

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی حلال‌های اوتکتیک عمیق سبز بر پایه کولین و مشتق‌های آن با اوره

فاطمه فتاحی^۱، محمدحسین کوثری^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری، شیمی، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، f.fattahi@iasbs.ac.ir
^{۲*} دانشیار، شیمی، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، mhkowsari@iasbs.ac.ir

واژگان کلیدی: حلال‌های اوتکتیک عمیق، پیوند هیدروژنی، کولین کلرید، دینامیک مولکولی

۱- مقدمه

حلال‌های اوتکتیک عمیق یا حلال‌های فرا زودگذار نسل جدیدی از حلال‌ها هستند که از یک گونه‌ی دهنده‌ی پیوند هیدروژنی (HBD) و یک پذیرنده پیوند هیدروژنی (HBA) در نسبت‌های مشخص تهیه می‌شوند. متداول‌ترین حلال‌های اوتکتیک عمیق از مخلوط نمک‌های آمونیومی نوع چهارم نظیر کولین کلرید با موادی با قابلیت دهنده‌گی پیوند هیدروژنی مانند اوره ایجاد می‌شوند. از خواص این حلال‌های سبز می‌توان به نقطه ذوب کم و فشار بخار ناچیز، سادگی تهیه و قیمت مناسب، کارایی مطلوب در فرآیندهای جذب و جداسازی گاز و همچنین قابلیت تنظیم‌پذیری خواص در اثر تغییر در ساختار و نسبت گونه‌ها اشاره کرد. بررسی‌های اخیر نشان می‌دهد که حلال‌های اوتکتیک عمیق بر پایه کولین کلرید از کارآمدترین سامانه‌های سبز برای جذب گازها هستند (Kazarina, ۲۰۲۱). در این حلال‌ها شبکه پیچیده‌ای از پیوندهای هیدروژنی قوی بین کاتیون کولین و مولکول اوره با آنیون کلرید ایجاد می‌شود. تمایل برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی با کلرید و شکل‌گیری صورت‌بندی با کمترین انرژی، نوعی نظم ساختاری موضعی را نتیجه می‌دهد. بسته به نوع و نسبت گونه‌های سازنده‌ی حلال-های اوتکتیک عمیق مختلف، میزان فضای آزاد بین گونه‌ها نیز متفاوت بوده که در نهایت منجر به رفتار و کارایی متفاوت این حلال‌ها می‌شود. در این کار تحقیقاتی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، به بررسی خواص دینامیکی، میزان حجم آزاد سامانه و رفتار حلال‌های اوتکتیک عمیق بر پایه کولین کلرید و مشتق‌های آن با اوره پرداخته شده است.

