

مطالعه‌ی توانایی میدان‌های نیروی مبتنی بر OPLS در محاسبه‌ی خواص ساختاری مایعات یونی دوکاتیونی

زهرا استادشریف معمار^۱، مجید موسوی^{۲*}

۱- محقق پسادکتری، شیمی فیزیک، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، zahra.ostadsharif@sci.ui.ac.ir
۲ و * - نویسنده مسئول: دانشیار شیمی، شیمی فیزیک، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، m.mousavi@sci.ui.ac.ir

واژگان کلیدی: میدان نیرو، مایعات یونی دوکاتیونی، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از اساس

۱- مقدمه

درک درست خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی، به توصیف دقیق برهم‌کنش‌های مختلف کاتیون-آنیون وابسته است. بنابراین، مطالعات محاسباتی مختلفی از جمله مکانیک کوانتومی، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از اساس (AIMD) و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مبتنی بر میدان‌های نیرو (FFMD) برای محاسبه خواص میکروسکوپی و ماکروسکوپی مایعات یونی دوکاتیونی انجام شده‌است. شبیه‌سازی AIMD روشی بسیار دقیق برای توصیف ساختار میکروسکوپی و برهم‌کنش‌های بین مولکولی مایعات یونی است که در آن ساختار الکترونی در هر مرحله‌ی زمانی از شبیه‌سازی محاسبه می‌شود. اما این روش هزینه‌ی محاسباتی زیادی دارد و به شبیه‌سازی سیستم‌های کوچک در مقیاس زمانی چندپیکوثانیه محدود می‌شود (روس، ۲۰۲۱). بنابراین، برای شبیه‌سازی سیستم‌های بزرگ‌تر با زمان‌های شبیه‌سازی طولانی، استفاده از شبیه‌سازی FFMD که به منابع محاسباتی کمتری نیاز دارد، سودمند است (کمپتر، ۲۰۱۰). در پژوهش حاضر، به این سوال پاسخ داده خواهد شد: آیا پارامترهای میدان‌های نیروی مبتنی بر OPLS توانایی خوبی برای بازتولید برهم‌کنش‌های کاتیون-آنیون مشابه با نتایج شبیه‌سازی AIMD دارند؟

