



Molekulární simulace iontových kapalin

Jiří Kolafa

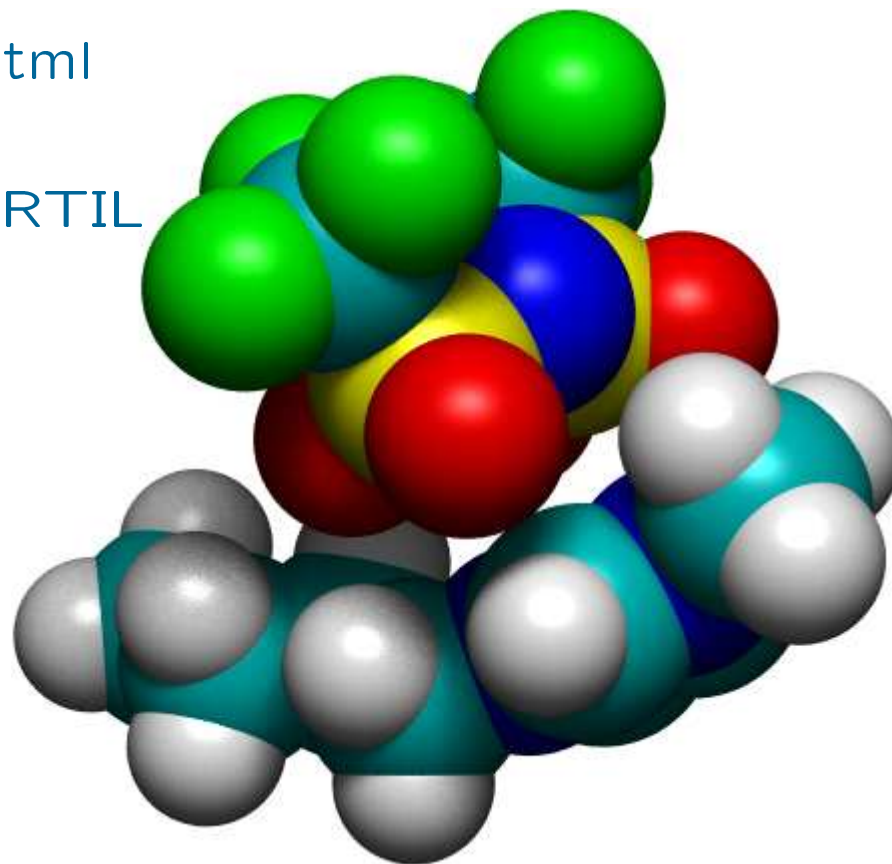
jiri.kolafa@vscht.cz

www.vscht.cz/fch/cz/lide/Jiri.Kolafa.html

tato přednáška:

www.vscht.cz/fch/papers/Jiri.Kolafa#RTIL

- co jsou (RT)IL
- vlastnosti a přídomky
- použití
- silová pole
- proč jsou RTIL kapalné
- molekulární simulace
- příklad 1: vodivost
- příklad 2: povrchové napětí roztoků

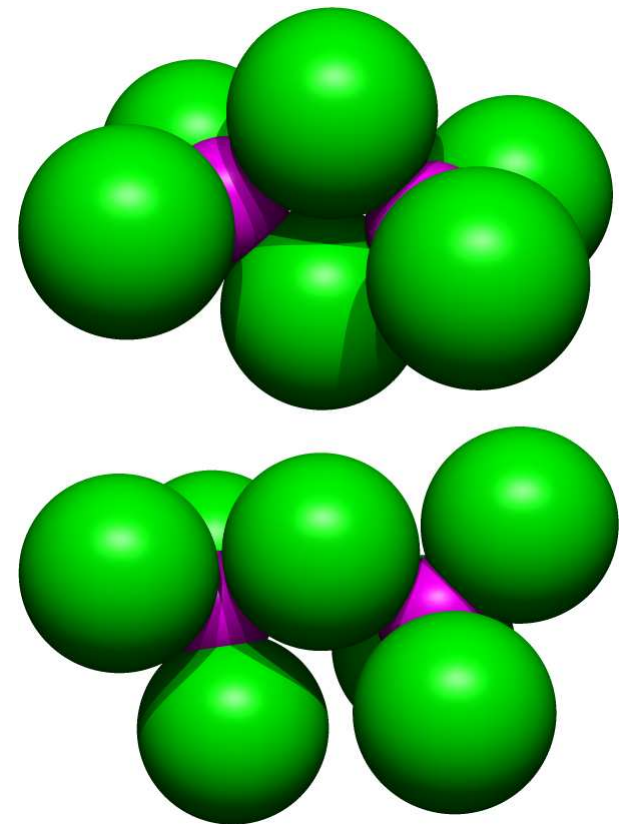


IL = látky složené z iontů kapalné při 100 °C

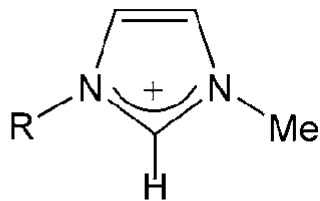
RTIL = látky složené z iontů kapalné při 25 °C

Velmi stručná historie:

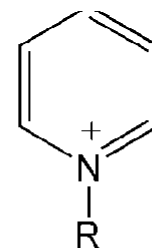
- první RTIL: P. Walden (1914) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$
taje při 12 °C
- 1970: kapaliny založené na AlCl_3 + soli
hygroskopické
dimery Al_2Cl_6
ionty AlCl_4^- , Al_2Cl_7^-
- Pravý Rozkvět > 1990



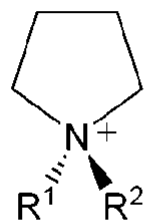
Objemné organické kationty, náboj chráněn a/nebo delokalizován



