارد ($m^2/s \times 10^{-12} = 420.0$) در ۲۹۸ کلوین [۳۷]. با افزایش غلظت مایع یونی از ۰/۱ به ۰/۹ مقدار D_{AB} از ۸۵۸/۲۴ به ۴۲/۱۰ تقلیل یافت که نشان داد D_{AB} در این دو کسر مولی به ترتیب ۵/۰۵ و ۱۰۲/۸۶ مرتبه کم‌تر از آب خالص است. حرکت انتقالی مولکول‌های آب چندین مرتبه بزرگ‌تر از یون‌های سازنده‌ی مایع یونی است. هر چند کاتیون و آنیون مقادیرهای میانگین مربع جابه‌جایی و ضریب خود نفوذی یونی نزدیک به هم را در همه‌ی سامانه‌های مطالعه شده نشان دادند که می‌تواند دلیلی بر همبستگی دینامیکی چشمگیر بین آن‌ها باشد.

از روی مقادیرهای D_+ ، D و D_{AB} ، نسبت ضریب‌های نفوذ گونه‌ها در ۳۰۰ کلوین در جدول ۳ گزارش شد. مهم‌ترین مشاهده نسبت مقدار نفوذ کاتیون به آنیون در محلول‌های غلیظ و

(۱) Hyper anion preference (HAP)

(۲) Chen W-T. et al.

جدول ۳- اثر کسر مولی آب بر عدد انتقال کاتیونی، t_+ ، و نسبت بین ضریب‌های نفوذ گونه‌ها (آب، آنیون نیترات و کاتیون ایمیدازولیوم).

عدد انتقال کاتیون	نفوذ آنیون / نفوذ کاتیون	نفوذ کاتیون / نفوذ آب	نفوذ آنیون / نفوذ آب	کسر مولی آب
۰٫۵۴۲	۱٫۱۸۲	-	-	۰٫۱۰۰
۰٫۵۵۱	۱٫۲۲۶	۳٫۲۳۶	۳٫۹۶۸	۰٫۱۰
۰٫۴۸۰	۰٫۹۲۲	۳٫۳۲۱	۳٫۰۶۲	۰٫۲۵
۰٫۴۴۰	۰٫۷۸۷	۳٫۵۳۱	۲٫۷۷۸	۰٫۵۰
۰٫۴۱۲	۰٫۷۰۱	۳٫۶۱۷	۲٫۵۳۷	۰٫۷۰
۰٫۳۹۴	۰٫۶۴۹	۳٫۴۷۳	۲٫۲۵۵	۰٫۸۰
۰٫۳۵۴	۰٫۵۴۸	۳٫۴۹۸	۱٫۹۱۸	۰٫۹۰

در کارهای آتی است. در مایع‌های یونی خالص و یا محلول غلیظ مایع‌های یونی خانواده ایمیدازولیوم، به طور معمول ضریب خود نفوذی و عدد انتقال کاتیون بیش‌تر از آنیون است ولی در سامانه‌هایی با کسر مولی آب بزرگ‌تر یا مساوی ۰٫۲۵، روند وارونی دنبال می‌شود و ضریب خود نفوذی آنیون از کاتیون بیش‌تر می‌شود. به منظور دستیابی به جزییات میکروسکوپی بیش‌تر در مورد سامانه‌های مخلوط دوتایی آب - مایع یونی، تمرکز بر روی سامانه‌های مورد شبیه سازی برای درک جامع‌تری از ویژگی‌های این سامانه‌ها و برهم‌کنش‌های آب با مایع یونی، در آینده دنبال خواهد شد.

قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان از طرح پژوهشی 32616G2016IASBS تشکر می‌کنند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶٫۳٫۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶٫۷٫۲۳

در جدول ۳ عدد انتقال کاتیونی نیز گزارش شده است. با افزایش غلظت آب عدد انتقال کاتیون و به عبارتی سهم کاتیون در انتقال بار کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در مطالعه‌ی حاضر، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی گسترده مایع یونی $[bmim][NO_3]$ و مخلوط دوتایی آن با آب در کسرهای مولی گوناگون انجام و تأثیر افزایش غلظت آب بر رفتار دینامیکی و ضریب خود نفوذی یون‌های مایع یونی مشخص شد. آنالیزهای کیفی و کمی به‌دست آمده برای ویژگی‌های دینامیکی، به ویژه میانگین مربع جابه‌جایی، نشان داد که با افزایش آب حرکت انتقالی یون‌ها افزایش می‌یابد که این مشاهده می‌تواند نتیجه‌ای از تضعیف همبستگی ساختاری کاتیون - کاتیون، آنیون - آنیون و کاتیون - آنیون و شکسته شدن خوشه‌های بزرگ یونی به خوشه‌های کوچک‌تر و تشکیل جفت یون‌های ایزوله باشد که فهم عمیق‌تر این پدیده نیازمند بررسی‌های ساختاری سامانه‌ها