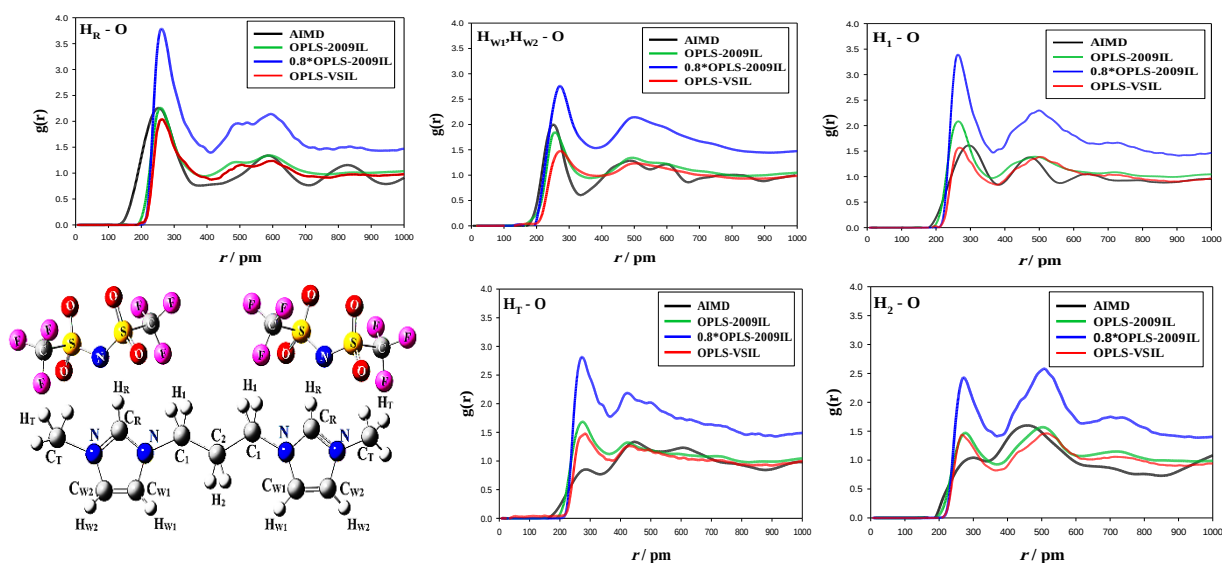
۲- روش‌های محاسباتی

ابتدا شبیه‌سازی FFMD ترکیب مورد مطالعه یعنی $[C_3(mim)_2][NTf_2]_2$ با استفاده از نرم‌افزار گرومکس با سه میدان نیروی OPLS-2009IL، OPLS-2009IL و 0.8*OPLS-2009IL به مدت ۴۰ نانوثانیه شبیه‌سازی شد. در ادامه، شبیه‌سازی‌های AIMD با استفاده از نرم‌افزار CP2K، بر اساس رویکرد Born-Oppenheimer و ماژول QUICK-STEP به مدت ۳۶ پیکوثانیه انجام شد. برای همه‌ی اتم‌های از مجموعه پایه‌ی (MOLOPT-DZVP-SR-GTH) با شبه‌پتانسیل (GTH) استفاده شد. در میدان نیروی OPLS-2009IL از بارهای اولیه استفاده شده، بنابراین، بار کل سیستم $\pm 2/0 e$ است، درحالی‌که در هر دو میدان نیروی 0.8*OPLS-2009IL و OPLS-VSIL، بار سیستم ۲۰٪ کاهش یافته‌است و بار کل $\pm 1/6 e$ است. علاوه‌براین، میدان نیروی OPLS-VSIL دارای یک سایت مجازی است و منجر به اعمال بار منفی به داخل حلقه‌ی ایمیدازولیوم می‌شود.

۳- نتایج و بحث

توابع توزیع شعاعی بین هیدروژن‌های مختلف کاتیون و اتم‌های اکسیژن آنیون در شکل ۱ نشان داده شده‌است. توابع توزیع شعاعی شبیه‌سازی AIMD نشان می‌دهد که احتمال برهم‌کنش بین اتم O آنیون با هیدروژن‌های حلقه‌ی ایمیدازولیوم بیشتر

از برهم‌کنش آن با هیدروژن‌های زنجیره است. زیرا در مقایسه با اتم‌های هیدروژن آلیفاتیک، اولین پیک آنها تیزتر است و در فواصل کوتاه‌تری رخ می‌دهد. علاوه بر این، می‌توان مشاهده کرد که شدت برهم‌کنش اتم‌های اکسیژن آنیون با اتم H_R کاتیون بیشتر از برهم‌کنش آن با اتم‌های H_{W1}, H_{W2} می‌باشد و قوی‌ترین پیوند هیدروژنی را تشکیل می‌دهد. این مشاهدات را می‌توان به بار جزئی بیشتر اتم H_R ناشی از مجاورت آن به هر دو اتم نیتروژن نسبت داد. همانطور که در این شکل نشان داده شده است، میدان نیروی OPLS-2009IL با بار کل $\pm 2/0$ e و میدان نیروی OPLS-VSIL با بار کل $\pm 1/6$ e در مقایسه با میدان نیروی 0.8*OPLS-2009IL. با بار کل $\pm 1/6$ e از نظر موقعیت و خصوصاً شدت پیک‌ها تطابق خوبی با نتایج شبیه‌سازی AIMD دارند. به عبارت دیگر، شدت برهم‌کنش بین اتم‌های اکسیژن آنیون با هیدروژن‌های مختلف کاتیون در میدان نیروی 0.8*OPLS-2009IL بیشتر بوده و موقعیت پیک‌ها نیز با پیک‌های شبیه‌سازی AIMD متفاوت است. هم‌چنین می‌توان مشاهده کرد که شدت پیوندهای هیدروژنی در دو میدان نیروی OPLS-2009IL و OPLS-VSIL مشابه هستند و نزدیک به شدت برهم‌کنش‌ها در شبیه‌سازی AIMD می‌باشند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که بار کل مایع‌یونی دوکاتیونی مورد مطالعه و نحوه توزیع بارهای جزئی روی هر اتم در بازتولید دقیق برهم‌کنش‌های مختلف بسیار مهم است. در واقع، دو میدان نیروی OPLS-2009IL و OPLS-VSIL در مقایسه با میدان نیروی 0.8*OPLS-2009IL برای بازتولید توابع توزیع شعاعی مختلف حاصل از شبیه‌سازی AIMD موفق‌تر هستند.



شکل ۱: مقایسه‌ی توابع توزیع شعاعی حاصل از شبیه‌سازی AIMD و میدان‌های نیروی مختلف مبتنی بر OPLS برای برهم‌کنش بین هیدروژن‌های مختلف کاتیون با اتم اکسیژن آنیون در ۳۳۳/۱۵ K و ۱ atm.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، توانایی میدان‌های نیروی OPLS-2009IL، 0.8*OPLS-2009IL و OPLS-VSIL برای بازتولید برهم‌کنش‌های مختلف در مایعات یونی دوکاتیونی $[C_3(mim)_2][NTF_2]_2$ با مقایسه‌ی نتایج آن‌ها با نتایج شبیه‌سازی AIMD مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد بر خلاف میدان نیروی 0.8*OPLS-2009IL، توابع توزیع شعاعی حاصل از هر دو میدان نیروی OPLS-2009IL با بار کل $\pm 2/0$ e و OPLS-VSIL با بار کل $\pm 1/6$ e دارای یک سایت مجازی در داخل حلقه‌ی ایمیدازولیوم، از نظر موقعیت و شدت پیک‌ها تطابق خوبی با نتایج شبیه‌سازی AIMD دارند.

منابع و مراجع

- [1] Roos, E., & Brehm, M. (2021). A force field for bio-polymers in ionic liquids (BILFF)-part 1:[EMIm][OAc]/water mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(2), 1242-1253.
- [2] Kempter, V., & Kirchner, B. (2010). The role of hydrogen atoms in interactions involving imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 972(1-3), 22-34.