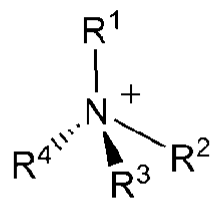
1-alkyl-3-methylimidazolium
[C_nmim]⁺



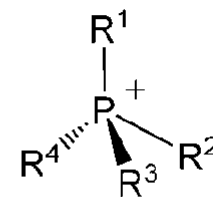
1-alkylpyridinium
[C_npy]⁺



1,1-dialkylpyrrolidinium
[C_mC_npyr]⁺

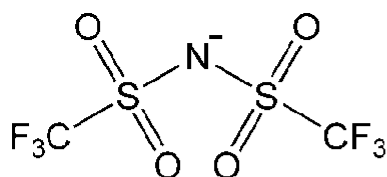


tetraalkylammonium
[N_{ijkl}]⁺

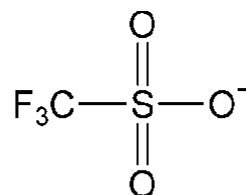


tetraalkylphosphonium
[P_{ijkl}]⁺

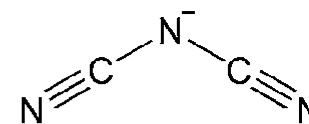
Anorganické nebo organické anionty



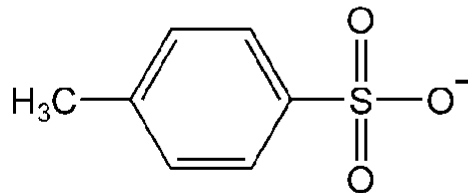
bis(trifluoromethane-
sulfonyl)amide $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$



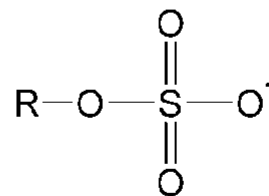
trifluoromethane-
sulfonate $[\text{TfO}]^-$



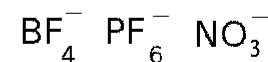
dicyanimide
 $[(\text{CN})_2\text{N}]^-$



tosylate
 $[\text{OTos}]^-$



alkylsulfate
 $[\text{C}_n\text{OSO}_3]^-$



anorganic
anions

Vlastnosti

- viskózní kapaliny s newtonovským chováním
- neArrheniovské ($\neq \exp(-\text{const}/T)$)
- elektricky vodivé (asi jako koncentrovanější roztoky solí ve vodě)
- velké elektrochemické okno
- nízká tenze par, mnohé se dříve rozkládají
- málo hořlavé, vysoký bod vzplanutí
- relativně málo jedovaté
- stabilní za běžných teplot, mnohé až do 600 K
- často jsou hygroskopické, některé mísitelné s vodou, některé se rozkládají (např. BF₄ a PF₆ pomalu hydrolyzují na HF).
- jsou velmi polární: rozpouštějí především polární látky
- nepolární plyny (H₂) jsou velmi málo rozpustné, CO₂ lépe

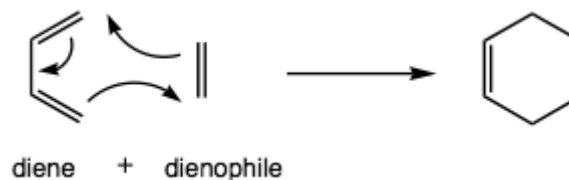
– lze kombinovat množství kationtů a aniontů

● Zelená rozpouštědla:

- jsou netěkavé, takže se jich nemůžete nadýchat
- jsou málo hořlavé a mají vysoký bod vzplanutí
- jsou málo jedovaté (? – ale lze vybrat)
- vysoká cena

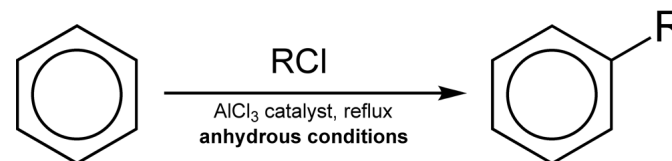
- Rozpouštění celulózy v [BMIM]Cl / [AMIM]Cl (A = CH₂=CH-CH₂-):
 - celulóza vypadne po přidání vody, ethanolu, acetonu
 - → deriváty celulózy, → cukry → bioethanol
- Čerpací stanice na vodík (Linde): využívá se nerozpustnost vodíku v RTIL
- Skladování tepla v solárních elektrárnách: roztavené soli/IL

- Dielsova-Alderova reakce

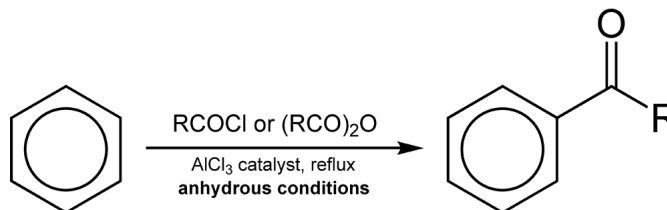


- „Ionikylation“ alkylace isobutanu na směs trimethylpentanů (Petrochina); AlCl₃, AlCuCl₅⁻