مراجع

- [1] Welton T., Room-Temperature Ionic Liquids: Solvent for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.*, **99**: 2071-2084 (1999).
- [2] Vioux A., Taubert A., Ionic Liquids 2014 and Selected Papers from ILMAT 2013: Highlighting the Ever Growing Potential of Ionic Liquids, *Int. J. Mol. Sci.*, **15**: 22815-22818 (2014).
- [3] Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U., Hortaçsu Ö., A Review of Ionic Liquids Towards Supercritical Fluid Applications, *J. Supercrit. Fluids*, **43**: 150-180 (2007).

- [4] Armand M., Endres F., MacFarlane D. R., Ohno H., Scrosati B., [Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future](#), *Nat. Mater.*, **8**: 621-629 (2009).
- [5] Feng R., Zhao D., Guo Y., [Revisiting Characteristics of Ionic Liquids: A Review for Future Application Development](#), *J. Environ. Prot.*, **1**: 95-104 (2010).
- [6] Spohr H. V., Patey G. N., [The Influence of Water on the Structural and Transport Properties of Model Ionic Liquids](#), *J. Chem. Phys.*, **132**: 234510(1-13) (2010).
- [7] Jacquemin J., Husson P., Padua A. A. H., Majer V., [Density and Viscosity of Several Pure and Water-Saturated Ionic Liquids](#), *Green Chem.*, **8**: 172-180 (2006).
- [8] Freire M. G., Carvalho P. J., Fernandes A. M., Marrucho I. M., Queimada A. J., Coutinho J. A. P., [Surface Tensions of Imidazolium Based Ionic Liquids: Anion, Cation, Temperature and Water Effect](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **314**: 621-630 (2007).
- [9] Fletcher K. A., Pandey S., [Solvatochromic Probe Behavior within Ternary Room-Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate + Ethanol + Water Solutions](#), *J. Phys. Chem. B.*, **107**(48): 13532-13539 (2003).
- [10] Seddon K. R., Stark A., Torres M. J., [Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids](#), *Pure Appl. Chem.*, **72**(12): 2275-2287 (2000).
- [11] Seddon K. R., [Selective Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol and Alkylbenzenes in Ionic Liquids](#), *Green Chem.*, **4**: 119-123 (2002).
- [12] Swatloski R. P., Spear S. K., Holbrey J. D., [Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 4974-4975 (2002).
- [13] Moreno M., Simonetti E., Appetecchi G. B., Carewska M., Montanino M., Kim G.-T., Loeffler N., and Passerini S., [Ionic Liquid Electrolytes for Safer Lithium Batteries I. Investigation around Optimal Formulation](#), *J. Electrochem. Soc.*, **164**: A6026-A6031 (2017).
- [14] Gutowski K. E., Broker G. A., Willauer H. D., Huddleston J. G., Swatloski R. P., Holbrey J. D., Rogers R. D., [Controlling the Aqueous Miscibility of Ionic Liquids: Aqueous Biphasic Systems of Water-Miscible Ionic Liquids and Water-Structuring Salts for Recycle, Metathesis, and Separations](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 6632-6633 (2003).
- [15] Kohno Y., Ohno H., [Ionic liquid/ Water Mixtures: from Hostility to Conciliation](#), *Chem. Commun.*, **48**: 7119-7135 (2012).
- [16] Giernoth R., [Task-Specific Ionic Liquids](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**: 2834-2839 (2010).
- [17] Kowsari M. H., Tohidifar L., [Tracing Dynamics, Self-Diffusion, and Nanoscale Structural Heterogeneity of Pure and Binary Mixtures of Ionic Liquid 1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium Bis\(fluorosulfonyl\)imide with Acetonitrile](#), *J. Phys. Chem. B.*, **120**(41): 10824-10838 (2016).
- [18] Fadeeva T. A., Husson P., Devin J. A., Gomes M. F. C., Greenbaum S. G., Castner E. W., [Interaction Between Water and 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Ionic Liquids](#), *J. Chem. Phys.*, **143**: 064503(1-12) (2015).