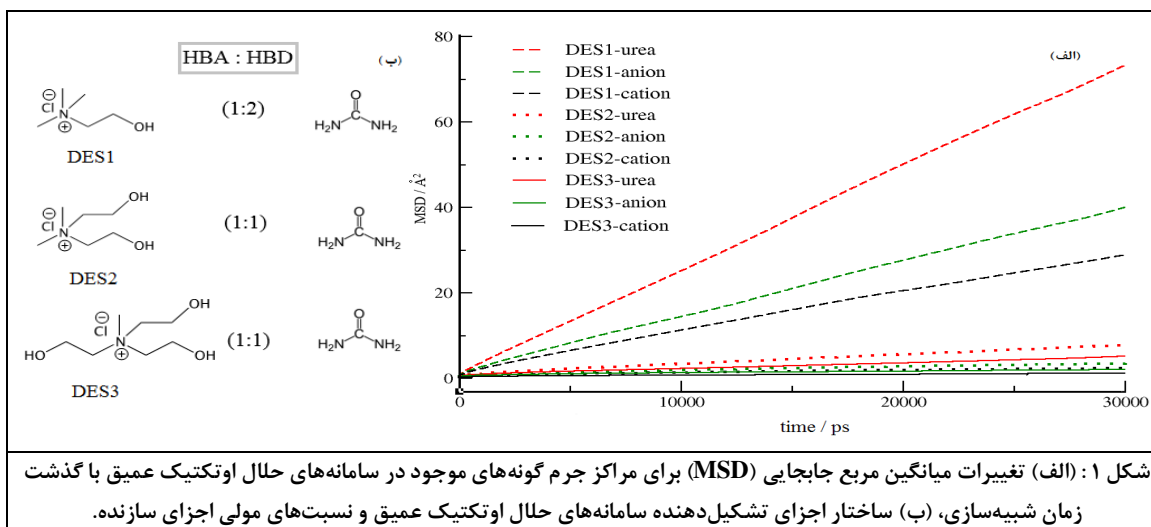
۲- روش

شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی برای سه سامانه‌ی حلال اوتکتیک عمیق با کاتیون‌ها و نسبت‌های مولی متفاوت نمک به اوره مشخص شده در قسمت (ب) شکل ۱ انجام شده است. سامانه‌های شبیه‌سازی شامل کاتیون‌های تری‌متیل- (۲- هیدروکسی‌اتیل) آمونیوم، دی‌متیل-دی- (۲- هیدروکسی‌اتیل) آمونیوم و متیل-تری- (۲- هیدروکسی‌اتیل) آمونیوم و آنیون کلرید همراه با اوره در جعبه‌های مکعبی به ترتیب به طول ۵۶، ۴۶ و ۵۶ آنگستروم طراحی شده است. هر سامانه شامل ۲۵۶ مولکول از گونه‌های کاتیون، آنیون و نسبت مولی (۱:۱) یا (۱:۲) مشخص شده از مولکول اوره در شکل ۱ است که با استفاده از بسته نرم‌افزاری LAMMPS نسخه ۲۰۲۱ (Thompson, ۲۰۲۲) در مجموعه آماری NVE شبیه‌سازی شده است. ساختارهای بهینه‌شده‌ای از هر یک از گونه‌های موجود در سامانه با نرم افزار پکمول در جهات مختلف فضا تکرار شد. پارامترهای پتانسیل از میدان نیروی بر پایه امبر گزارش شده توسط لوپز-پادوا و همکاران (CL&P) استخراج شده است. در تمام شبیه‌سازی‌ها از الگوریتم جهش قورباغه‌ای استفاده و طول گام زمانی یک فمتو ثانیه انتخاب شد. شعاع قطع پتانسیل جفتی ۱۲ آنگستروم در نظر گرفته شد و برای تعیین برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک کولنی از روش جمع اوالد استفاده شد. پس از مراحل به تعادل

رسانی، اجراهای اصلی به مدت ۴۰ نانوثانیه در دمای ۳۵۳/۱۵ کلوین و فشار ۱ اتمسفر برای محاسبه خواص ساختاری و خواص دینامیکی قرار داده شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

حلال‌های اوتکتیک عمیق دارای گرانشی به نسبت بالایی هستند و وجود شبکه پیوند هیدروژنی پیوسته در این حلال‌ها منجر به کاهش تحرک گونه‌ها درون سامانه می‌شود. در قسمت (الف) شکل ۱، نمودار تابع میانگین مربع جابجایی (MSD) برای مراکز جرم گونه‌های موجود در سه سامانه حلال اوتکتیک عمیق مورد مطالعه نسبت به زمان ترسیم شده است. شیب تابع برای هر گونه با ضریب خودنفوذی آن در سامانه متناسب است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با جایگزینی گروه‌های ۲- هیدروکسی‌اتیل به جای متیل (افزایش تعداد زنجیرهای $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) در ساختار کاتیون مشتق کولین این سامانه‌ها، شیب نمودار میانگین مربع جابجایی مربوط به گونه‌های تشکیل‌دهنده حلال کاهش می‌یابد که می‌تواند با توجه به تعداد گروه‌های ۲-هیدروکسی‌اتیل و در نتیجه تقویت برهم‌کنش‌های بین مولکولی و شبکه پیوند هیدروژنی قوی‌تر بین گونه‌ها توضیح داده شود. در این سامانه‌ها بیشترین دینامیک مربوط به مولکول اوره است که با توجه به ماهیت مولکولی آن نسبت به کاتیون و آنیون مورد انتظار است. آنیون کوچک کلرید، چگالی بار سطحی زیادی دارد و مطالعات ساختاری و پیوند هیدروژنی در این سامانه‌ها، همبستگی ساختاری زیاد و تشکیل پیوند هیدروژنی بسیار قوی بین آنیون کلرید و گروه‌های هیدروکسیل کاتیون را نشان می‌دهد و حرکت انتقالی کمتری نسبت به اوره دارد. در تمامی سامانه‌ها، دینامیک و خودنفوذی کاتیون نسبت به دو گونه دیگر پایین‌تر بوده است که می‌تواند ناشی از حجم و جرم مولی بیشتر کاتیون و حضور گروه‌های هیدروکسیل باشد.



در ادامه این فعالیت پژوهشی به بررسی خواص جذب فیزیکی گازهای اسیدی کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید در این حلال‌ها پرداخته خواهد شد. نتایج اولیه شبیه‌سازی نشان می‌دهد که در توافق با گزارش‌های تجربی، با افزایش تعداد گروه‌های ۲-هیدروکسی‌اتیل، جذب فیزیکی گازهای اسیدی در این سامانه‌ها افزایش می‌یابد. بررسی جزئیات ساختاری، دینامیکی و ترمودینامیکی سامانه‌های مخلوط حلال با گاز مورد نظر است.

منابع و مراجع

- [1] Kazarina, O. V., Agieienko, V. N. (2021). Deep eutectic solvents composed of urea and new salts of a choline family for efficient ammonia absorption. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 67, 138-150.
- [2] Thompson, A. P., et al. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271, 108171.