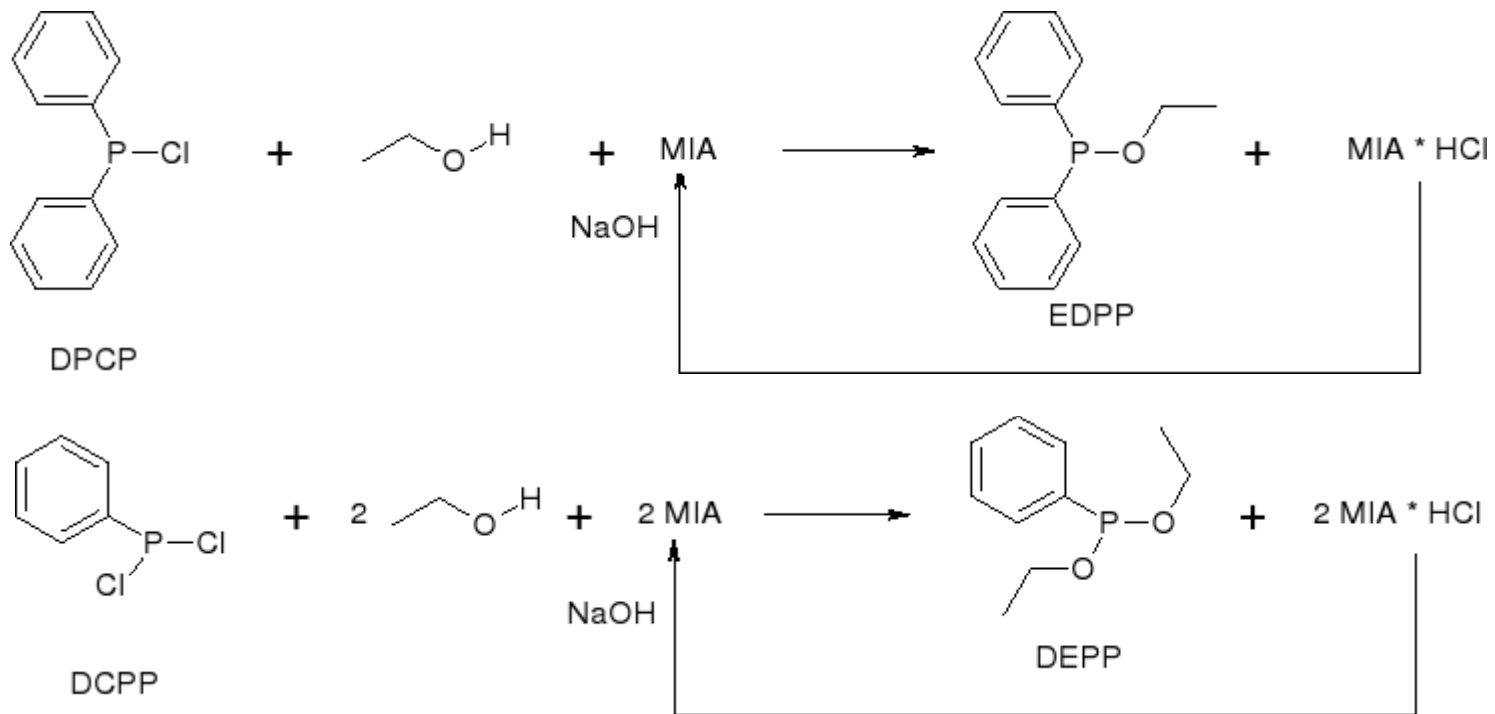
- Friedelova-Craftsova reakce, kat. Lewisovy kyseliny



acetofenon



- BASIL, Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids (BASIF): při výrobě alkoxyphenylphosphinu vzniká HCl, který se odstraňuje pomocí 1-methylimidazolu. Vzniklá RTIL klesne ke dnu.



Silová pole

- united-atom/implicit hydrogen (methyl, methylen = 1 centrum)
- full-atom (explicit hydrogens)
- nevazebné síly
 - Lennard-Jones, lepší je Buckingham (exp-6):

$$u_{\text{LJ}}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad u_{\text{exp-6}}(r) = \epsilon \left[\exp(-Ar) - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

- elektrostatické síly:

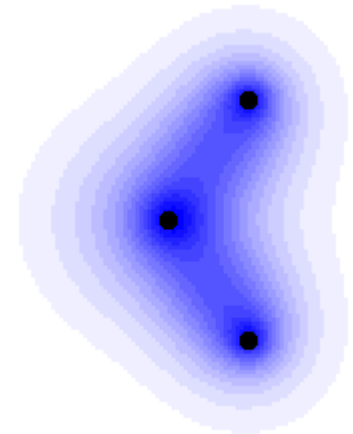
$$u_{\text{Coulomb}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

- polarizovatelnost:

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$$

- vazebné síly: vibrace/pevné vazby, úhly, torze

$$u_{\text{bond}} = K(r - r_0)^2$$



Silová pole

- united-atom/implicit hydrogen (methyl, methylen = 1 centrum)
- full-atom (explicit hydrogens)
- nevazebné síly
 - Lennard-Jones, lepší je Buckingham (exp-6):

$$u_{\text{LJ}}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad u_{\text{exp-6}}(r) = \epsilon \left[\exp(-Ar) - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

- elektrostatické síly:

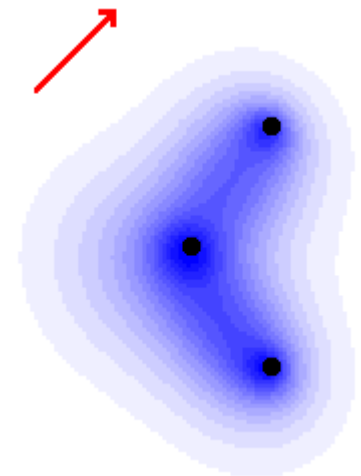
$$u_{\text{Coulomb}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

- polarizovatelnost:

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$$

- vazebné síly: vibrace/pevné vazby, úhly, torze

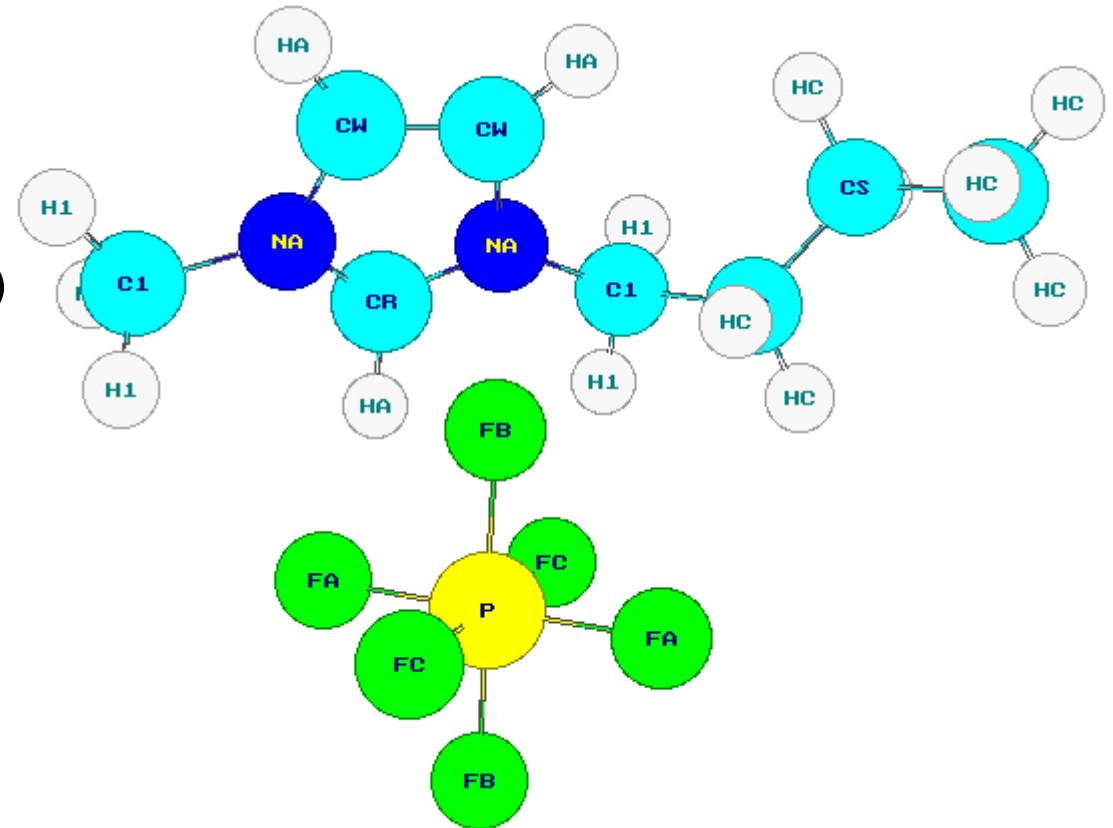
$$u_{\text{bond}} = K(r - r_0)^2$$



Výroba silových polí

Nastavujeme na:

- energii a geometrii (z QM, spektroskopie)
- parc. náboje z QM
- vibrace
- experimentální hustotu (σ)
- (výparnou entalpii – zde nejde)
-

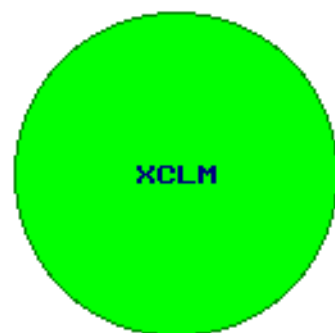


Proč RTIL jsou kapalné

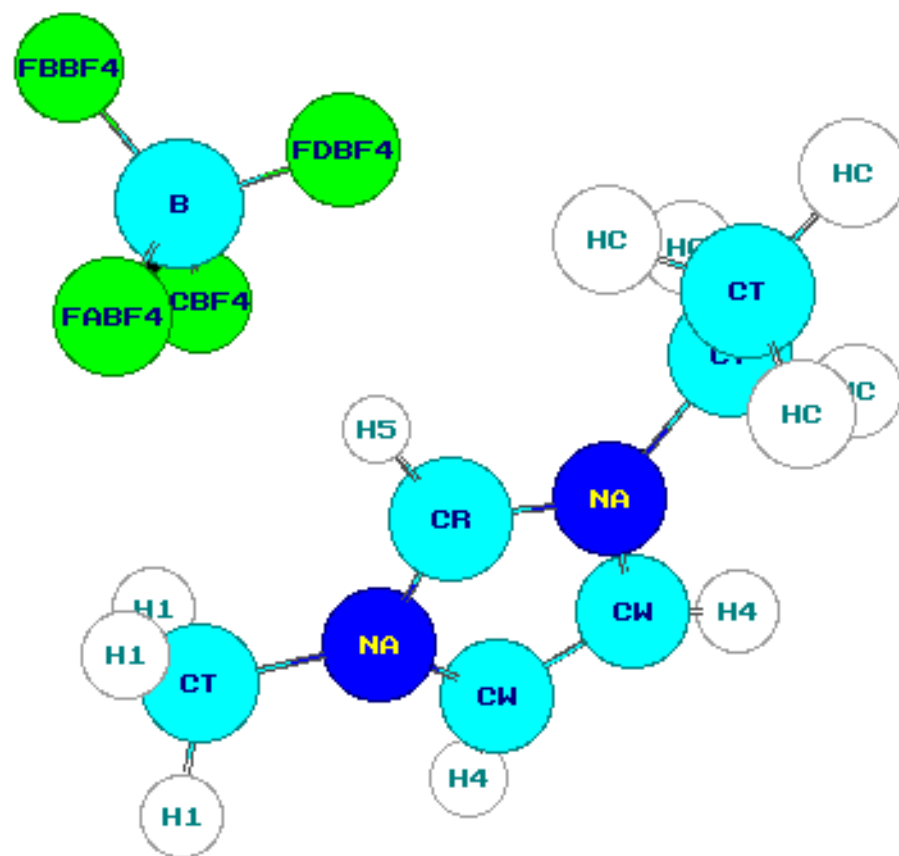
Molekuly jsou v porovnání s např. NaCl:

- dál od sebe \Rightarrow menší energie \Rightarrow nižší teplota tání (energetický faktor)
- neskladné (entropický faktor)
- dipolárnější, „měkčí“ – snáze se navzájem solvatuji; mikroagregace

$U = -127.401618$



$U = -45.657564$



Molekulární simulace

● molekulární dynamika

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{1}{m_i} \vec{f}_i = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}$$

Verlet:

$$\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + h^2 \ddot{\vec{r}}_i$$

● Monte Carlo

$$r_i^{\text{zkus}} = r_i + \Delta r \text{ náhodně}$$

r_i^{zkus} přijmeme s pravděpodobností

$$\exp\left(-\frac{U^{\text{zkus}} - U}{kT}\right)$$



[J. Picálek, JK: J. Molec. Liquids 134, 29–33 (2007)]

Jak na vodivost?