- [19] Feng S., Voth G. A., [Molecular Dynamics Simulations of Imidazolium-Based Ionic Liquid/Water Mixtures: Alkyl Side Chain Length and Anion Effects](#), *Fluid Phase Equilib*, **294**: 148–156 (2010).
- [20] Marekha B. A., Bria M., Moreau, DeWaele I., Miannay F. A., Smortsova Y., Takamuku T., Kalugin O. N., Kiselev M., Idrissi A., [Intermolecular Interactions in Mixtures of 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate and Water: Insights from IR, Raman, NMR Spectroscopy and Quantum Chemistry Calculations](#), *J. Mol. Liq*, **210**: 227–237 (2015).
- [21] Joshua E. S. J. Reid, Richard J. Gammons, John M. Slattery, Adam J. Walker, and Seishi Shimizu, [Interactions in Water–Ionic Liquid Mixtures: Comparing Protic and Aprotic Systems](#), *J. Phys. Chem. B*, **121**: 599–609 (2017).
- [22] Huang J., Fu A., Li H., Chu T., Wang Z., [A Computational Study of Ion Speciation in Mixtures of Protic Ionic Liquids with Various Molecular Solvents: Insight into the Solvent Polarity and Anion Basicity](#), *Int. J. Quantum Chem*, 1–9 (2016).
- [23] Salma U., Usula M., Caminiti R., Gontrani L., Plechkova N. V., Seddon K. R., [X-Ray and Molecular Dynamics Studies of Butylammonium Butanoate–Water Binary Mixtures](#), *Phys. Chem. Chem. Phys*, **19**: 1975-1981 (2017).
- [24] Pramanik R., Sarkar S., Ghatak C., Setua P., Rao V. G., Sarkar N., [Effect of Water on the Solvent Relaxation Dynamics in an Ionic Liquid Containing Microemulsion of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Tetrafluoroborate/TritonX-100/cyclohexane](#), *Chem. Phys. Lett*, **490**: 154–158 (2010).
- [25] Tran C. D., Depaoli Lacerda S. H., Oliveira D., [Absorption of Water by Room-Temperature Ionic Liquids, Effect of Anions on Concentration and State of Water](#), *Appl. Spectrosc*, **52**(2): 152-157 (2003).
- [26] Menjoge A., Dixon J., Brennecke J. F., Maginn E. J., and Vasenkov S., [Influence of Water on Diffusion in Imidazolium-Based Ionic Liquids: A Pulsed Field Gradient NMR Study](#), *J. Phys. Chem. B*, **113**: 6353-6359 (2009).
- [27] Smith W., Forester T. R., Todorov I. T., The DL_POLY Molecular Simulation Package, V.2.18. *Daresbury Laboratory: Daresbury*, U.K. (2007).
- [28] Nošé S. A., [Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods](#), *J. Chem. Phys*, **81**: 511-519 (1984).
- [29] Hoover W. G., [Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions](#), *Phys. Rev. A*, **31**: 1695-1697 (1985).
- [30] Allen M.P., Tildesley D.J., “Computer Simulation of Liquids”, Clarendon: Oxford, U.K. (1987).
- [31] 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).
- [32] Lopes J. N. C., Pádua A. H., CL&P: [A Generic and Systematic Force Field for Ionic Liquids Modeling](#), *Theor. Chem. Acc*, **131**: 1129–1140 (2012).

- [33] Schröder C., [Comparing Reduced Partial Charge Models with Polarizable Simulations of Ionic Liquids](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 3089–3102 (2012).
- [34] Berendsen H. J. C., Postina J. P. M., van Gunsteren W. F., Herinans J., Pullinan B., (Eds.), “Intermolecular Forces”, Reidel, Dordrecht, (1981).
- [35] Kowsari M. H., Alavi S., Ashrafizaadeh M., Najafi B., [Molecular Dynamics Simulation of Imidazolium-Based Ionic Liquids. I. Dynamics and Diffusion Coefficient](#), *J. Chem. Phys.*, **129**: 224508 (2008).
- [36] Kowsari M. H., Fakhraee M., [Influence of Butyl Side Chain Elimination, Tail Amine Functional Addition, and C2 Methylation on the Dynamics and Transport Properties of Imidazolium-Based \[Tf₂N⁻\] Ionic Liquids from Molecular Dynamics Simulations](#), *J. Chem. Eng. Data*, **60**: 551–560 (2015).
- [37] Wu Y., Tepper H. L., Voth G. A., [Flexible Simple Point-Charge Water Model with Improved Liquid-State Properties](#), *J. Chem. Phys.*, **124**: 024503 (2006).
- [38] Chen W. T., Hsu W.Y., Lin M.Y., Tai C.C., Wang S.P., Wen I., [Isolated BMI⁺ Cations Are More than Isolated PF₆⁻ Anions in the Room Temperature 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate \(BMI-PF₆\) Ionic Liquid](#), *J. Chinese Chem. Soc.*, **57**: 1293-1298 (2010).