- zapneme pole a pseudoměříme proud
- z jedné simulace bez pole (Einstein/Green/Kubo)

$$\kappa = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \frac{1}{kTV} \left\langle \left\{ \sum_i q_i [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] \right\}^2 \right\rangle$$

Výsledek: vodivost je cca o cca 30–50 % menší, než kdybychom sečetli jednotlivé ionty jako nezávislé

Příklad 2: povrchové napětí roztoků RTIL

str. 15
LŠ09

[J. Picálek, B. Minofar, JK, P. Jungwirth, PCCP 10, 5765–5775 (2008)]

Experiment [Bowers et al., *Langmuir* 20, 2191 (2004)]:

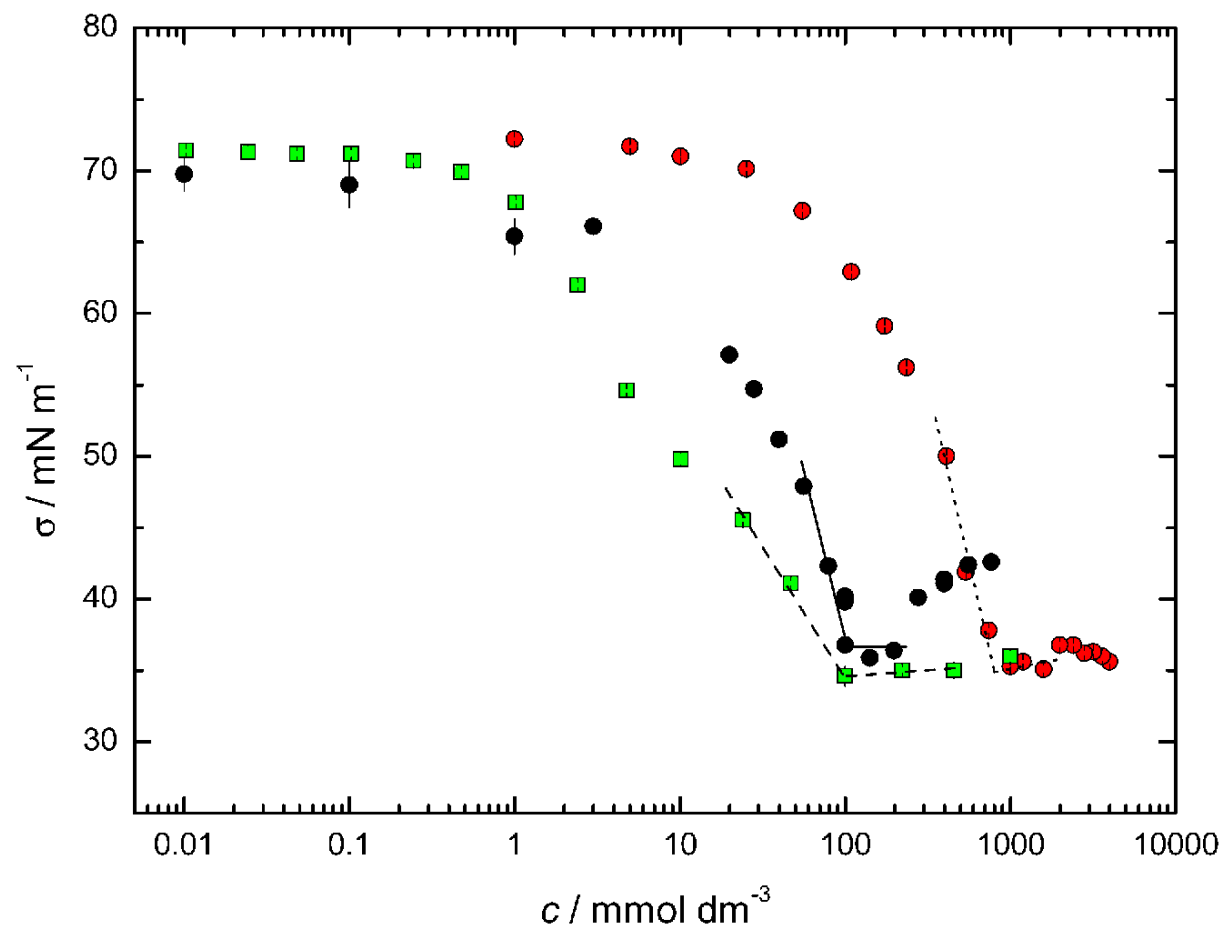


Figure 2. Surface tension σ versus IL concentration c isotherms measured at 298 K for aqueous solutions of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ (\bullet), $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Cl}]$ (\bullet), and $[\text{C}_8\text{mim}][\text{I}]$ (\blacksquare). The lines are included to indicate the break points associated with the cac.

Experiment [Sung et al., *Chem. Phys. Lett.* **406**, 495 (2005)]:

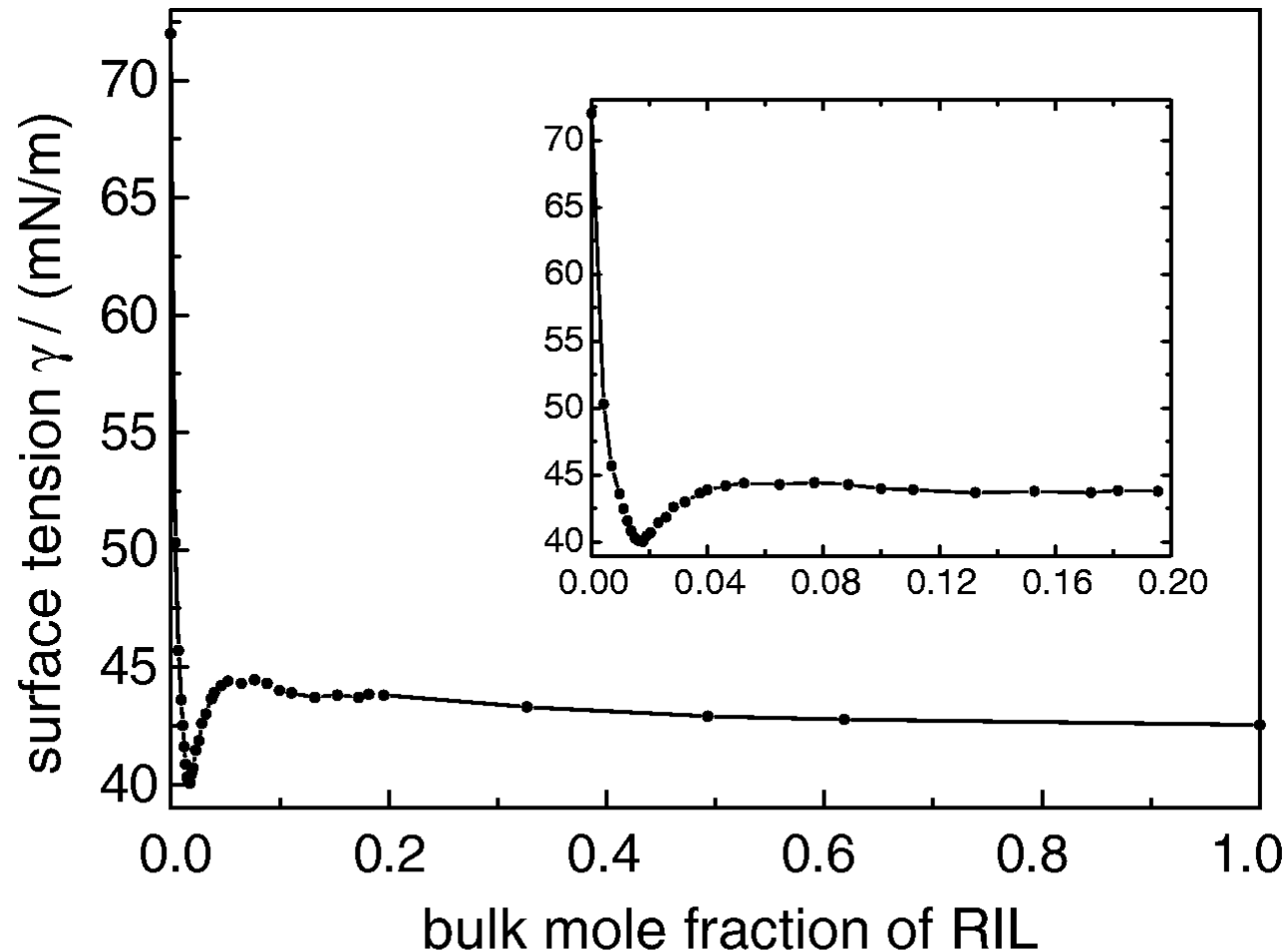
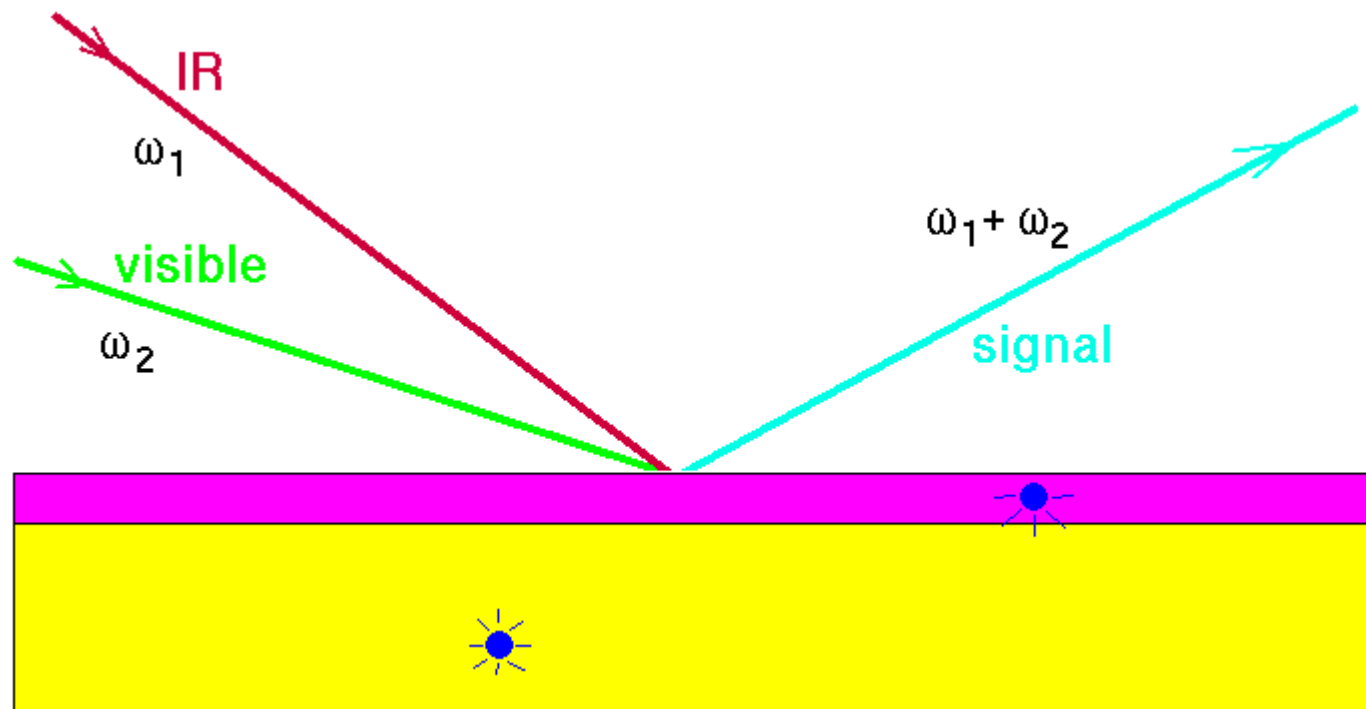
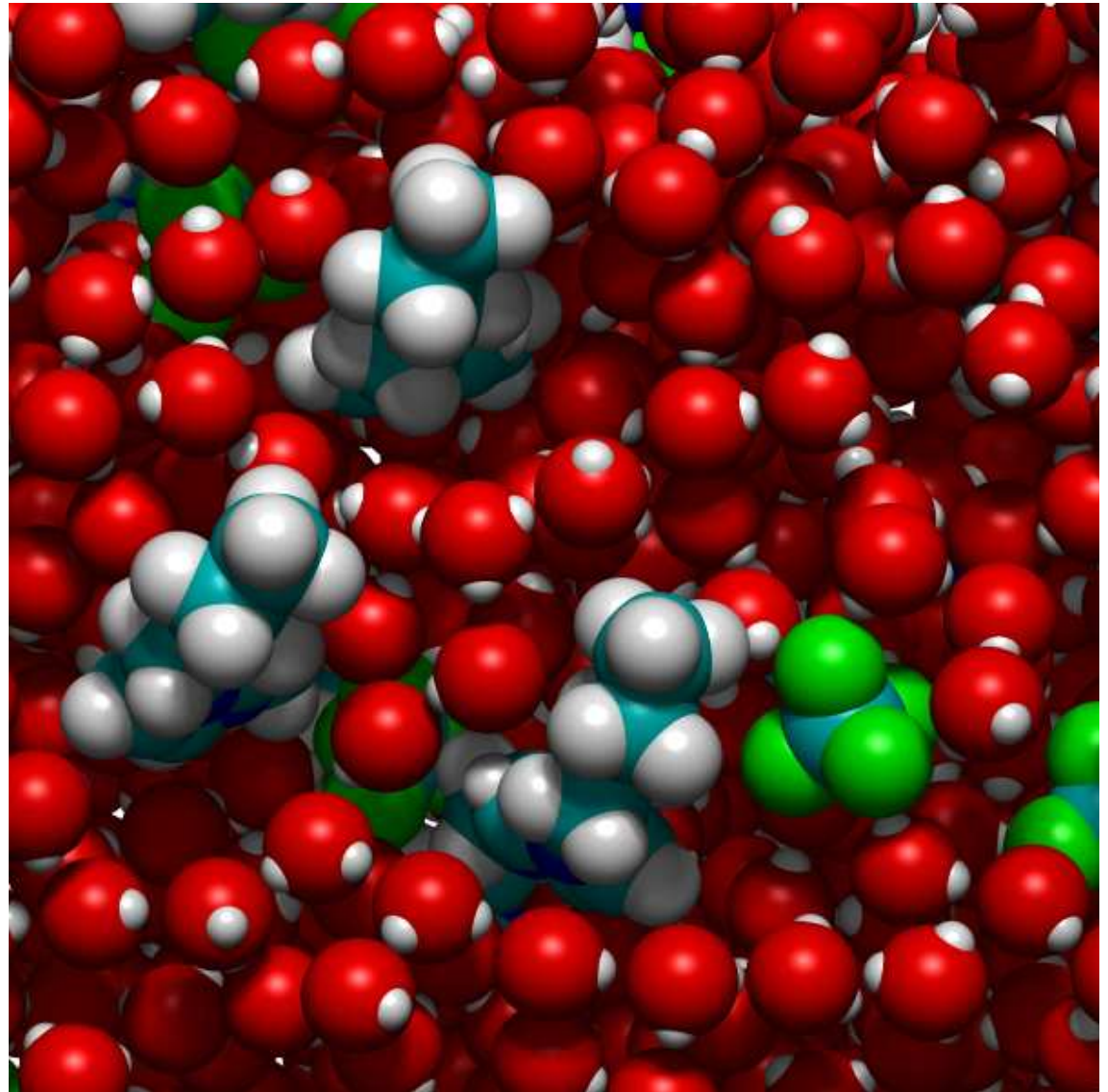
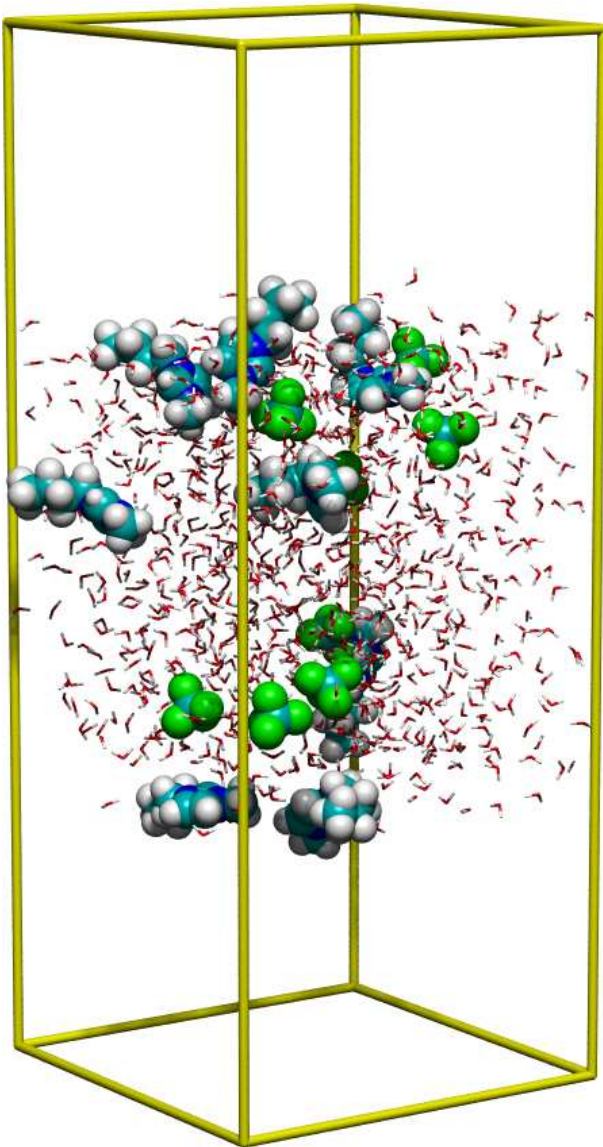


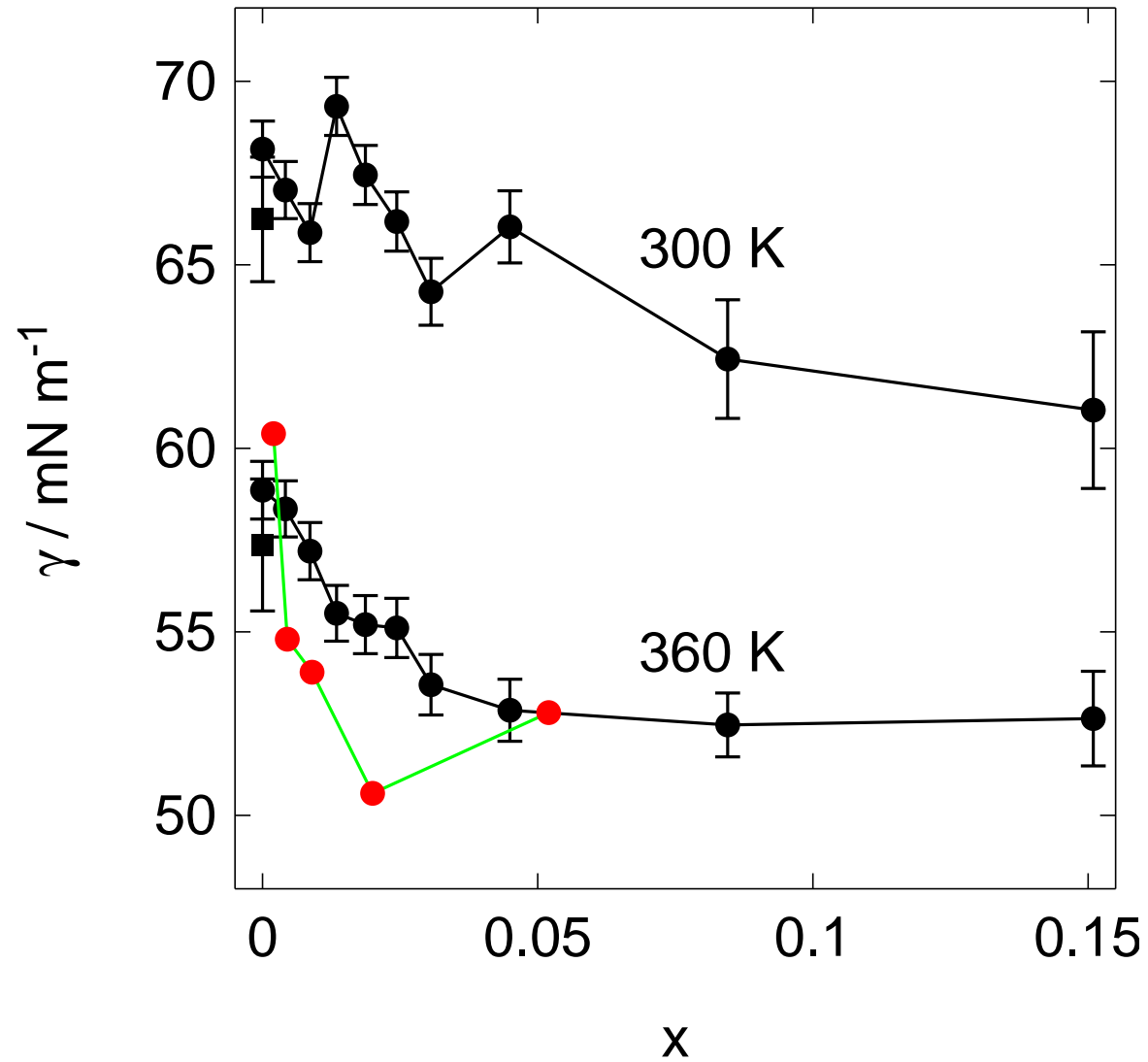
Fig. 2. Surface tension of [BMIM]BF₄ + water mixture vs. bulk mole fraction of [BMIM]BF₄. The inset shows the same data at lower concentrations in more detail.

- [Bowers et al.]: klesá do $x = 0.015$, pak konstantní interpretace (small-angle neutron scattering, SANS): zlom = kritická agregační koncentrace
- [Sung et al.]: klesá do 0.016, pak roste interpretace (sum-frequency generation spectroscopy, SFG): na povrchu se při 0.016 objevují i anionty \Rightarrow velké síly



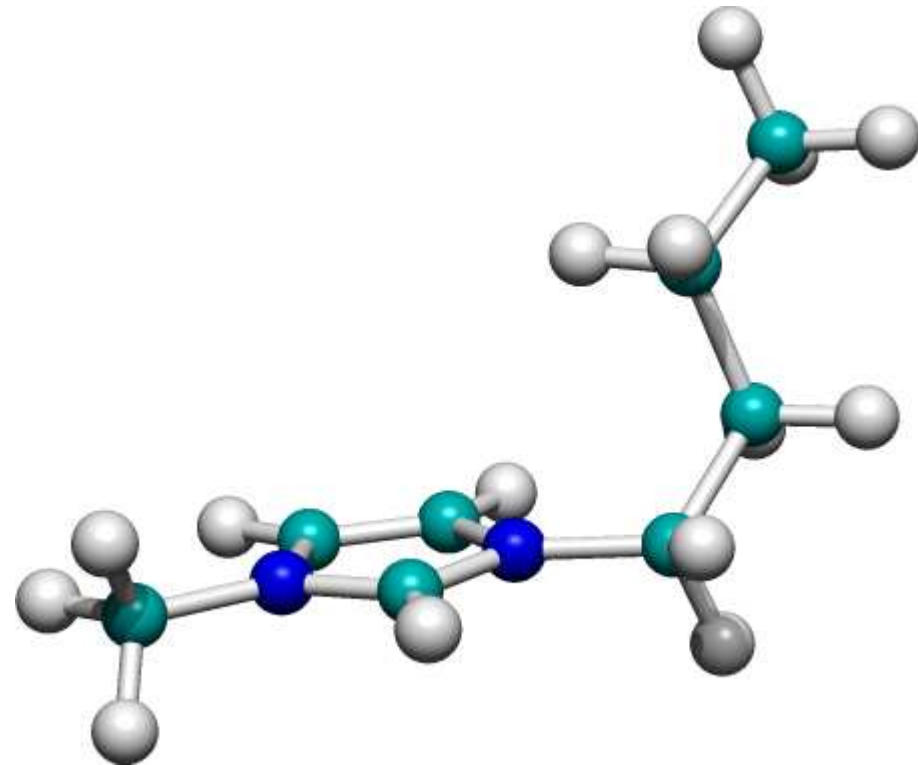
Simulace povrchových jevů





● = nepolarizovatelné pole, ● = polarizovatelné pole

- butyly trčí ven
- kruhy || povrch



- malé koncentrace:
kation=surfaktant
aniontů je na povrchu méně – kompenzovány orientací vody
- vyšší koncentrace:
voda nestačí kompenzovat
anionty u povrchu = velké síly

[mplayer -fs -zoom -vo x11 macsimus.avi]

str. 21

LŠ09

MACSIMUS

MACromolecule SIMUlation Software

<http://www.vscht.cz/fch/software/macsimus>

